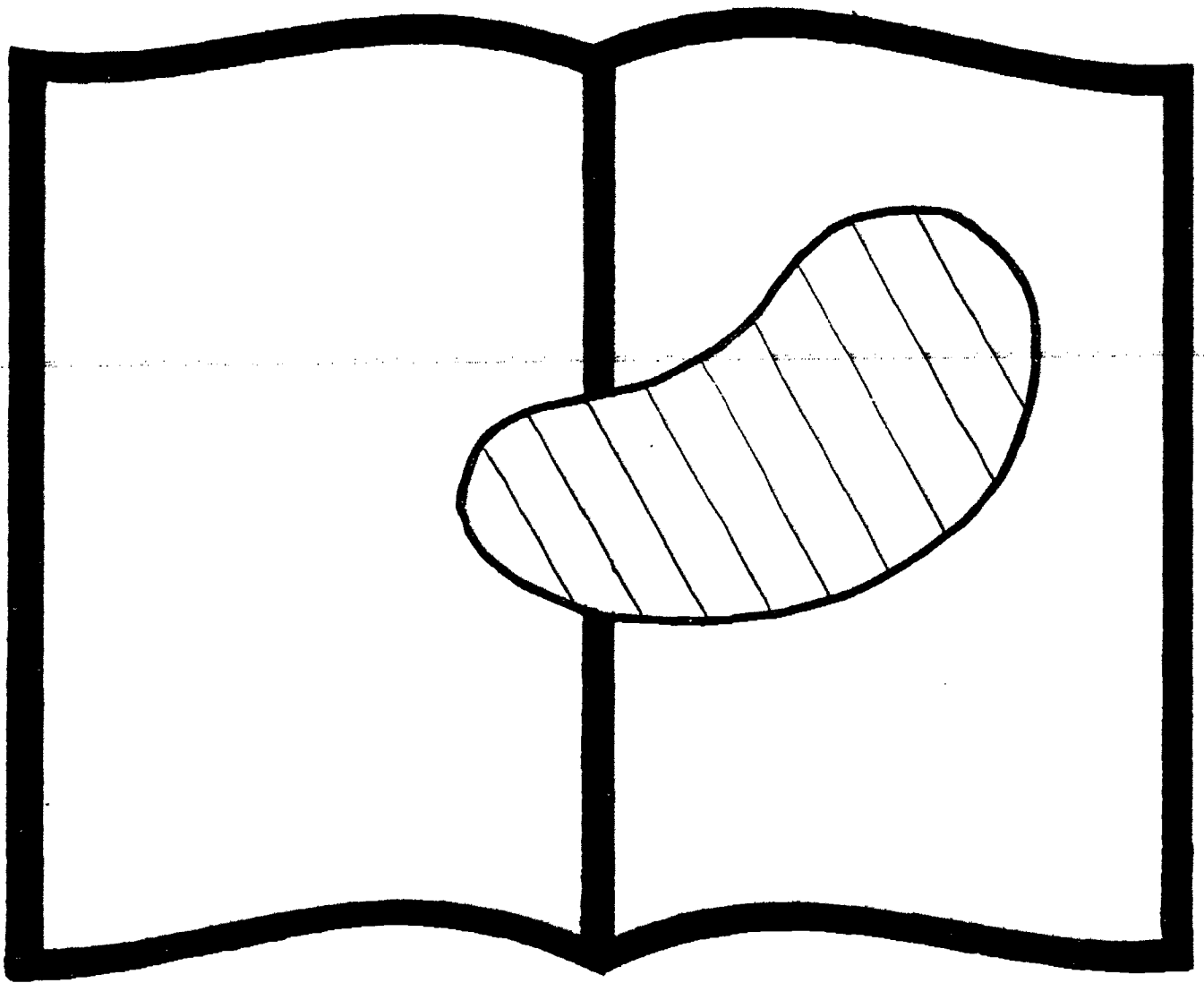


***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 3

1895



CPm 9

BERICHTE
 DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.



REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

· ACHTUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

28/3

BAND III.

Protokoll der Sitzung vom 14. October	Seite 2333.
» » » » 28. »	» 2603.
» » » » 11. November	» 2765.
» » » » 25. »	» 2939.
» » » » 9. December	» 3061.

LAKE FOREST
 UNIVERSITY LIBRARY
 BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1895.

22327



Sitzung vom 14. October 1895.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende giebt der Versammlung Kunde von dem schmerzlichen Verluste, welchen die Gesellschaft durch den am 10. August zu Wasserburg am Bodensee erfolgten Tod ihres auswärtigen Vicepräsidenten

FELIX HOPPE-SEYLER

erlitten hat. Gemeinsam mit den Chemikern beklagen Biologen und Aerzte das unerwartete Ende des zwar betagten aber noch rüstigen Mannes, welcher als Lehrer und Forscher seit vielen Jahren an der Spitze der physiologischen Chemie in Deutschland gestanden hat und welcher unermüdlich bis in die letzte Zeit als Vorkämpfer seiner Wissenschaft thätig geblieben ist.

Geboren am 26. December 1825 zu Freiburg i. Th. als Sohn des Superintendenten Hoppe und früh verwaist, fand er im Hause seines Schwagers Dr. Seyler in Annaburg liebevolle Aufnahme. Nachdem er von diesem adoptirt worden war, nahm er 1864 den Namen Hoppe-Seyler an. Die Schulbildung erhielt er auf dem Gymnasium des Halleschen Waisenhauses, von welchem er im Jahre 1846 mit dem Zeugnis der Reife entlassen wurde. Als Studirender der Medicin blieb er noch 2 Semester in Halle und ging dann nach Leipzig, wo er durch eifrige Beschäftigung mit der Anatomie, Physiologie und Chemie bei den Brüdern Weber, bei Erdmann und Lehmann den Grund für seine spätere, so umfassende biologische Bildung legte. Die beiden letzten Studiensemester verbrachte er zu Berlin, promovirte hier 1850 mit der seinem Lehrer E. H. Weber zugeeigneten Arbeit »De cartilagine structure et chondrino nonnulla« und ging dann zu seiner weiteren praktischen Ausbildung als ausserordentlicher Hörer nach Prag und Wien. Nachdem er im Jahre 1852 in Berlin die ärztliche Approbationsprüfung bestanden hatte, liess er sich hier als praktischer Arzt nieder. Aber diese Thätigkeit konnte den von wissenschaftlichem Forschungsdrang

erfüllten jungen Mann allein nicht befriedigen. Trotz der Verpflichtungen, welche ihm seine Stellung als Armenarzt auferlegte, trieb er aufs eifrigste chemische und physiologische Studien und beteiligte sich lebhaft an den Verhandlungen der medicinischen Gesellschaft. Aus dieser Zeit stammt auch seine einzige physikalisch-diagnostische Untersuchung über die sogenannten consonirenden auscultatorischen Erscheinungen, insbesondere die Bronchophonie. Seiner Neigung zur akademischen Laufbahn folgend gab er schon 1854 die ärztliche Praxis gänzlich auf und ging als Prosector an die Anatomie zu Greifswald. Von dort kehrte er jedoch bald nach Berlin zurück, um an dem von Virchow neu erbauten pathologischen Institut die Leitung des chemischen Laboratoriums zu übernehmen. In diesem Wirkungskreise, welcher ganz seinen Interessen und Fähigkeiten entsprach, entfaltete der junge Docent eine umfassende und erfolgreiche Lehrthätigkeit, welche ihm die dankbare Zuneigung vieler in späterer Zeit zu hervorragender Stellung gelangten Mediciner, wie v. Recklinghausen, Lücke, Gusserow, Botkin u. A. eintrug. Hier entstand auch sein erstes grösseres Werk, das »Handbuch der physiologischen und pathologischen Analyse«. Diese ebenso vollständige, wie kritisch gesichtete Zusammenfassung aller brauchbaren Methoden der physiologisch-chemischen Analyse hat nicht weniger als sechs Auflagen erlebt, ist in viele fremde Sprachen übersetzt worden und hat für die medicinische Chemie denselben Nutzen gestiftet, wie die Handbücher von Rose und Fresenius für die Mineralanalyse. 1860 wurde Hoppe zum ausserordentlichen Professor ernannt, und ein Jahr später folgte er einem Rufe nach Tübingen, wo ihm das sogenannte Schlosslaboratorium für medicinische Chemie zur Verfügung gestellt wurde. Die reichen Früchte seiner zehnjährigen Thätigkeit an der schwäbischen Hochschule sind zumeist in den »Tübinger medicinischen Untersuchungen 1867—1871« niedergelegt.

Als im Jahre 1872 die Deutsche Universität zu Strassburg wieder in's Leben gerufen und in der medicinischen Facultät ein besonderer Lehrstuhl für physiologische Chemie geschaffen wurde, zögerte man nicht, Hoppe-Seyler der auserlesenen Schar bewährter, aber noch thatkräftiger Docenten zuzugesellen, welche in kurzer Frist die junge Hochschule zu einer vornehmen Stätte wissenschaftlicher Forschung machten. Bis zu seinem Ende hat er hier als Vertreter der physiologischen Chemie und zuletzt auch der Hygiene eine überaus glückliche Lehrthätigkeit ausgeübt. Sein Laboratorium, welches anfangs in der alten »École de Médecine« untergebracht war, aber 1883 ein neues stattliches Haus erhielt, war der Sammelplatz für zahlreiche talentvolle junge Männer des In- und Auslandes und hat für die Thierchemie mehr experimentelle Beiträge geliefert,

als irgend ein anderes Institut im gleichen Zeitraum. Hier haben hervorragende Vertreter der physiologischen Chemie, wie E. Baumann, A. Kossel, v. Mering, Sundwik, Thierfelder, v. Udránszky ihre wissenschaftliche Laufbahn begonnen.

Hoppe-Seyler war eine vielseitig angelegte Natur. Seine Arbeiten, von welchen hier nur flüchtig die ausgedehnten Versuche über den Blutfarbstoff und seine Derivate, über Gährung und Fäulnis, über Oxydationsprocesse im Thierkörper und activen Sauerstoff, über die Analyse der Milch und des Harns, über die Chemie des Protoplasmas, und über das Chlorophyll erwähnt werden können, berühren alle Zweige der Thierchemie und greifen manchmal auch in die Pflanzenphysiologie über. Selbst mineralogische und geologische Fragen, wie die Entstehung des Dolomits, sind wiederholt Gegenstand seiner Studien gewesen. Diese scheinbare Zersplitterung hat aber der Gründlichkeit seiner Beobachtungen keinen Abbruch gethan, sie war vielmehr das Product einer umfassenden naturwissenschaftlichen Bildung und der Gewohnheit, in der beschränkten experimentellen Detailarbeit nicht den Blick für den causalen Zusammenhang zwischen allen Lebenserscheinungen und den Vorgängen der anorganischen Natur zu verlieren. Die Summe seiner reichen Erfahrungen hat Hoppe in dem grossen »Handbuch der physiologischen Chemie« (1877—81) niedergelegt, welches eine erstaunliche Vertrautheit mit allen Zweigen der Biologie bekundet. Das Werk war trotz des erheblichen Umfangs und des keineswegs populären Gegenstandes im Buchhandel bald vergriffen, ist aber zum lebhaften Bedauern der Fachgenossen in zweiter Auflage nicht mehr erschienen.

Nicht minder grosse Verdienste hat sich Hoppe-Seyler um die periodische Literatur seiner Disciplin erworben. Im Jahre 1877 gründete er die Zeitschrift für physiologische Chemie, um eine bessere Sammlung der auf diesem Gebiete ausgeführten Forschungen herbeizuführen. Wie sehr er damit einem lange gefühlten Bedürfniss gerecht geworden ist, beweist der reiche Inhalt des inzwischen auf 20 stattliche Bände angewachsenen Werkes.

Von der Ueberzeugung durchdrungen, dass die Vereinigung der physiologischen Wissenschaften auf die Dauer nicht festgehalten werden könne, ist Hoppe auch auf anderem Wege unermüdlich bestrebt gewesen, der physiologischen Chemie eine selbständige und materiell gesicherte Stellung zu verschaffen. Mit der ganzen Kraft seiner Persönlichkeit und seines wissenschaftlichen Ansehens forderte er für sie die Errichtung eigener Laboratorien an allen deutschen Universitäten und benutzte deshalb auch jede Gelegenheit, seinen ärztlichen Collegen die grosse Bedeutung chemischer Forschung für die Entwicklung der biologischen und praktisch medicinischen Disci-

plinen darzulegen. Dass seine Bemühungen nicht überall den rechten Boden gefunden haben, beweisen die Worte, mit welchen er bei Eröffnung des neuerbauten Strassburger Instituts den Rückgang der chemischen Interessen bei der jüngeren Generation der Aerzte und die ungenügende Förderung der physiologisch-chemischen Thätigkeit an den meisten Hochschulen öffentlich beklagte. Ja die Befürchtung, dass selbst seine eigenste Schöpfung, das Strassburger Laboratorium, unter dem Einflusse einer der Chemie ungünstigen Strömung in den medicinischen Fakultäten der ursprünglichen Bestimmung entzogen werden könnte, war die schwerste wissenschaftliche Sorge seines Alters. Ein solches Ereigniss müsste allerdings nicht allein bei allen einsichtigen Physiologen, sondern auch bei den meisten Mitgliedern unserer Gesellschaft, Aufsehen und Bedauern hervorrufen. Denn der organische Zweig unserer Wissenschaft ist der physiologischen Chemie zu eng verbunden, als dass eine Schädigung der letzteren uns gleichgültig lassen könnte. Wir haben vielmehr das Recht und die Pflicht, mit den zahlreichen Schülern und Freunden des Verstorbenen in dem Wunsche übereinzustimmen, dass die von Hoppe-Seyler mit so vieler Liebe gepflegte Wissenschaft im vollen Besitze der materiellen Hilfsmittel bleibe, welcher sie zur Lösung ihrer wahrhaft grossen Aufgaben nothwendig bedarf.

Nur wenige Wochen nach Hoppe-Seyler, so fährt der Vorsitzende fort, hat ein anderer, noch kühnerer Forscher auf dem Gebiete der Biologie, welchen seit Jahrzehnten alle gebildeten Völker als einen Wohlthäter der Menschheit preisen, seine glänzende, mit unerhörten praktischen Erfolgen geschmückte wissenschaftliche Laufbahn beschlossen.

Am 28. September ist

LOUIS PASTEUR

zu Villeneuve-l'Etang bei Paris nach längerem Leiden gestorben.

Welchen Eindruck die Trauerbotschaft bei dem grossen Publicum hervorgerufen hat, davon gaben die zahllosen begeisterten Nachrufe in der Tagespresse Zeugnis, und ebenso einmüthig sind jetzt die Zeitschriften der biologischen Wissenschaften bemüht, die Verdienste des grossen Forschers zu würdigen. Die Chemiker haben allen Grund, an dieser Huldigung theilzunehmen, denn sie werden niemals vergessen, dass Pasteur auch ihre Wissenschaft mit bahnbrechenden Beobachtungen und Ideen bereichert hat, und dass sein Genie an den exacten Methoden der Chemie die strenge Schulung erhielt, welche sich bei den späteren biologischen Studien so glänzend bewährte.

Pasteur ist am 27. December 1822 zu Dôle, Departement Jura, als Sohn eines unbemittelten Gerbers geboren. Sein äusserer Lebensgang war, wie bei der Mehrzahl der Gelehrten, einfach und ohne besondere Zwischenfälle. Was davon am meisten interessiren muss, ist die aussergewöhnliche Energie und zähe Ausdauer, mit welcher er aus sehr bescheidenen Verhältnissen den mühsamen Weg zu den höchsten Ehren in seinem Vaterlande fand. Die sorgfältig gesammelten Nachrichten aus seiner Jugendzeit, welche man einem Mitgliede seiner Familie verdankt¹⁾, lassen darauf schliessen, dass der Knabe weit davon entfernt war, seinen gelehrten Beruf zu ahnen; denn Fischfang und andere jugendliche Zerstreuungen haben ihn viel mehr als die Schularbeit gefesselt. Auffallend war nur die früh hervortretende Begabung für das Zeichnen, welche ihm bei den naiven Bewohnern seines Heimathortes den Ruf eines angehenden Malers verschaffte. Man wird kaum fehlgehen in der Annahme, dass der durch die jugendlichen Kunstübungen geschärfte Blick für die Körperformen den späteren krystallographischen und morphologischen Studien Pasteur's ganz wesentlich zu Gute gekommen ist. Vom 14. Lebensjahre an gab der Knabe alle zerstreuenden Liebhabereien auf, um sich nun mit der ihm eigenen Energie den Schularbeiten zu widmen und dann auch alsbald seine Mitschüler weit hinter sich zu lassen. Auf den Collèges zu Arbois und Beaunçon vorbereitet, wurde er 1843 nach glücklich bestandener Prüfung in die École Normale zu Paris aufgenommen. Hier fand er in den Vorlesungen von Balard und Dumas die beste Gelegenheit, sein Interesse für Chemie, mit welcher er sich schon auf dem Collège eifrig beschäftigt hatte, zu befriedigen. Seine Aufmerksamkeit wurde dabei am meisten durch die Theorien angezogen, welche die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften der Materie behandeln. Da unter den letzteren die Krystallform ihm besonders wichtig erschien, so beschäftigte er sich gegen Ende der Studienzeit eifrig mit Krystallographie und wiederholte zu seiner praktischen Uebung eine ausführliche Untersuchung von de la Provostaye über die Formen der Weinsäure, Traubensäure und ihrer Salze. Sein Scharfblick erkannte dabei rasch, dass dem ersten Beobachter eine interessante Erscheinung entgangen war: das Auftreten hemiëdrischer Flächen bei den Tartraten, welche bei den optisch inactiven Salzen der Traubensäure fehlten. Der Gedanke, dass eine Wechselbeziehung zwischen der hemiëdrischen Krystallform und dem längst bekannten optischen Verhalten der Weinsäure im Gegensatz zur inactiven Traubensäure bestehen müsse, war die unmittelbare Folge dieser Entdeckung, und es ist in hohem Grade bezeichnend

¹⁾ M. Pasteur, L'Histoire d'un savant par un Ignorant.

für die geistige Eigenart des erst 25-jährigen Forschers, wie er alsbald die Lösung des Räthels fand.

Eine Beobachtung von Mitscherlich aus dem Jahre 1844 zeigte ihm den Weg. Derselbe hatte die Natrium-Ammoniakdoppelsalze der Weinsäure und Traubensäure auf's Genaueste untersucht und in Bezug auf chemische Zusammensetzung, Krystallform, specifisches Gewicht u. s. w., ganz gleich gefunden. Nur der bekannte optische Unterschied war geblieben. Die Vermuthung, dass Mitscherlich ebenso, wie de la Provostaye die Hemiëdrie des Tartrats übersehen habe und dass diese auch hier den Unterschied von dem Racemat markiren werde, veranlasste Pasteur, die beiden Doppelsalze von Neuem zu prüfen. Ganz gegen seine Erwartung fand er jedoch beide hemiëdrisch, aber die Flächen, welche beim Tartrat alle nach derselben Seite lagen, zeigten sich bei dem traubensauren Salz bald rechts, bald links. Die mechanische Trennung der Krystalle bot keine Schwierigkeiten, und ihre optische Prüfung zeigte dem hocherfreuten Beobachter denselben Gegensatz von rechts und links, welcher in der Krystallform vorhanden war. Die gleiche Erscheinung boten die aus den Salzen in Freiheit gesetzten Säuren. Die Traubensäure war also offenbar durch blosse Krystallisation des Doppelsalzes in 2 Componenten, die gewöhnliche rechtsdrehende Weinsäure und ihren optischen Antipoden zerlegt worden. Sie liess sich umgekehrt durch Zusammenbringen der beiden Bestandtheile in wässriger Lösung regeneriren. Das Aufsehen, welches Pasteur's Entdeckung in den wissenschaftlichen Kreisen zu Paris hervorrief, war nicht frei von einigen Zweifeln an der Richtigkeit seiner Beobachtungen. Besonders der Physiker Biot, welcher sich seit langen Jahren mit der Circularpolarisation beschäftigt und die wichtigsten Beobachtungen auf diesem Gebiete gemacht hatte stand anfangs der neuen Thatsache recht skeptisch gegenüber. Von der Pariser Academie mit einem Bericht über dieselbe beauftragt, liess er deshalb den jungen Mann zu sich kommen und unter Aufsicht die Trennung der Traubensäure in die optisch activen Formen wiederholen. Als aber der Versuch beendet war und alle Zweifel zerstreut hatte, da beglückwünschte ihn der gerührte Greis mit den schönen Worten:

»Mon enfant, j'ai tant aimé les sciences dans ma vie que ça me fait battre le coeur.«

Dem speculativen Geiste Pasteur's blieb die Ursache der neuen Erscheinungen nicht verborgen. Er fand dieselbe in dem molekularen Bau der beiden Weinsäuren, und indem er die an den Krystallen und dem optischen Verhalten aufgefundenen Asymmetrie dem chemischen Molekül selbst zusprach, legte er den Grund zur heutigen Stereochemie; denn der älteste und vollkommenste Theil der letzteren, die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms ist im Wesentlichen eine Com-

bination der Pasteur'schen Ideen mit den Errungenschaften der Structurchemie.

Die Untersuchung über die Weinsäuren eröffnete Pasteur die wissenschaftliche Laufbahn in Frankreich. Schon zu Ende des Jahres 1848 wurde er als Physiker an das Lyceum zu Dijon berufen, und 3 Monate später übernahm er den Lehrstuhl für Chemie an der Universität zu Strassburg. Im Jahre 1854 wurde ihm das Dekanat der neu errichteten Facultät in Lille übertragen und 1857 kehrte er nach Paris zurück, um die Leitung der École Normale, welcher er früher als Schüler angehört hatte, zu übernehmen. Hier stieg er in rascher Folge zu den höchsten Ehrenstellen, welche den französischen Gelehrten zu Theil werden können; 1862 wurde er Mitglied des »Institut« in der Section für Mineralogie und einige Jahre später ständiger Secretär dieser Körperschaft. 1881 erwählte ihn die Académie Française an Stelle von Littré. In Anerkennung seiner ausserordentlichen Verdienste um den Wohlstand des Landes hatte ihm die Nationalversammlung schon 1874 eine lebenslängliche jährliche Pension von 20000 Fr. ausgesetzt. 1899 legte er alle öffentlichen Aemter nieder, um sich der Leitung des durch öffentliche Sammlungen errichteten Instituts, welches seinen Namen trägt, zu widmen.

Während des fünfjährigen Aufenthaltes im Elsass ist Pasteur, wenn man von einigen kleinen krystallographischen Arbeiten absieht, ausschliesslich mit der systematischen Untersuchung der Asymmetrie beschäftigt gewesen. Aus jener Zeit stammen die wichtigen Versuche über die Verwandlung der Rechtsweinsäure in Traubensäure und inactive Weinsäure, über die Spaltung der Traubensäure in die Componenten mit Hilfe optisch activer Basen und endlich der Nachweis, dass die von Dessaignes aus dem fumar- und maleinsäuren Ammoniak künstlich dargestellte Asparagin- und Aepfelsäure im Gegensatz zu den natürlichen Verbindungen optisch inactiv sind.

Dazu kommt noch im Jahre 1858 die merkwürdige Beobachtung über die partielle Vergährung der Traubensäure durch einen hefeartigen Mikroorganismus, womit Pasteur zuerst die Bedeutung der molekularen Asymmetrie für die physiologischen Vorgänge nachwies. Dieselbe Erscheinung fand er etwas später bei den Studien über die Ernährung der Schimmelpilze, insbesondere des *Penicillium glaucum*, und schuf dadurch die allgemeine sogenannte physiologische Methode zur Erzeugung optisch activer Substanzen aus den inactiven Producten der chemischen Synthese, welche seitdem so häufig mit Erfolg benutzt worden ist.

Im Jahre 1860 beschloss Pasteur seine erschöpfenden Studien über die Asymmetrie mit den beiden durch Form und Inhalt gleich ausgezeichneten Vorträgen in der Société Chimique zu Paris, und wenn wir heute auf dieses weite Gebiet zurückblicken, so müssen

wir gestehen, dass trotz der grossen Zahl von neuen Beobachtungen und trotz aller Fortschritte im Einzelnen kaum eine principiell neue Thatsache seinen Entdeckungen zugefügt wurde. — Von den übrigen rein chemischen Untersuchungen Pasteur's verdienen, noch erwähnt zu werden: Die Verwandlungen des Chinins und Cinchonins in die isomeren Basen, Chinicin resp. Cinchonicin (1853), ferner die Scheidung des gewöhnlichen Amylalkohols in den optisch activen und den inactiven Bestandtheil durch Krystallisation der ätherschwefelsauren Salze (1855) und endlich die Auffindung der Galaktose als Spaltungsproduct des Milchauckers (1856).

Durch die Beschäftigung mit den optisch activen Kohlenstoffverbindungen, deren Bereitung er in Uebereinstimmung mit Biot als ein Vorrecht des lebenden Organismus betrachtete, scheint Pasteur zuerst veranlasst worden zu sein, biologischen Fragen näher zu treten, und es ist wohl kein Zufall, dass er während des Aufenthaltes zu Lille, wo die Gährungsindustrien blühen, mit dem Studium der alkoholischen Gährung begann. Die erste Abhandlung über diesen Gegenstand aus dem Jahre 1857 bezeichnet einen Markstein in seiner wissenschaftlichen Arbeit, denn damit betrat er das Gebiet, auf welchem ihm die höchsten Triumphe zu Theil werden sollten. Durch scharfsinnig erdachte biologische und quantitativ durchgeführte chemische Versuche lieferte er den Beweis, dass die Gährung eine physiologische Function der Hefe ist, dass diese sich auf Kosten der chemischen Bestandtheile der Gährflüssigkeit ernährt und vermehrt und dass infolgedessen auch nicht aller Zucker in Alkohol und Kohlensäure zerfällt, sondern theilweise zum Aufbau von Hefezellen oder zur Bildung von Nebenproducten, wie Glycerin und Bernsteinsäure verbraucht wird. Trotz des lebhaften Einspruchs von Liebig, welcher die Gährung durch Contactwirkung der dabei betheiligten Eiweissstoffe erklärte, verhalf Pasteur durch stets neue und überzeugendere Experimente der vitalistischen Gährungstheorie, welche zwar schon von Cagniard de la Tour, Schwann u. A. verfochten worden, aber nicht durchgedrungen war, zum endgültigen Siege.

Die zielbewusste Ausnutzung der neuen Erkenntniss führte ihn dann bald weiter zur Unterscheidung und künstlichen Züchtung verschiedener Gährungserreger; Milchsäure-, Buttersäure- und Essig-gährung werden als die Wirkung solcher specifischer Mikroben erkannt, und mit der Isolirung derselben beginnt die Reincultur das wichtigste Hilfsmittel der Zymochemie und der Bacteriologie zu werden. Der Pasteur'sche Kolben, die Methoden der Sterilisirung oder der zweckmässigen Ernährung von Mikroben, welche er für diese Versuche erdacht hat, sind trotz aller technischen Fortschritte der Bacteriologie noch jetzt in Gebrauch. Das gilt in beschränktem Maasse auch für die künstlichen Nährlösungen, welche er zuerst aus Wasser,

Zucker, weinsaurem Ammoniak und anorganischen Salzen zusammensetzte (1860), und durch deren Anwendung er den physiologisch interessanten Beweis lieferte, dass zur Ernährung der niederen Pilze an Stelle der bis dahin benutzten organisirten Materien auch einfache chemische Verbindungen verwendet werden können. Alle diese wichtigen Errungenschaften werden aber an allgemeiner biologischer Bedeutung noch weit übertroffen durch das Resultat des berühmten Streites, welchen Pasteur um das Jahr 1860 mit Pouchet und anderen seiner Landsleute über die *generatio aequivoca* angefochten hat und welcher in weiten Kreisen Aufsehen erregte, weil das naturwissenschaftliche Problem mit philosophischen und religiösen Betrachtungen verknüpft wurde. Durch ebenso einfache wie schlagende Versuche über die in der Luft enthaltenen Keime und die Verhinderung der Fäulnis durch aseptische Aufbewahrung organischer Materie entzog er der Lehre von der Urzeugung die letzte Stütze und der Sieg war so vollständig, dass sein akademischer College P. Bert scherzhaft sagen konnte, er habe alle Kanonen der Gegner vernagelt. Dementsprechend übte denn auch seine experimentelle Beweisführung für den Satz *omne vivum ex vivo* auf die Anschauungen und das Denken der Biologen einen gewaltigen Einfluss aus. Das zeigte sich praktisch zuerst in der Medicin. Denn Joseph Lister wurde nach seinem eigenen Geständnis durch die Pasteur'schen Untersuchungen zu der neuen Methode der Wundbehandlung geführt, welche jetzt mit Recht als die grösste Errungenschaft der Chirurgie gilt; und unter dem Einfluss ihrer Erfolge trat auch die allgemeine Lehre von den Infektionskrankheiten bald in ein neues Stadium. Inzwischen hatte Pasteur selbst bereits auf anderen Gebieten die eminente praktische Wichtigkeit seiner Entdeckungen bewiesen. Was manchem anderen Gelehrten versagt ist, eine wissenschaftliche Beobachtung bis zu dem Punkte verfolgen zu können, wo sie der nützlichen Anwendung fähig wird, das bot seinem unternehmenden Genie einen besonderen Reiz. In rascher Folge (1862—1866) beschenkte er die Gärungsgewerbe von der Essigbereitung bis zur Pflege des Weins mit verbesserten Methoden der Fabrication und der Aufbewahrung. Die dankbaren Bierbrauer nennen noch jetzt die Conservirung der Flaschenbiere durch Abtöden der Hefe mittels Wärme das »Pasteurisiren«. Einen aussergewöhnlich raschen Erfolg hatten ferner seine Maassregeln gegen die Krankheit der Seidenraupe, die sogenannte *Pébrine*, welche 1865 die blühende Seidenzucht Frankreichs ernstlich bedrohte. Er fand die schon früher bei den Raupen beobachteten und als Erreger der Krankheit erkannten Parasiten auch bei den Schmetterlingen und sogar auf deren Eiern. In Folge dessen schrieb er den Seidenzüchtern vor, die Eier der verschiedenen Thiere getrennt zu halten und nur diejenigen, welche durch das Mikroskop als frei von Pilzen erkannt

waren, für die Nachzucht zu verwenden. Sein Verfahren gelangte bald zur allgemeinen Anerkennung und hatte die schnelle Beseitigung des Uebels zur Folge.

Aber der Kampf gegen die Infectionskrankheiten durch blosse Prophylaxis, welcher damit glücklich inaugurirt war, und welcher unmittelbar nachher in der antiseptischen Wundbehandlung zu so grosser Bedeutung gelangte, musste naturgemäss ein beschränkter bleiben. Um denselben allgemein zu gestalten, bedurfte es neuer Methoden, deren Ausbildung Pasteur die letzten 20 Jahre seines Lebens gewidmet hat.

Er ging dabei von der Beobachtung aus, dass die pathogenen Bacterien bei künstlicher Züchtung oder bei Uebertragung auf andere Thierspezies ihre Virulenz vermindern und dann nach dem von Jenner bei den Kuhblattern gefundenen Princip zur Schutzimpfung gegen die bösartigen Formen dienen können.

Die Erfolge, welche er zunächst bei der Hübnercholera erzielte (1880), wurden verhältnissmässig wenig beachtet, aber grosses Aufsehen erregten die bald nachher gefundenen Schutzimpfungen gegen den Milzbrand und gegen den Rothlauf der Schweine, welche seitdem der Viehzucht unschätzbare Dienste geleistet haben. Zum allgemeinen Jubel steigerte sich endlich das wachsende Interesse weiter Volkskreise an Pasteur's Forschungen, als ihm die Heilung der Wuthkrankheit gelang. Durch den Anblick eines an Lyssa leidenden Kindes in einem Pariser Hospital wurde er 1881 auf den Gedanken gebracht, die Ursache und Uebertragung dieser schrecklichen und bis dahin unheilbaren Krankheit zu studiren. Die Isolirung des Mikroben glückte ihm allerdings nicht, trotzdem fand er durch eine lange Reihe überaus mühsamer Versuche die praktische Lösung des Problems auf folgendem höchst originellen Wege. Der Krankheitserreger wird zunächst auf Kaninchen übertragen, wobei seine Virulenz steigt und das virus sich besonders in dem Rückenmark sammelt; durch Trocknen des letzteren in einer von Wasser und Kohlensäure befreiten Luft lässt sich dann seine Wirksamkeit in beliebigem Grade abschwächen, bis schliesslich ein ungefährlicher Impfstoff entsteht. Dieser zeigte nun die Fähigkeit, nicht allein den gesunden Organismus immun zu machen, sondern auch den bereits inficirten vor dem Ausbruch der Krankheit zu schützen. So hatte Pasteur nicht allein seinen speciellen Zweck erreicht, sondern auch principiell einen weiten Vorsprung vor der Jenner'schen Methode gewonnen, welche nur anwendbar ist, so lange keine Infection stattgefunden hat. Nachdem die Wirkung des neuen Impfstoffes an Thieren hinreichend geprüft war, erfolgte im Jahre 1885 die erste glückliche Anwendung beim Menschen, und von jener Zeit an hat die Lyssa aufgehört, ein Schrecken

der ländlichen Bevölkerung zu sein. Die Begeisterung des französischen Volkes über diesen neuen Triumph der Wissenschaft antwortete einem Aufruf des Entdeckers mit einer Gabe von 2 $\frac{1}{2}$ Millionen Franken und es entstand das grossartige »Institut Pasteur« zu Paris, wo jetzt nicht allein 1500 bis 1800 Menschen jährlich mit ausgezeichnetem Erfolge gegen die Wuthkrankheit behandelt werden, sondern wo auch seit 1889 die wissenschaftliche Mikrobiologie eine vornehme, mit allen Hilfsmitteln versehene Arbeitstätte gefunden hat.

Neue Ideen und Methoden werden in der Wissenschaft um so langsamer angenommen, je grösser ihre Originalität und Tragweite ist. Das hat auch Pasteur erfahren; denn er musste um die Anerkennung seiner exacten biologischen Beobachtungen und der darauf gegründeten Theorien selbst in Frankreich ungewöhnlich lange und heftig kämpfen. Auch seine Methoden der Schutzimpfung sind anfänglich vielfachem Widerspruch begegnet. Er hat aber die Genugthuung gehabt, ihren vollen Sieg zu sehen und bei der Feier seines 70jährigen Geburtstages die einmüthige Huldigung der gelehrten Welt zu empfangen.

Im vollen Glanze seines Ruhmes ist er aus dem Leben geschieden, und nicht weniger als die Zeitgenossen werden die kommenden Geschlechter, welchen erst die volle Frucht seiner Geistesarbeit zufällt, dem Andenken des genialen und unermüdeten Forschers den Tribut der Dankbarkeit darbringen.

Die Versammlung erhebt sich zu Ehren der Gestorbenen.

Der Vorsitzende begrüsst sodann die auswärtigen Mitglieder, HHrn. Professor Dr. P. Jacobson und Dr. M. von Recklinghausen aus Heidelberg.

Er theilt ferner mit, dass vor wenigen Tagen Hr. A. von Baeyer in München seinen 60jährigen Geburtstag im Kreise zahlreicher Schüler feierte. Der Vorstand hatte beschlossen, dem Altmeister der Chemie die Glückwünsche der Gesellschaft zu übermitteln. Da der Vorsitzende selbst verhindert war, hatte Hr. Liebermann diesen Auftrag übernommen.

Alsdann wird der unten abgedruckte Auszug aus der letzten Vorstandssitzung verlesen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Reik, Richard, Heidelberg;

Pond, Prof. Dr. G. G., Pennsylvania;

Huyterman van Loo, W. L., Holland;

Weisberg, J., Karlsruhe;

Ilosvay von Nagy Ilosva, Prof. Ludwig, Budapest;

Joseph, Felix, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Schmies, Dr. G., Zürich, Universitäts-Laboratorium (durch A. Werner und A. Bischler);

Marwedel, Dr. J., Frankenthal, Rheinpfalz (durch L. Gattermann und K. Auwers);

Grell, Dr. Friedrich, Freiburg i/Schl. (durch C. Haussermann und F. Ulfers);

Gmelin, Dr. Karl, prakt. Arzt, Tübingen,	} Strassburg i/E., Chem. Institut,	} durch R. Fittig und E. Erlenmeyer;
Werwach, Hubert,		
Schmitz, Wilhelm,		
Lux, Michael,		
Kunlin, Julius,		
Batt, Ludwig,		

Bigot, Dr., Billwärdler (durch Volpert und M. Althausse);

Bannin, John J., North Andover, Mass., U. S. A. (durch A. Gentli und A. Hamburger);

Dohrn, Max, W., Kurfürstenstr. 98,	} Berlin
Jablonski, Ludwig, N.W., Kronprinzen-Ufer 2,	

(durch C. Scheibler und F. Tiemann);

Rose, Eduard (Batavia), Heidelberg, Rohrbacherstr. 47 (durch P. Jannasch und K. Auwers);

Schmidt, Dr. Ludwig, Griesheim a/M. (durch F. Tiemann und B. Lepsius).

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

Auszug aus dem
Protocoll der Vorstands-Sitzung
vom 2. August 1895.

Anwesend die Herren: E. Fischer, S. Gabriel, E. Jacobsen, G. Kraemer, A. Pinner, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will.

22. Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

26. Hr. Wichelhaus berichtet namens der in der Vorstandssitzung vom 18. Januar 1895 ernannten Commission, welche dem Vorstande Vorschläge für eine etwaige Betheiligung der Deutschen chemischen Gesellschaft an der Berliner Gewerbeausstellung des Jahres 1896 machen soll. Der Vorstand beschliesst, die endgültige Regelung dieser Angelegenheit zu vertagen, bis das dritte Commissionsmitglied, Hr. Martius, an den Berathungen theilnehmen kann.

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

Mittheilungen.

465. Th. Curtius und E. Quedenfeldt: Ueber symm. Dibenzylhydrazin (Hydraziphenylmethan).

(Eingegangen am 14. August.)

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

Der Eine von uns hat mit R. Jay ¹⁾ schon früher gefunden, dass Benzalazin, $C_6H_5 \cdot CH : N : N : CH \cdot C_6H_5$ durch nascirenden Wasserstoff in symmetrisches Dibenzylhydrazin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ übergeführt werden kann. Es wurde ein Chlorhydrat der Base vom Schmp. 140° dargestellt.

Wir haben diese Untersuchungen wieder aufgenommen, hauptsächlich, um zum Azodibenzyl (Azophenylmethan) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ zu gelangen, und haben festgestellt, dass Benzalazin sich in jeder Weise wie eine ungesättigte Verbindung verhält, welche 4 Atome Wasserstoff, 4 Atome Halogen, oder 2 Moleküle Halogenwasserstoff aufnehmen kann.

Symm. Dibenzylhydrazin (Hydraziphenylmethan),
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Wird durch Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung erhalten; bildet grosse, farblose, glänzende Blätter vom Schmp. 65° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Die Substanz lässt sich nur wenige Stunden an der Luft aufbewahren; durch Sauerstoffaufnahme verwandeln sich die Krystalle selbst im evacuirten Exsiccator in ein farbloses Oel. Die Base ist beständig gegen Alkohol, Wasser, Säuren und Alkalien und reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte unter Spiegelbildung, Fehling'sche Lösung nicht.

Einfach salzsaures Dibenzylhydrazin,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5, HCl$.

Luftbeständige, farblose Prismen vom Schmp. 153° ; löst sich in Alkohol und warmem Benzol.

Analyse: Ber. Procente: C 67.60, H 6.84, N 11.28, Cl 14.28.
Gef. » » 67.54, » 7.15, » 11.42, » 14.24.

Auf Zusatz von Alkalien zu der wässrigen Lösung fällt die unveränderte Base wieder aus.

Pikrinsaures Dibenzylhydrazin,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5, C_6H_5(NO_2)_3OH$.

Goldgelbe, lange Prismen vom Schmp. 130° aus Alkohol. In Wasser unlöslich.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 30, 48.

Analyse: Ber. Procente: N 15.87.

Gef. » » 16.01.

Acetyldibenzylhydrazin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Aus Essigsäureanhydrid und Dibenzylhydrazin dargestellt. Farblose Nadeln vom Schmp. 78° ; beständig gegen Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien; leicht löslich in Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: C 75.59, H 7.08, N 11.03.

Gef. » » 75.50, » 6.92, » 11.03.

Benzoyldibenzylhydrazin,

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Aus Benzoylchlorid und Dibenzylhydrazin dargestellt. Farblose, körnige Krystalle vom Schmp. 87° ; leicht löslich in Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: C 79.74, H 6.32, N 8.86.

Gef. » » 80.03, » 6.15, » 9.10.

Nitrosodibenzylhydrazin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Entsteht in essigsaurer Lösung der Basis auf Zusatz von Natriumnitrit. Honiggelbe, grosse Prismen aus Alkohol vom Schmp. 89° . Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien. Zeigt Liebermann's Reaction; reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

Analyse: Ber. Procente: C 69.70, H 6.20, N 17.42.

Gef. » » 70.00, » 5.79, » 17.66.

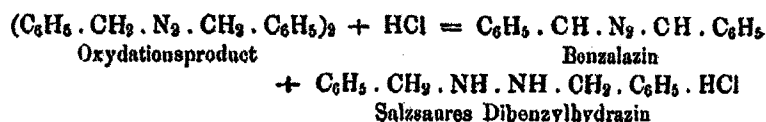
Nitrosodibenzylhydrazin wird durch concentrirte Salzsäure bei gelindem Erwärmen in Nitrosylchlorid, resp. dessen Verseifungsproducte, und Dibenzylhydrazin zerlegt.

Durch reducirende Mittel wurde die Nitroso-Gruppe unter allen Umständen abgespalten. Bei gelinder Reduction entsteht Ammoniak und Dibenzylhydrazin; bei energischer Ammoniak und zwei Moleküle Benzylamin.

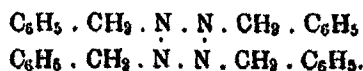
Oxydation des Dibenzylhydrazins.

Quecksilberoxyd greift Dibenzylhydrazin in alkoholischer Lösung beim Kochen an. Es entsteht eine Verbindung von der Zusammensetzung des Azobenzyls, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, welche aber bei der Erniedrigung des Gefrierpunktes ihrer Lösung in Eisessig die doppelte Molekulargrösse zeigt.

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol, in dem sie im Gegensatz zum Dibenzylhydrazin in der Kälte sehr schwer löslich ist, in vollkommenen farblosen Prismen vom Schmp. 152° . Dieser Körper ist zweifellos nicht das gesuchte Azobenzyl, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Da derselbe durch Einwirkung von concentrirten Säuren glatt im Sinne der Gleichung:



in ein Molekül Benzalazin und ein Molekül Dibenzylhydrazinsalz gespalten wird, so besitzt er wahrscheinlich nachstehende Constitutionsformel:



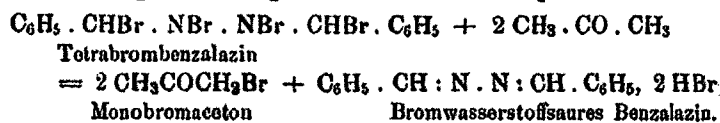
Tetrabrombenzalazin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{NBr} \cdot \text{NBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Fällt aus einer Chloroformlösung von Benzalazin auf Zusatz von Brom in körnigen, orangeröthen Krystallen vom Schmp. 134° aus. Die Substanz kann nicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente: C 31.92, H 2.27, N 5.3, Br 60.5.

Gef. » » 33.00, » 2.3, » 5.3, » 59.7.

Löst man Tetrabrombenzalazin in Aceton, so liefert dasselbe unter Entfärbung der Flüssigkeit nach der Gleichung:



2 Mol. Monobromaceton, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}$ und 1 Mol. Zweifach bromwasserstoffsäures Benzalazin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, 2 HBr. Letzteres scheidet sich auf Zusatz von Aether sofort krystallinisch aus.

Analyse: Ber. Procente: Br 43.3.

Gef. » » 44.

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten des Tetrabrombenzalazins gegen Alkohol. Die Verbindung wird in der Kälte schon unter lebhafter Stickstoffentwicklung entfärbt, und zwar tritt der Stickstoff, wie quantitativ ermittelt wurde, nahezu vollständig aus der Verbindung aus.

Analyse: Ber. Procente: N 5.3.

Gef. » » 4.7.

Durch Mineralsäuren, oder beim Kochen mit Wasser zersetzt sich Tetrabrombenzalazin ebenfalls unter Stickstoffentwicklung. Der nähere Verlauf dieser Reaction ist noch nicht aufgeklärt.

Chlor und Jod liefern mit Benzalazin ebenfalls wohl charakterisirte Verbindungen.

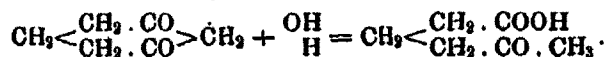
Die Untersuchungen werden fortgesetzt und sollen, ausser auf die Aldazine, auch auf die Ketazine ausgedehnt werden.

466. D. Vorländer: Spaltung und Synthese des Dihydroresorcins.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a/S.)
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Im vergangenen Jahre¹⁾ beschrieb ich einige ringförmige β -Diketone, welche durch ihr Verhalten und durch ihre Entstehung aus δ -Keton-säureestern als Abkömmlinge des Dihydroresorcins charakterisirt wurden. Ein Unterschied zwischen diesen Verbindungen und dem von Merling entdeckten Reductionsproduct des Resorcins war auffallend. Das Phenyl-dihydroresorcin geht durch Wasseraufnahme unter Ringspaltung in die einbasische Phenylacetylbuttersäure über, bei dem Dihydroresorcin von Merling aber ist ein solcher Vorgang bisher nicht verwirklicht worden.

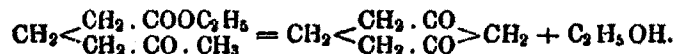
Ich habe nun gefunden, dass Dihydroresorcin durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Baryumhydroxydlösung auf 150–160° glatt in die bekannte²⁾ γ -Acetylbuttersäure gespalten wird:



Das Hydrat der so erhaltenen Säure schmilzt bei 36° (Wolff: 35–36°), verliert im Vacuum über Schwefelsäure das Krystallwasser, (1 Mol.), und das entstandene Oel erstarrt wiederum beim Stehen an feuchter Luft. Die Säure reagirt nicht mit Eisenchlorid. Charakteristisch ist ferner ein in Wasser schwer lösliches Semicarbazon (Schmp. 164–166°), welches sich in glänzenden, schmalen Blättchen auch aus ziemlich verdünnter Lösung abscheidet. Der Vergleich mit der aus α -Acetylglutarsäureester bereiteten Säure ergab die Identität.

Die γ -Acetylbuttersäure ist kein Fremdling unter den Zersetzungsproducten des Resorcins. Zincke erhielt durch Chlorirung eine Oktochlor- γ -acetbuttersäure³⁾.

Der in obenstehender Gleichung ausgedrückte Vorgang ist umkehrbar. Aus Acetylbuttersäure entsteht durch Behandlung des Aethyl-esters (Sdp. 221–222°) mit Natriumäthylat Dihydroresorcin:



Das durch Synthese gewonnene Präparat hat alle Eigenschaften des aus Resorcin dargestellten Körpers⁴⁾. Ich bin Hrn. Prof. Merling zu grossem Dank verpflichtet, dass er durch Uebersendung

¹⁾ Diese Berichte 27, 2053.

²⁾ Fittig und Wolff, Ann. d. Chem. 216, 129.

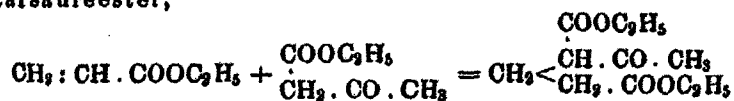
³⁾ Zincke und Rabinowitsch, diese Berichte 24, 913. Zincke und von Lehr, ebenda 25, 2219.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 278, 20.

von Dihydroresorcin einen directen Vergleich der verschiedenen Präparate, ihrer Dioxime und Formaldehydverbindungen ermöglichte.

Die besprochenen Reactionen können zu den einfachsten gezählt werden, welche den Uebergang zwischen aromatischen und aliphatischen Verbindungen veranschaulichen.

Die Darstellung des Dihydroresorcins gelingt nicht aus Natriumacetessigester und Acrylsäureester. Es entsteht α -Acetglutarsäureester,



aber die Ringschliessung findet unter den üblichen Bedingungen nicht statt.

Ueber diese Versuche werde ich gemeinsam mit Hrn. Knötzsich berichten.

467. Arthur A. Noyes und John J. Dorrance: Die elektrolytische Reduction von Paranitroverbindungen in Schwefelsäurelösung.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. v. Deckend.)

Einleitung.

Noyes und Clement ¹⁾ haben vor einiger Zeit gezeigt, dass das Nitrobenzol in Schwefelsäurelösung durch elektrolytischen Wasserstoff in die Paraamidophenolsulfonsäure verwandelt wird. Seitdem ist durch die Untersuchungen von Gattermann und seinen Schülern ²⁾ bewiesen worden, dass dieses Verhalten eine allgemeine Charakteristik der aromatischen Nitroverbindungen bildet, indem stets eins der Sauerstoffatome der Nitrogruppe während der Reduction in die Parastellung unter Bildung einer Hydroxylgruppe wandert. Es ist aber einleuchtend, dass dieses nicht stattfinden kann, wenn die Parastellung zur Nitrogruppe von einem anderen Element oder Radical als Wasserstoff besetzt ist. Der Zweck unserer Untersuchung war nun, die Natur der Reductionsproducte einer Anzahl solcher Verbindungen zu ermitteln, um das unterliegende allgemeine Princip, wenn ein solches existirt, zu entdecken. Bloss drei solcher Verbindungen hatte man vorher in dieser Beziehung erforscht, nämlich das Paranitrotoluol und das Paranitroorthotoluidin von Gattermann ³⁾ und die Paranitrobenzoesäure von Noyes und Clement ⁴⁾. Wir haben nun drei

¹⁾ Diese Berichte 26, 990.

²⁾ *ibid.* 26, 1844, 2810; 27, 1927.

³⁾ Diese Berichte 26, 1850, 1852. ⁴⁾ American Chemical Journal 16, 511.

weitere Substanzen, Paranitranilin, Paranitrophenol und Parachlor-nitrobenzol, untersucht, und wollen die Ergebnisse mittheilen.

Ausführungsweise der Versuche.

Die Ausführungsweise der Reduction war in allen Fällen wesentlich dieselbe. Der Apparat bestand aus einem kleinen Becherglas, an dessen Seiten eine grosse Platinelektrode dicht angepasst wurde und in welches eine cylindrische, mit einer kleinen Platinelektrode versehene poröse Zelle gestellt wurde. Die Zelle beschickte man anfangs mit concentrirter Schwefelsäure und setzte von Zeit zu Zeit während der Elektrolyse kleine Mengen verdünnter Säure hinzu, als der Zelleninhalt rauchend wurde. Die zu elektrolysirende Lösung bereitete man durch Auflösung von 20–30 g Substanz in $2\frac{1}{2}$ –3 mal ihrem Gewicht von starker Schwefelsäure und führte sie in das Becherglas ausserhalb der Zelle hinein. Man leitete dann durch die Lösung einen Strom von ein oder zwei Ampère während 40–50 Stunden.

Das Reductionsproduct schlug sich entweder während der Elektrolyse oder nach dem Erkalten nieder. Es wurde auf einem gehärteten Filter gesammelt und durch Ausbreiten auf poröse Platten getrocknet. Das Filtrat wurde mit einem gleichen Volum Wasser versetzt und ein etwaiger Niederschlag mit dem ursprünglichen vereinigt. Die nachherige Behandlung war in den verschiedenen Fällen verschieden und wird unter den einzelnen Substanzen beschrieben.

Reduction des Paranitranilins.

Das angewandte Paranitranilin war zum Theil ein Kahlbaum-sches Präparat und zum Theil von uns selbst nach den Angaben von Noeltling und Collin¹⁾ dargestellt. Es zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 146°.

Das auf Thonplatten getrocknete Reductionsproduct wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Es erwies sich, dass es aus Paradiamidobenzolsulfat bestand. Es war in kaltem Wasser sehr schwer löslich²⁾ und seine Lösung wurde durch Eisenchlorid violett gefärbt. Seine Analyse lieferte folgende Ergebnisse.

Analyse:	Ber. für $C_8H_{10}N_2SO_4$.	
	Procente: C 34.94,	H 4.85,
Gef. "	" 35.10, 35.13, 35.08,	" 4.99, 4.92, 5.08,
	Ber. Procente: SO_3 38.85.	
Gef. "	" 38.32, 38.68, 38.04, 38.44.	

¹⁾ Diese Berichte 17, 262.

²⁾ Widersprechende Angaben befinden sich in der Literatur über die Löslichkeit dieses Salzes (vgl. Nietzki, diese Berichte 11, 1098, und Vignon, Bull. soc. chim. 50, 153). Die Angabe von Vignon, dass es in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist, ist nach unserer Erfahrung richtig.

Reduction des Paranitrophenols.

Eine Probe der Substanz von Kahlbaum, welche den richtigen Schmp. (113°) hatte, wurde benutzt.

Das Reductionsproduct war selbst in kochendem Wasser praktisch unlöslich, es löst sich aber leicht in Natronlauge und Sodalösung. Es wurde durch Auflösen in der letzteren, Filtriren und sofortiges Ansäuern mit Salzsäure gereinigt. Man wusch den Niederschlag nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether und trocknete ihn bei 125°. Die Ausbeute aus 30 g Nitrophenol betrug 12 g.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften und die Analyse des Körpers identificiren ihn als die *p*-Amidophenolsulfonsäure. Er reducirte Silbernitratlösung in der Kälte unter Erzeugung einer violetten Farbe und bräunte sich schnell in alkalischer Lösung durch Oxydation. Die Sulfogruppe wurde beim Erwärmen bis 180° mit starker Salzsäure abgespalten, und das Hydrochlorat der Basis krystallisirte aus der kalt gewordenen Lösung. Die daraus gewonnene Basis schmolz, ebenso wie das Paraamidophenol, bei 183° unter Zersetzung. Uebrigens zeigte sie die charakteristische Farbenreaction dieser Substanz mit Chlorkalk und Eisenchlorid.

Die Analyse der Sulfonsäure ergab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot OH \cdot SO_3H$.

Procente: N 38.09, S 3.70.

Gef. » » 38.06, » 4.13.

Reduction des Parachlornitrobenzols.

Wir benutzten auch in diesem Falle ein Kahlbaum'sches Präparat vom Schmp. 83°. Das Reductionsproduct erwies sich wiederum als eine Sulfonsäure, und es wurde genau so wie dasjenige des Nitrophenols gereinigt. Es war nach einer qualitativen Prüfung chlorfrei. Es zeigte in der That alle charakteristischen Eigenschaften der *p*-Amidophenolsulfonsäure, indem es in heissem Wasser fast unlöslich war, in alkalischer Lösung sich schnell bräunte und Silbernitratlösung leicht reducirte. Es wurde derselben Behandlung wie das Product aus Nitrophenol mit identischen Resultaten unterworfen. Ausserdem stellten wir durch Kochen mit Essigsäureanhydrid das Diacetylderivat der Basis dar und fanden seinen Schmelzpunkt bei 149°. (Diacetylparaamidophenol schmilzt nach Ladenburg bei 150—151°.)

Die folgende Analyse wurde von der Sulfonsäure gemacht:

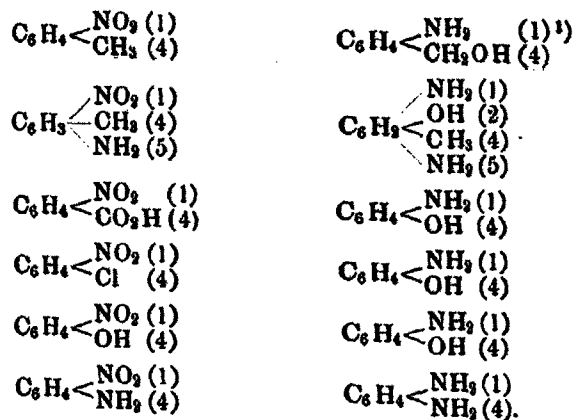
Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot OH \cdot SO_3H$.

Procente: C 38.09, H 3.70.

Gef. » » 38.02, » 3.90.

Discussion der Resultate.

Die Paranitroverbindungen, welche bisher der elektrolytischen Reduction unterworfen worden sind, sind neben ihren Reductionsproducten hier zusammengestellt.



Die auffallendsten dieser Ergebnisse sind diejenigen mit der Nitrobenzoesäure und dem Chlornitrobenzol, indem die zum Nitro-radical in Parastellung befindliche Gruppe in beiden Fällen durch den Sauerstoff ausgetrieben wird. Ob dieses Verhalten, wie nicht unwahrscheinlich erscheint, ein allgemeines Kennzeichen von Nitroverbindungen mit negativen Paragrappen ist, muss durch eine Untersuchung anderer solcher Körper festgestellt werden.

Es ist auch bemerkenswerth, dass das Sauerstoffatom in blos einem der sechs Fälle, dem des Nitrotoluidins, irgend welche Tendenz aufweist, in eine andere als die Parastellung zu wandern.

Boston, Massachusetts Institute of Technology, August 1895.

468. C. Blacher: Synthesen mittels Natramidverbindungen.
(Weitere Mittheilung.)

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Da ich durch Aenderung meiner Stellung in der Lage bin, meine Untersuchungen in diesem Gebiete bis auf weiteres unterbrechen zu müssen, so will ich die mittlerweile ausgeführten weiteren Versuche noch in Folgendem anführen und kann die Bitte, mir dieses Gebiet zu überlassen, nicht mehr aufrecht erhalten.

Ich habe noch weiter studirt: die Darstellung der Natramidverbindungen und die Einwirkung von halogenisirten Kohlenwasserstoffen, Säureanhydriden und Estern auf dieselben.

¹⁾ Die thatsächlich isolirte Substanz war ein Condensationsproduct von diesem mit einer zweiten Molekel von Paranitrotoluol. Dieses ist aber unzweifelhaft das primäre Reductionsproduct.

1. Darstellung der Natramidverbindungen.

Ausser dem in der vorigen Mittheilung¹⁾ angeführten Acetamidnatrium, Benzamidnatrium und Phenylharnstoffnatrium lassen sich nach der dort erwähnten Methode noch das Succinimidnatrium und Phtalimidnatrium darstellen.

Das Phtalimidnatrium fällt beim Abdestilliren des Alkohols im Vacuum aus der alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen Natrium und Phtalimid in Blättchen aus und lässt sich dann durch weiteres Verjagen des Alkohols bis zur Trockne sehr schön rein erhalten, während man der Lösung äquivalenter Mengen Succinimid und Natrium etwas wasserfreies Xylol zugeben muss, um die Löslichkeit des Succinimidnatriums in Alkohol zu erschweren, da sonst das Salz nicht ausfällt und schliesslich nur ein zäher, erst allmählich krystallisirender Leim nachbleibt.

Die Beobachtung von Landsberg²⁾ bestätigte sich, dass das Succinimidnatrium ganz ausserordentlich hygroskopisch ist.

Diese Methode verdient besonders bei den Imiden den Vorzug vor der bis jetzt angewandten Darstellung mittels alkoholischen Kalis³⁾, weil sich hier das phtalaminsäure und succinaminsäure Natrium nicht bilden können und sie wohl, besonders mit der für das Succinimidnatrium angegebenen Variation, für die Natriumverbindungen der meisten Imide anwendbar sein wird, abgesehen davon, dass die Ausbeuten hier so gut wie theoretische sind.

Die Darstellung des Brompropionamidnatriums gelingt nicht; wenn man das Brompropionamid in eine 7procentige Lösung der äquivalenten Menge Natrium in absolutem Alkohol einträgt, löst es sich sofort vollständig auf, nach Zusatz von absolutem Aether fällt jedoch nicht das Natriumsalz desselben, sondern Bromnatrium; es musste sich mitbin das Aethoxypropionsäureamid gebildet haben; beim Eindunsten der abfiltrirten Lösung hinterblieb auch ein in der Kälte erstarrender Rückstand, der, auf Thonplatten gebracht, Krystalle hinterlässt, die zwischen 61 und 62° schmelzen und das von Wurtz⁴⁾ dargestellte Aethoxypropionsäureamid waren; derselbe hat es jedoch aus dem Aethoxypropionsäureester mittels alkoholischen Ammoniaks erhalten.

Ob sich diese Beobachtung zur allgemeinen Darstellungsweise der äthoxylirten Amide, Anilide und Toluide verwenden lasse, muss ich nun ungesagt lassen.

¹⁾ Diese Berichte 28, 432.

²⁾ Ann. d. Chem. 215, 203.

³⁾ Gabriel, diese Berichte 20, 2225; Landsberg, Ann. d. Chem. 215, 200.

⁴⁾ Ann. chim. [3] 59, 174.

2. Einwirkung von Halogenkohlenwasserstoff auf Natramidverbindungen.

Beim Weiterführen der durch die vorige Publication mitgetheilten Versuche erwies es sich, dass Benzamidnatrium mit Jodäthyl oder Bromäthyl im zugeschmolzenen Rohre auf 200° C. 4 bis 5 Stunden im Oelbade erhitzt, sich wohl umsetzen und aus den Reactionproducten sich auch das schon bekannte¹⁾ Aethylbenzamid vom Schmelzpunkt 63—66° isoliren lässt; da ich jedoch die für diese Umsetzungen günstigen Bedingungen noch nicht festgestellt hatte, so waren die Ausbeuten gering.

Die Einwirkung von Aethylenbromid auf Benzamidnatrium lieferte unter denselben Bedingungen jedoch kein Aethylenbenzamid, vielmehr war eine Bromwasserstoffabspaltung vom Aethylenbromid eingetreten, was beim Oeffnen des Rohres entweichende, mit heller Farbe brennende Gase verriethen.

Succinimidnatrium mit Benzylchlorid im Ueberschuss übergossen und 4 Stunden am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaction gekocht, lieferte das von Werner²⁾ aus Succinimid, Benzylchlorid und alkoholischem Kali dargestellte Benzylsuccinimid vom Schmelzpunkt 104—105°, welches sich beim Erkalten der vom Chlornatrium abfiltrirten Benzylchloridlösung in centimeterlangen, mit pyramidenförmigen Hohlräumen versehenen und infolgedessen an einer Seite offenen Krystallen ausschied und aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt werden konnte.

Die Umsetzungen von Phtalimidkalium mit Jodäthyl und Aethylenbromid sind schon von Graebe und Pictet, sowie von Gabriel durchgeführt worden, wie überhaupt Umsetzungen von Phtalimidkalium mit Halogenkohlenwasserstoffen schon erschöpfend studirt worden sind³⁾.

Natracetanilid, dargestellt durch Eintragen von Natrium in eine heisse Lösung von Acetanilid in Xylol und Absaugen der das überschüssige Acetanilid enthaltenden Xylollösung vom Natronsalze, schien, mit überschüssigem Benzylchlorid übergossen und bis zur neutralen Reaction gekocht, Acetbenzylanilid zu geben, da nach dem Abdestilliren des Benzylchlorids im Vacuum alles Uebrige bei einem Drucke von 40 mm zwischen 230 und 240° überging und der Analyse nach

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NO$

Procente: N 6.22
Gef. " " 5.75

die Hauptmenge aus Acetbenzylanilid bestand.

¹⁾ Romburgh, Recueil de Tr. 4, 390; Gattermann und Schmidt, Ann. d. Chem. 244, 50.

²⁾ Soc. 55, 629.

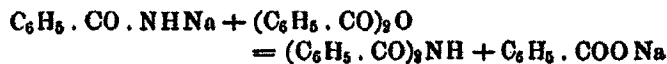
³⁾ Die hierauf bezügliche Literatur findet sich zusammengestellt bei Gabriel, diese Berichte 24, 3104.

Es ist ein in den meisten Lösungsmitteln, ausser Wasser und Ligroin, lösliches Oel, das im Lichte sehr schnell grün wird.

Die bei der Umsetzung des Chloressigesters mit Benzamidnatrium beobachtete Spaltung des Esters¹⁾ veranlasste mich, die Einwirkung der Natramidverbindungen auf Ester und die noch leichter spaltbaren Säureanhydride näher zu untersuchen.

3. Einwirkung von Säureanhydriden auf Natramidverbindungen.

Ich liess Benzoëssäureanhydrid auf Benzamidnatrium einwirken und gelangte, wie erwartet, nach der Gleichung:



zu dem bei 148—149° C. schmelzenden Dibenzamid²⁾.

Die Einwirkung wurde in einem Probirröhrchen im Oelbade vorgenommen und die Temperaturen beobachtet; bei 80° im Oelbade begann die Reaction, denn die Temperatur der Masse stieg schnell über 100°; nachdem das Oelbad noch eine Stunde auf 160° gehalten worden war, um die Reaction zu Ende zu führen, wurde die nach dem Erkalten vollständig erstarrte Masse gepulvert und mit Benzol ausgekocht; aus dem erkaltenden Benzol krystallisirte das Dibenzamid.

Tribenzamid hatte sich nicht gebildet.

Auf analoge Weise wurde die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzamidnatrium vorgenommen; die Einwirkung begann sofort unter Wärmeentwicklung; nach dem Erkalten erstarrte die ganze Masse; mit Benzol ausgekocht, krystallisirte aus letzterem eine Substanz, welche sich nach der Analyse

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$.

Procente: N 8.58

Gef. » » 8.59

als das schon von mehreren Forschern³⁾ auf andere Weise dargestellte Acetylbenzamid erwies.

Der Schmelzpunkt lag, wie schon früher beobachtet, bei 115 bis 116°. Die Einwirkung von Benzoëssäureanhydrid auf Acetamidnatrium lieferte gleichfalls eine bei 115—116° schmelzende Verbindung von gleichen Eigenschaften, die wohl auch das Acetylbenzamid sein wird.

Die Darstellung von diacidylirten Aniliden durch Einwirkung von Säurechlorid auf Natracetanilid ist Paal und Otten⁴⁾ nicht gelungen.

¹⁾ Diese Berichte 28, 437.

²⁾ Diese Berichte 28, 435.

³⁾ Pinner und Klein, diese Berichte 11, 9; Pinner, diese Berichte 25, 1936; Colby und Dodge, Americ. chem. Journ. 13, 6.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 2537.

Wohl erhielt Kay Diacetanilid durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Acetanilid¹⁾ und andere diacidylirte Anilide aus Säureanhydrid und Phenylsenfö²⁾, sowie Bistrzycki und Ulfers³⁾ Diacetanilid aus Acetanilid und Essigsäureanhydrid.

Auch hier habe ich das Säureanhydrid dem Säurechlorid bei der Umsetzung mit Natriumverbindungen vorgezogen.

Die Reaction wurde in Xylolsuspension vorgenommen und ging sehr gut von statten, das Isoliren des Productes war jedoch nicht überall gleich leicht und habe ich vorläufig nur die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Natracetanilid durchgeführt.

Bei der Destillation der Xylollösung im Vacuum erhielt ich nach Abdestilliren des Xylols eine unter einem Druck von 30 bis 40 mm bei 210° übergehende Flüssigkeit, die in der Vorlage erstarrte und nach dem Befreien von der Mutterlauge auf Thonplatten bei 36–37° schmolz und auch der Analyse nach

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$.

Procente: N 7.90

Gef. „ „ 8.07

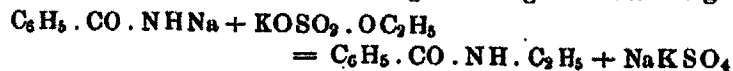
identisch mit dem von Kay dargestellten Diacetanilid war.

Da die Ausbeuten bei diesen Umsetzungen befriedigende sind, so dürfte sich besonders die Einwirkung von Säureanhydrid auf Säureamidnatrium als allgemeine Darstellungsmethode der monoacidylirten Säureamide empfehlen.

4. Einwirkung von Estern auf Natramidverbindungen.

Darstellung des äthylschwefelsauren Natrons.

Wie ich zu den monoacidylirten Säureamiden gelangt war durch Säureanhydride, versuchte ich auf analogem Wege durch Einwirkung von Estern auf die Natramidverbindung nach folgender Gleichung



zu den alkylirten Säureamiden zu gelangen.

Während sich im Allgemeinen die Ester, so z. B. der Benzoesäureäthylester nicht leicht genug spalten, gelang es mir durch Anwendung eines Estersalzes der Schwefelsäure diese Reaction brauchbar zu machen.

Da die Darstellung der äthylschwefelsauren Alkalien aus dem Baryt- oder Kalksalz⁴⁾ etwas umständlich ist, versuchte ich eine einfachere Darstellungsweise derselben zu erreichen.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2853.

²⁾ Diese Berichte 26, 2851.

³⁾ Diese Berichte 27, 91.

⁴⁾ Marchoand, Poggendorf's Annalen 41, 495.

Als ich die nach Claesson ¹⁾ durch vorsichtiges Eingiessen des Alkohols in das gut gekühlte Schwefelsäurechlorhydrin dargestellte Äthylschwefelsäure mit Soda neutralisirte und das Wasser im Vacuum abdestillirte, war doch eine Zerstörung der Estersäure eingetreten, denn der Niederschlag enthielt — anstatt 15.54 pCt. — 27 pCt. Natrium, während Natriumsulfat nur ein wenig mehr, nämlich 30.36 pCt. Natrium enthält.

Darauf neutralisirte ich die in absolutem Aether gelöste Säure mit einer Natriumäthylatlösung, filtrirte die Lösung vom entstandenen Niederschlag ab, trocknete ihn schnell auf Thonplatten und liess ihn darauf im Vacuum an einer Luftpumpe in einem Wasserbade am besten bei einer Temperatur von 80° C., da darüber hinaus das äthylschwefelsaure Natron nach den Beobachtungen von Marchand ²⁾ sich schon zu zersetzen anfängt, 3–4 Stunden stehen.

Die Säure musste in Aether gelöst werden, damit sie sich nicht mit dem Alkohol der Natriumäthylatlösung esterificirt, und im Allgemeinen schnell gearbeitet werden, damit nicht zu viel Feuchtigkeit angezogen wird, welche zersetzend wirkt.

Damit war der Zweck erreicht, denn obgleich dem Niederschlage Natriumsulfat — aus der im Chlorhydrin enthaltenen Schwefelsäure und vielleicht auch dem durch nicht glatte Umsetzung unverändert gebliebenen Chlorhydrin selbst stammend — und auch etwas mechanisch eingehülltes Natriumäthylat beigemischt war, liess sich das so dargestellte äthylschwefelsaure Natron sehr schön zu den folgenden Umsetzungen verwenden, indem aus dem Gewichtsverlust beim Glühen die Menge des in ihm enthaltenen reinen Salzes bestimmt wurde und daher bei der Berechnung der anzuwendenden Menge berücksichtigt wurde ³⁾.

Das auf die obige Weise dargestellte rohe äthylschwefelsaure Natron enthielt 89.3 pCt. reines Salz und wurde in guter Ausbeute

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2], 19, 245.

²⁾ Poggendorf's Annalen 41, 495.

³⁾ Die Berechnung wurde unter der Annahme ausgeführt, dass die Beimengung nur aus Natriumsulfat besteht — welche Annahme man auch ohne grossen Fehler machen kann, da ja das Natriumäthylat in geringerer Menge vorhanden ist und ausserdem das Molekulargewicht desselben (68) nicht viel von dem halben Molekulargewicht des Natriumsulfats (71) abweicht — und zwar aus den Gleichungen: $x + y = a$; $x + \frac{71}{148}y = b$; wobei a das Gewicht einer zur Analyse entnommenen Probe vor dem Glühen und b nach dem Glühen ist, x die Menge des beigemischten Natriumsulfats und y diejenige des reinen äthylschwefelsauren Natrons bedeutet und zwar nach der Formel $y = 1.922(a - b)$ oder in Procenten $y\% = 192.2 \left(1 - \frac{b}{a}\right)$.

erhalten, die Verluste rührten nur vom schnellen Arbeiten her; die alkoholische Lösung hinterliess beim Verdunsten fast gar keinen Niederschlag, wohl aber die schwerer flüchtigen Oele.

Möglicherweise lässt sich auch, wenn man mit ganz reinen Reagentien arbeitet und den Alkohol im Ueberschuss nimmt, das Salz frei von Natriumsulfat darstellen.

Die Einwirkung von Benzamidnatrium auf äthylschwefelsaures Kali wurde auch in einem im Oelbade befindlichen Reagenzglase vorgenommen und beide Salze in feingepulvertem staubrocknem Zustande auf einander einwirken gelassen; bei 175° im Oelbade begann die Einwirkung, die sich durch Steigen der Temperatur in der Reaktionsmasse über die Oelbadtemperatur hinaus bemerkbar machte; das nach dem Erkalten erstarrte Gemenge wurde mit Aether ausgezogen und der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbliebene Rückstand aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt.

Die Krystalle hatten den Schmelzpunkt 66—69° und waren Aethylbenzamid, was die Analyse bestätigte.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO$.

Procente: N 9.39.

Gef. » » 9.80.

In derselben Weise wurde die Einwirkung von äthylschwefelsaurem Kali auf Phtalimidnatrium vorgenommen und begann die Einwirkung in diesem Falle bei 190° im Oelbade, indem eine bei dieser Temperatur flüssige Verbindung auftrat, die nach dem Erkalten erstarrte und mit Benzol, worin sie leicht löslich ist, extrahirt werden konnte; der Verdunstungsrückstand wurde aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt und hatten die Krystalle den Schmelzpunkt 78—79°, den Michael¹⁾ für das Aethylphtalimid angiebt.

Die Stickstoffbestimmung ergab den für dasselbe berechneten Werth:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9NO_2$.

Procente: N 8.00.

Gef. » » 8.17.

Dieselben Umsetzungen mit dem Natriumsalz der Aethylschwefelsäure vorgenommen verliefen analog.

Ogleich diese Methode noch nicht vollständig ausgearbeitet werden konnte, so waren doch die Ausbeuten derart, dass man an die Möglichkeit einer allgemeinen Anwendbarkeit derselben denken konnte, zumal sie in manchen Beziehungen Bequemlichkeiten bot.

Die Einwirkung von Jod auf Succinimidnatrium und Natracetanilid nach Analogie der früher²⁾ publicirten Versuche führte zu keinen fassbaren Producten, es liess sich fast immer entweder gleich oder erst nach dem Behandeln mit Natriumthiosulfat das Ausgangs-

¹⁾ Diese Berichte 10, 1644.

²⁾ Diese Berichte 28, 435.

material zurückerhalten, was nur auf Entstehung von Jodadditionsproducten deutete.

Was nun die Schlüsse anbetrifft, die man aus diesen Versuchen in Betreff der Constitution der Natramidverbindungen ziehen kann, so beweisen sie alle die Richtigkeit der schon von vielen Forschern, besonders von Comstock und Wheeler¹⁾ gemachten Annahme, dass das Natrium direct am Stickstoff sitzt, während im Gegentheil die Silberamidverbindungen so reagiren, als ob das Silber durch Vermittlung des Sauerstoffs an den Stickstoff gekettet wäre.

Benzoylbenzylamin, welches Beckmann²⁾ aus Benzylamin und Benzoylchlorid dargestellt hat, entsteht auch aus Benzamidnatrium und Benzylchlorid³⁾.

Benzamidnatrium liefert mit Säureanhydriden und den Estersalzen der Schwefelsäure nur acylylirte und äthylirte Benzamide, aber keine Benzimidoäther, die doch hier leicht entstehen könnten.

Benzamidnatrium giebt mit Jodäthyl Aethylbenzamid⁴⁾, während Benzamidsilber mit Jodäthyl nach den Beobachtungen von Tafel und Enoch⁵⁾ Benzimidoäthyläther liefert.

Hierher gehört auch die Beobachtung von Comstock und Wheeler⁶⁾, dass Succinimidsilber mit Jodäthyl Succinimidäthyläther liefert, während Succinimidnatrium Aethylsuccinimid giebt.

Dass Succinimidnatrium, wie auch Phtalimidnatrium und Phtalimidkalium auch wie erwartet reagiren, zeigt ausser der eben angeführten Beobachtung die Entstehung des Benzylsuccinimids aus Benzylchlorid und Succinimidnatrium⁷⁾, des Aethylphtalimids aus Phtalimidnatrium und äthylschwefelsaurem Kali⁸⁾ und noch andere schon früher gemachte Beobachtungen⁹⁾.

Zum Schluss möchte ich noch die gelegentlich der Versuche zur Darstellung der Säurebromanilide gemachte Beobachtung erwähnen, dass sich das Acetanilid und Acetparatoluid sehr leicht und quantitativ in wässriger Lösung (— wobei man die Löslichkeit durch Zusatz von Alkohol unbeschadet unterstützen kann —) bromiren lassen, indem man Bromwasser bis zur nicht mehr verschwindenden Gelbfärbung zusetzt; sollte die Anfangs auftretende Gelbfärbung nicht sogleich verschwinden wollen, so muss man die Bromirung durch gelindes Anwärmen im Wasserbade unterstützen.

Schon beim Hinzufügen des ersten Tropfens Bromwasser fällt die bromirte Verbindung in fast vollständig reinem krystallinischen Zustande aus.

¹⁾ Americ. Chem. Journ. 13, 514. ²⁾ Diese Berichte 23, 3334.

³⁾ C. Blacher, diese Berichte 28, 434. ⁴⁾ vergl. oben.

⁵⁾ Diese Berichte 23, 103. ⁶⁾ Americ. Chem. Journ. 13, 514.

⁷⁾ vergl. oben. ⁸⁾ vergl. oben.

⁹⁾ vergl. Gabriel, diese Berichte 24, 3104.

Das Acetanilid liefert das schon von Remmers¹⁾ durch Bromirung in Eisessiglösung mittels Brom erhaltene, bei 167—168° schmelzende Acetparabromanilid und Acetparatoluid das schon von Wroblewsky²⁾ durch Einwirken von Brom auf in Wasser suspendirtes Toluid dargestellte Aceto-*m*-brom-*p*-toluidin.

Die Absicht, die Verallgemeinerung dieser Art der Bromirung durch ihre Anwendung auf die Nitro- und einige Chlor- und Brom-derivate der Anilide und Toluide zu prüfen, muss ich nun aufgeben.

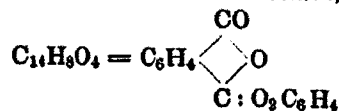
Riga. Juli 1895.

Chemisches Laboratorium am Polytechnicum.

469. Br. Pawlewski: Ueber Allofluorescein.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. v. Deckend.)

Wie ich bereits früher berichtet habe, entsteht bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf Resorcin ein in alkalischen Lösungen stark fluorescirender Körper, welcher in seinen Eigenschaften von Fluorescein verschieden ist. Die Reinigung dieses Productes bereitete mir viele Schwierigkeiten, so dass es mir erst nach vielen Versuchen gelang, einen genügend reinen, oder auch absolut reinen, der Formel



entsprechenden, von Fluorescein sich sowohl durch Zusammensetzung, als auch Eigenschaften unterscheidenden Körper zu erhalten. Diesem Körper lege ich den Namen Allofluorescein bei.

Beim Erwärmen von Phtalylchlorid mit Resorcin auf dem Wasserbade mit Lösungsmitteln, oder auch ohne dieselben, erhält man eine mehr oder weniger rothe, nach der Reinigung mehr oder weniger gelbe, zwischen 130—140° schmelzende, in alkalischer Lösung stark fluorescirende, amorphe Masse, welche bei der Analyse keine übereinstimmenden Resultate giebt. Durch Erwärmen des rothen oder gelben Reactionsproductes während einiger Stunden mit Essigsäureanhydrid auf 150—170°, Abdampfen der Masse bis zur Trockne und mehrmaliges Auskochen derselben mit Alkohol, Essigsäure, erhält man eine amorphe, dem Schellack ähnliche Masse, welche nach Zerreiben kaum schwach gelblich ist und bei der Analyse folgende Resultate liefert.

Analyse: Ber. Procente: H 3.64, 3.38, 3.74, 3.87, 3.69, 3.85.
 „ „ „ C 69.83, 70.10, 69.51, 69.55, 69.63, 69.67.

¹⁾ Diese Berichte 7, 346.

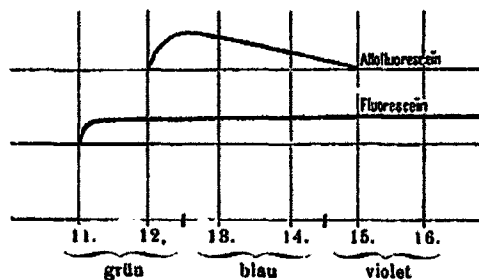
²⁾ Ann. d. Chem. 168, 153.

Während der Körper von der Formel $C_{14}H_8O_4$ für H 3.33 pCt. und C 70.00 pCt. verlangt.

Ein einziges Mal nur gelang es mir diesen Körper als vollkommen weisses, amorphes Pulver zu erhalten. Dieses Pulver schmilzt bei 140° , fluorescirt stark in alkalischen Lösungen und giebt bei der Analyse Resultate, welche vollkommen der Formel $C_{14}H_8O_4$ entsprechen.

Die Eigenschaften des Allofluoresceins sind folgende: Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln fast unlöslich; in sehr kleinen Mengen löst es sich in siedender Essigsäure, etwas mehr in siedendem Essigsäureanhydrid und Aethylacetat. Es scheidet sich aus diesen Lösungen amorph aus. Der frisch erhaltene Körper löst sich ziemlich leicht in Alkalien und Alkalicarbonaten und giebt eine starke Fluorescenz; der trockne oder geschmolzene Körper löst sich selbst in concentrirten (1 : 2) Alkalien sehr schwer; die Lösungen in Ammoniak und Barytwasser fluoresciren grün, jedoch bedeutend schwächer.

Zum Vergleich wurden gleichprocentige alkalische Lösungen in Alkohol von gewöhnlichem und Allo-Fluorescein hergestellt. Diese Lösungen unterscheiden sich in Folgendem: 1. Das Fluorescein löst sich leicht, Allofluorescein schwer und braucht zur vollkommenen Lösung entweder längere Zeit oder Erwärmen der Flüssigkeit. 2. Die Farbe des Fluoresceins ist mehr mild und mehr gelb, die des Allofluoresceins mehr dicht, stärker grün und im durchgehenden Lichte mehr braunroth. 3. Die Absorptionsspectren beider Lösungen unterscheiden sich: Das Absorptionsspectrum des gewöhnlichen Fluoresceins umfasst den grösseren Theil der grünen Strahlen und reicht in Lösungen von 0.03732 pCt. bei einer 4.5 mm dicken Schicht bis zu den violetten Strahlen, während das Allofluorescein ein Spectrum giebt, das weniger von den grünen und violetten Strahlen einnimmt.



Die beigegebene Skizze veranschaulicht besser die Unterschiede der Absorptionsspectren beider Körper. 4. Die gleichprocentigen Lösungen beider unterscheiden sich qualitativ und quantitativ in der Intensität der Fluorescenz gleich nach der Be-

reitung der Lösung und beim Verdünnen mit Wasser: das Allofluorescein giebt eine Lösung von mehr grüner, dichter Fluorescenz, welche bei der Verdünnung aber eher verschwindet, wie beim gewöhnlichen Fluorescein. Das Allofluorescein giebt bei der Verdünnung = 0.00001866 pCt. noch eine deutliche grüne Fluorescenz, welche

erst bei der Verdünnung = 0,000001866 pCt. verschwindet, während bei gewöhnlichem Fluoresceïn bei der Verdünnung = 0,000001866 pCt. die Fluorescenz auf schwarzem Hintergrunde noch sichtbar ist.

Die Ursachen der hier auftretenden Fluorescenz kann ich bisher nicht erklären, das werden erst weitere experimentelle Untersuchungen thun können.

Lemberg. Chem.-techn. Laboratorium der k. k. Technischen Hochschule.

470. H. v. Pechmann: Ueber gemischte Amidine und Tautomerie¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. k. Akademie d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Als »virtuelle Tautomerie« habe ich diejenigen Fälle der Tautomerie bezeichnet, in welchen die tautomeren Verbindungsformen der nämlichen Körperklasse angehören und daher identisch functioniren, während bei der häufiger beobachteten »functionellen Tautomerie« die desmotropen Formen in verschiedene Körperklassen fallen, wie früher ausführlich auseinandergesetzt wurde.

Die virtuelle Tautomerie ist bisher in der Gruppe der Diazoamidoverbindungen, der Amidine und der Formazylderivate am eingehendsten studirt worden, d. h. in Fällen, welche sich durch die allgemeinen Typen



veranschaulichen lassen, worin R = N (Diazoamidokörper), = CH (Amidine), = N:CH.N (Formazylderivate) ist und X und Y zwei verschiedene einwerthige Kohlenwasserstoffradicale repräsentiren. Verbindungs-paare, welche nach diesen Formeln zusammengesetzt sind, zeigen übereinstimmende physikalische und chemische Eigenschaften und existiren demnach nur in einer einzigen Form, während ihre Entstehung und obige Formeln je zwei verschiedene Substanzen erwarten lassen.

Zur Feststellung, ob eine der bezeichneten Verbindungen nach einer fixirten Structurformel zusammengesetzt oder ob sie tautomer ist, kann weder ihre Bildungsreaction — wie unten gezeigt wird —, noch die Natur ihrer Spaltungsproducte herangezogen werden. Die angewendete Methode besteht in der Substitution des labilen Wasser-

¹⁾ Vergl. die frühere Mittheilung, diese Berichte 28, 869.

stoffatomes durch Alkyllirung oder Acylylirung. Entsteht dabei ein einziges Substitutionsproduct, so wird man dem entsprechenden Körper eine bestimmte Formel ertheilen können, erhält man dagegen gleichzeitig zwei isomere Substitutionsproducts, so wird er als tautomer betrachtet werden können.

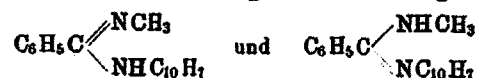
Die Tautomerie der Diazoamidverbindungen ist nach dieser Methode von Meldola und Streatfeild¹⁾ durch mehrere Versuchsreihen nachgewiesen worden. Durch Alkyllirung einer grösseren Anzahl gemischter Diazoamidverbindungen gewannen sie immer ein Gemenge derjenigen zwei Alkylderivate, welche sie auch auf dem Wege der directen Synthese erhalten hatten. Dieser einfachen Interpretation der Meldola-Streatfeild'schen Versuche gegenüber scheint mir die von diesen Chemikern selbst vertretene Auffassung unhaltbar. Zu dem nämlichen Schluss führte die von mir studirte Benzoyllirung eines gemischten Diazoamidkörpers.

Die Tautomerie der gemischten Amidine ist von mir ebenfalls durch Alkyllirung²⁾ bewiesen worden, die der gemischten Formazylderivate folgt aus der von Pechmann und Runge studirten Acetyllirung³⁾ dieser Körper.

Charakteristisch für die bisher beobachteten Fälle der Tautomerie ist nun, dass in denselben — vergl. die obigen Formeln — X und Y immer chemisch ähnlich functionirende Radicale, wie z. B. C_6H_5 , C_6H_4 , CH_3 , C_6H_4Br , $C_6H_4NO_2$, repräsentiren. Die vorliegende Untersuchung wurde angestellt, um zu prüfen, ob Tautomerie auch dann nachweisbar ist, wenn X und Y in ihren Eigenschaften weiter auseinandergehen. Sie führte zu dem früher schon vermutheten Resultat, dass keine Tautomerie stattfindet, wenn X und Y chemisch ungleich functionirende Radicale repräsentiren. Dies wurde durch die Untersuchung folgender Fälle bewiesen:

1. X = CH_3 , Y = β - $C_{10}H_7$: Benzenyl-methyl- β -naphtylamidin.

Für dieses gemischte Amidin giebt es zwei Möglichkeiten:

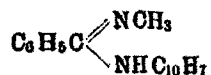


Aus Benznaphtalidimidchlorid und Methylamin einerseits und aus dem Imidchlorid des Methylbenzamins und Naphtylamin andererseits erhält man zwei Verbindungen, welche physikalisch, krystallographisch und chemisch identisch sind. Soweit herrscht vollkommene Analogie mit den früher beschriebenen Phenyltolylamidinen. Während aber letztere tautomer sind, indem sie durch Methyliren ein Gemenge der

¹⁾ Chem. Soc. Journ. 51, 102, 434; 53, 664; 55, 412; 57, 785.

²⁾ Diese Berichte 28, 869. ³⁾ Diese Berichte 27, 1679, 1693.

beiden möglichen Methyl-derivate liefern, kommt dem erhaltenen Methyl-naphtylamidin eine bestimmte Formel und zwar



zu, weil es durch Methylierung nur in ein einziges Product, nämlich in

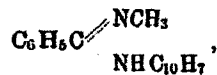


übergeht. Der Beweis dafür wurde durch Vergleich des Reaction-productes mit den beiden möglichen dimethylieren Naphtylamidinen geführt.

Sieht man zur Erklärung der Bildung des nämlichen Amidins von bestimmter Structur nach den beiden Reactionen von immerhin nicht unmöglichen Umlagerungen ab, so liegt folgende Annahme über die Amidinbildung am nächsten. Zuerst wird die Base an das Imidchlorid addirt, wodurch in beiden Fällen natürlich das nämliche Additionsproduct



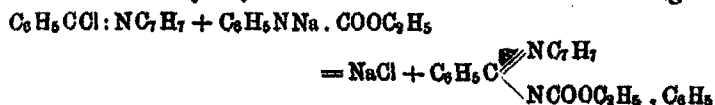
entstehen muss. Dieses zerfällt dann in einerlei Weise in Salzsäure und das gemischte Amidin:



indem das Chloratom mit dem Wasserstoffatom des Methylaminrestes, d. h. dem basischeren der beiden substituirten Ammoniakreste, austritt. Diese Annahme lässt es als selbstverständlich erscheinen, dass bei chemisch ähnlicheren X und Y, wie z. B. bei den Phenyltolylamidinen, der Salzsäureaustritt in zweierlei Sinn erfolgen kann und drängt zu der früher schon erwähnten Anschauung, dass die virtuelle Tautomerie hervorgerufen wird durch die gleichzeitige Entstehung zweier nicht trennbarer, desmotroper Isomeren, welche in einer gewissermaassen racemischen Verbindungsform auftreten. Die Thatsache, dass virtuell tautomere Körper bei der kryoskopischen Untersuchung monomolekulare Zahlen¹⁾ geben, spricht ebensowenig gegen diese Anschauung, wie das analoge Verhalten der Traubensäure gegen die übliche Auffassung dieser Verbindung. Dagegen muss es Bedenken erregen, dass die »Racemie« der Amidine nach Substitution des Imidwasserstoffes nicht mehr zu beobachten ist und noch mehr, dass unter

¹⁾ Benzoylphenyltolylamidin, Mol.-Gew. 197, gab in Benzol im Mittel 192. Vergl. auch die Molekulargewichtsbestimmung gemischter Diazoamidverbindungen von Meldola und Streatfeild, Journ. of the chem. Soc. 57, 804.

Bedingungen, unter welchen nur ein Amidin von bestimmter Structur entstehen sollte, ebenfalls tautomere Körper auftreten. Letzteres folgt aus einer noch nicht publicirten Beobachtung über das Benzenylphenyltolylamidin. Durch Einwirkung von Benz-*p*-toluidimidchlorid auf Natriumphenylurethan entstehen nach der Gleichung:



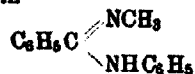
Kochsalz und ein am Stickstoff carbäthoxylirtes Amidin, welches leider nicht krystallisirte und sich von den bekannten Amidinen durch seine Unlöslichkeit in Säuren unterschied. Durch Verseifung mit Kali geht es nicht in das structuralanaloge Amidin, in welchem sich an Stelle der Carbäthoxylgruppe ein Wasserstoffatom befindet, sondern in das früher beschriebene tautomere Benzenylphenyltolylamidin vom Schmp. 132° über.

Analyse: Ber. Proc. N 9.8.

Gef. » » 9.8.

2. X = CH₃, Y = C₆H₅: Benzenyl-methylphenylamidin.

Darstellung und Untersuchung erfolgten nach den bei der Naphtylverbindung angewandten Methoden und führten zu analogen Resultaten. Es wurde nur ein Amidin



erhalten, welches bei der Methylierung ebenfalls nur ein Product,



lieferte. Nimmt man auch hier an, dass der Amidinbildung eine Additionsreaction vorausgeht, so kann die Salzsäureabspaltung wieder nur unter Austritt des in dem stärker basischen Rest befindlichen Wasserstoffatoms erfolgt sein.

Sind die vorstehenden aus den Resultaten der Methylierung auf die Constitution der ursprünglichen Amidine gezogenen Schlüsse auch nicht ganz einwandfrei, so folgt aus ihnen doch mit Bestimmtheit, dass das Auftreten der Tautomerie bei den Amidinen von der relativen Natur der Substituenten abhängig ist.

3. X = H, Y = C₆H₅: Benzenylphenylamidin.

Die Untersuchung, ob diese Verbindung in den beiden möglichen Formen

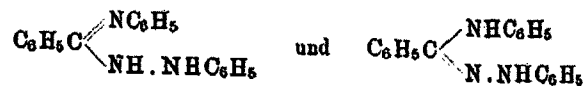


existirt oder ob diese tautomer sind und welche Formel eventuell dem bereits bekannten Amidin zu ertheilen ist, konnte noch nicht abge-

geschlossen werden. Die bisherigen Ergebnisse der systematischen Methylierung machen es aber höchst wahrscheinlich, dass die Verbindung keine Tautomerie zeigt und das bekannte Benzenylphenylamidin, wie auch Bernthsen annimmt, nach der ersteren der beiden obigen Formeln zusammengesetzt ist.

4. $X = C_6H_5$, $Y = NHC_6H_5$: Benzenyl-phenylanilamidin.

Bei der Untersuchung dieses Amidins konnte von der Alkylierungsmethode Umgang genommen werden, weil dasselbe bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzanilidimidchlorid gleichzeitig in den beiden distincten Formen:



entsteht. Beide Körper sind stabil und konnten bisher nicht in einander umgelagert werden. Auch hier liegt die Annahme am nächsten, dass zuerst Addition, dann aber Salzsäureabspaltung in zweierlei Richtung stattfindet. An die Stelle der functionellen Tautomerie tritt hier Isomerie.

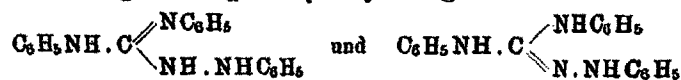
Die Trennung der beiden Amidine konnte leicht bewerkstelligt werden, weil das eine — farblose Nadeln, Schmp. 174—175° — eine schwächere Basis als das andere — gelbliche Prismen, Schmp. 119° — ist. Nach dem Verhalten gegen Quecksilberoxyd, wodurch das erstere leicht oxydirt wird, während das letztere beständig ist, wäre der bei 174—175° schmelzenden Verbindung die erstere, d. h. die Hydrazidformel, der bei 119° schmelzenden Verbindung die zweite, die Hydrazonformel, zu ertheilen. Die von Strache und Iritzer¹⁾ ausgearbeitete, auf dem ungleichen Verhalten von Phenylhydraziden und Phenylhydrazonen gegen kochende Fehling'sche Lösung beruhende Methode zur Unterscheidung dieser Körper führte in dem vorliegenden Fall zu keinem Resultat, weil beide Basen durch jenes Reagens angegriffen wurden.

Gegen diese Auffassung über die Constitution der beiden Amidine scheint zu sprechen, dass bei der Einwirkung von Anilin auf das Imidchlorid des Benzoylhydrazids nur ein einziges Amidin und zwar das bei 174—175° schmelzende, durch Quecksilberoxyd leicht angreifbare entsteht — während die gleichzeitige Entstehung der beiden Isomeren oder wenigstens die des gegen Quecksilberoxyd beständigen Hydrazons zu erwarten gewesen wäre. Es kann indessen nicht befremden, dass die Reaction in diesem Falle etwas anders verläuft. Während sonst die Umsetzung zwischen Imidchlorid und Base in ätherischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen

¹⁾ Monatshefte 14, 33.

Minuten stattfindet, musste wegen der Schwerlöslichkeit und relativ geringen Reaktionsfähigkeit des Benzoylphenylhydrazid-imidchlorids 8—10 Stunden in Benzollösung gekocht werden, so dass die Reactionen eigentlich nicht mehr vergleichbar sind.

Es möge daher noch unentschieden bleiben, in welcher Weise die beiden Amidine zu formuliren sind. Jedenfalls geht aus den vorliegenden Beobachtungen hervor, dass in diesem Falle Tautomerie ausgeschlossen ist. Dadurch verliert aber auch die von Marckwald und Wolff¹⁾ vertretene Anschauung, dass die beiden, den vorstehenden Verbindungen analogen Diphenylanilguanidine



tautomer sind, an Wahrscheinlichkeit.

5. Versuche, den Fall $X = \text{CH}_3$, $Y = \text{NHC}_6\text{H}_5$ zu verwirklichen, führten zu keinem Resultat in der gewünschten Richtung. Weder aus Methylamin und Benzoylhydrazid-imidchlorid, noch aus Phenylhydrazin und Methylbenzamid-imidchlorid konnte ein anderes definirbares Pro-

duct erhalten werden als Formazylobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N} : \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$.

Dieses ist wahrscheinlich durch Verdrängung des Methylaminrestes

aus einem zuerst gebildeten Amidin, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NCH}_3 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$,

durch Phenylhydrazin und darauf folgender, schon früher beobachteter spontaner Oxydation des Zwischenproductes zu Formazylobenzol entstanden.

1. Benzenyl-methyl- β -naphthylamidin.

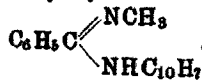
Imidchlorid des Methylbenzamids, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl} : \text{NCH}_3$.

Diese für die Synthese des Amidins nothwendige, noch nicht beschriebene Verbindung wird erhalten, wenn man 2 Th. reines Methylbenzamid mit etwas mehr als 3 Th. Phosphorpentachlorid im Fractionirkolben auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat und das gebildete Phosphoroxychlorid im Vacuum abdestillirt. Schliesslich sublimiren dabei weisse glänzende Nadeln, welche an der Luft zerfliessen und nicht untersucht wurden. Der Rückstand wird im Vacuum über freier Flamme abdestillirt. Man erhält das Imidchlorid als ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum von stechendem Geruch. Es siedet unter 30 mm Druck bei 112°, unter 60 mm bei 124° nicht ganz ohne Zersetzung. Unter 720 mm geht ein kleiner Antheil bei 200—205° über, die Hauptmenge zerfällt

¹⁾ Diese Berichte 25, 3116 und Ann. d. Chem. 286, 346.

in Salzsäure und einen chlorfreien, hochsiedenden Körper, der aus Benzol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 230° krystallisiert. Er ist bisher nicht untersucht worden. Da auch das im Vacuum rectificirte Imidchlorid durch diesen chlorfreien Körper verunreinigt ist, konnten stimmende Analysenzahlen nicht dafür erhalten werden. Dass aber thatsächlich jene Verbindung vorliegt, folgt aus ihrem Verhalten gegen Wasser, wodurch sie in Salzsäure und bei 78° schmelzendes Methylbenzamid verwandelt wird.

Benzenyl- β -naphthylamid-methylimidin,



Diese Verbindung entsteht ohne wesentliche Nebenproducte auf zwei Wegen:

1. Aus Methylbenzamid-imidchlorid und β -Naphthylamin. Zu 20 g Chlorid in 60 g Aether tropft man allmählich eine Auflösung von 18 g Naphthylamin in 180 g Aether und erwärmt schliesslich kurze Zeit auf dem Wasserbad. Das sofort ausfallende Chlorid der neuen Base wird in Wasser aufgenommen und durch Natronlauge zerlegt. Die Base kann von eventuell mitgefälltem Naphthylamin durch Auskochen mit Wasser getrennt werden und wird aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 30 g.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2$.

Procente: C 83.1, H 6.1, N 10.8.

Gef. » » 83.6, » 6.3, » 10.7.

Diamantglänzende Krystalle aus 40 Th. kochendem Alkohol. In den üblichen Solventien schwer löslich. Schmp. 204°.

Pikrat. Löst man die Base in überschüssiger heisser alkoholischer Pikrinsäure, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse, welche aus viel kochendem Alkohol umkrystallisiert wird. Glänzende, schwefelgelbe Prismen, Schmp. 166.5°. — Jodid und Chlorid wurden nicht krystallisiert erhalten.

2. Aus β -Benznaphtalimidimidchlorid und Methylamin. 20 g Chlorid in 100 g Aether wurden mit 20 g wässriger 33procentiger Methylaminlösung 24 Stunden lang unter zeitweisem Umschütteln bei Zimmertemperatur in Berührung gelassen. Dann wurde der Aether abdestilliert, der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgenommen und aus dem Filtrat die Base durch Natronlauge abgeschieden. Ausbeute 18 g.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2$.

Procente: N 10.8.

Gef. » » 11.1.

Die Identität der Verbindung mit der vorher beschriebenen folgt aus dem absolut gleichen Verhalten und den Schmelzpunkten der

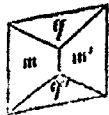
freien Base und des Pikrates und wird durch die krystallographische Untersuchung bestätigt, welche auf gefällige Veranlassung des Hrn. Prof. P. Groth Hr. Dr. Hutchinson aus Cambridge in dankenswerther Weise ausgeführt hat. Derselbe theilt darüber mit:

»Krystalssystem: monosymmetrisch (prismatische Kl.).

$$a : b : c = 1.8456 : 1 : 0.70846.$$

$$\beta = 81.39.$$

Beobachtete Formen: $a = (100) \infty P \infty$, $b = (010) \infty P \infty$, $m = (100) \infty P$, $q = (011) P \infty$.



Die schwach gelblich gefärbten Krystalle sind kurz prismatisch nach der Verticalaxe und bis 2 mm lang und 1 mm dick; einige waren bis 5 mm lang. Von den Flächen der Prismenzone herrscht das Prisma m vor und wird sehr häufig von dem Orthopinakoid a abgestumpft, während das Klinopinakoid b nur selten und schmal zum Vorschein kommt. Das Prisma m ist parallel der Kante ma stark gestreift. Spaltbarkeit nach dem Orthopinakoid (100) vollkommen.

	Beobachtet	Berechnet
$c : q = (001) : (011)$	35.20	—
$a : m = (100) : (110)$	61.18	—
$a : q = (100) : (011)$	88.10	—
$a : c = (100) : (001)$	—	81.39
$m : q = (110) : (011)$	55.33	55.54
$m_1 : q = (110) : (011)$	63.36	63.28

Zwei Präparate, welche nach den beiden Methoden dargestellt worden waren, sind vollständig identisch.

Die Base ist nicht tautomer, sondern durch obige Formel zu veranschaulichen, weil sie bei der Methylierung als einziges Product liefert:

Benzenyl- β -naphthylmethylamid-methylimidin,



Nach beiden Methoden erhaltene Präparate des Methylnaphthylamidins (je 5 g) wurden mit ca. 20 g Jodmethyl im Rohr 10 Stunden (2—3 Stunden genügen jedenfalls auch) auf 100° erhitzt. Aus dem in Wasser löslichen Theil des Reactionsproductes wurde durch Natronlauge eine ölige Base abgeschieden, welche, da weder sie selbst noch ihr Jodid Neigung zum Krystallisiren zeigten, sofort in das

Pikrat verwandelt wurde. Zu dem Zwecke wurde die salzsaure Lösung des Amidins mit überschüssiger alkoholischer Pikrinsäure versetzt, wodurch ein nach einiger Zeit erstarrendes Harz ausgefällt wird, welches aus viel kochendem Alkohol in orangegelben Tafeln krystallisirt. Schmp. 155.5°.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{21}N_5O_7$.

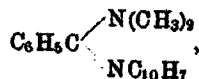
Procente: N 13.9.

Gef. " " 13.9.

Die Formel der Verbindung folgt aus ihrer Identität mit dem aus Methylbenzamid-imidechlorid und β -Methylnaphthylamin¹⁾ dargestellten Amidin. Dieses blieb ebenfalls ölig, sein Pikrat bildete orangegelbe, bei 155.5° schmelzende Tafeln.

Das zur Controlle dargestellte, sich von dem vorhergehend beschriebenen durch die Stellung der Substituenten unterscheidende

Benzenyl-dimethylamid- β -naphthylimidin,



wurde durch zweitägiges Stehenlassen von 10 g Benznaphthalid-imidechlorid in 60 g Aether mit 10 g 33procentiger wässriger Dimethylaminlösung erhalten. Die aus dem salzsäurelöslichen Theil des Reactionproductes durch Alkali abgeschiedene Base zeigte ebensowenig Neigung zum Krystallisiren wie ihr Isomeres. Sie wurde daher in ihr leicht krystallisirendes

Jodid verwandelt, indem die salzsaure Lösung durch Jodkalium ausgefällt wurde. Der langsam fest werdende Niederschlag krystallisirt aus Wasser oder aus seiner Lösung in wenig Alkohol auf Zusatz von Aether in farblosen Prismen vom Schmp. 215° .

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{13}N_2$, HJ.

Procente: N 7.0, J 31.6.

Gef. " " 7.1, " 31.9.

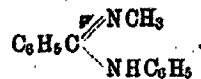
Das Pikrat krystallisirt aus viel kochendem Alkohol in hellgelben Prismen vom Schmp. 150° .

2. Benzenyl-methylphenylamidin.

Durch Wechselwirkung 1. von Methylbenzamid-imidechlorid und Anilin und 2. von Benzanilidimidechlorid und Methylamin erhält man das

¹⁾ Das noch nicht beschriebene β -Methylnaphthylamin wurde durch Kochen von Naphthylamin mit Jodmethyl und Holzgeist gewonnen — wahrscheinlich ist es zweckmäßiger, im Einschlussrohr auf 100° zu erhitzen. Aus dem noch viel unverändertes Amin enthaltenden Basengemenge wurde das Nitrosamin — farblose perlmutterglänzende Blättchen, Schmp. 90° — dargestellt und durch Eintragen in eine Mischung von Stannochlorid, Salzsäure und Alkohol reducirt. Das fast unlösliche Zinndoppelsalz wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Ausbeute schlecht. Die Base, der Aethylverbindung äusserst ähnlich, bildet ein nicht erstarrendes, unter 715 mm Druck bei 296° siedendes Oel.

Benzenyl-phenylamidmethylimidin,



1. Zu 10 g Methylbenzamidimidchlorid in 60 g Aether tropft man 12 g Anilin in 120 g Aether und erwärmt zuletzt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Der Niederschlag wird in Wasser aufgenommen, mit Natronlauge versetzt, durch Wasserdampf vom Anilin befreit und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Farblose Nadeln. Schmp. 134°.

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

Procente: N 13.3.

Gef. » » 13.5.

Pikrat. Aus der salzsauren Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäure gefällt und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Gelbe Säulen, Schmp. 169°.

2. 10 g Benzamidimidchlorid in 60 g Aether wurden mit 10 g 33 procentiger wässriger Methylaminlösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur zusammengestellt. Aus dem salzsäurelöslichen Theil des Reactionsproductes fällt Natronlauge die Base, die aus verdünntem Alkohol ebenfalls in bei 134° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

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

Procente: N 13.3.

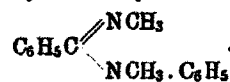
Gef. » » 13.3.

Pikrat. Gelbe Säulen, Schmp. 169°.

Jodid. Aus der salzsauren Lösung der Base durch Jodkalium gefällt. Farblose Nadeln aus Alkoholäther, Schmp. 190°.

Demnach sind die auf beiden Wegen erhaltenen Amidine identisch. Die obige Structurformel kommt der Base deshalb zu, weil sie bei der Methylirung nur ein einziges Product liefert, nämlich

Benzenyl-phenylmethylamidmethylimidin,



Präparate des nach beiden Methoden dargestellten Amidins wurden mit Jodmethyl auf 100° erhitzt. Sollte die Base keine Neigung zur Krystallisation zeigen, so ist sie durch ihr schön krystallisirendes Jodid zu reinigen. Die in allen Solventien, ausser Wasser, leicht lösliche Base krystallisirt aus heissem Ligroin in Prismen vom Schmp. 56°.

Jodid. Farblose Prismen, Schmp. 190°.

Pikrat. Gelbe Nadeln, Schmp. 174°.

Die Formel des vorstehenden dimethylieren Amidins folgt aus seiner Identität mit der aus Methylbenzamidimidchlorid und Methylanilin entstehenden Base, deren Darstellung ich Hrn. Dr. L. Vanino zu verdanken habe. Prismen aus Ligroin, Schmp. 56°.

Jodid. Farblose Prismen, Schmp. 190°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2, HJ$.

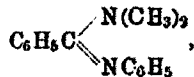
Procente: J 36.1.

Gef. » » 36.3.

Pikrat. Gelbe Nadeln, Schmp. 174°.

Die zur Controlle ebenfalls von Hrn. Dr. L. Vanino dargestellte isomere Base, das

Benzenyl-dimethylamidphenylimidin,



entsteht aus Benzanilidimidchlorid und Dimethylamin und besitzt ganz abweichende Eigenschaften. Es krystallisirt aus Ligroin in derben Prismen vom Schmp. 73—74°.

Jodid. Glänzende Prismen, Schmp. 196°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2, HJ$.

Procente: J 36.1.

Gef. » » 35.5.

Pikrat. Gelbe Nadeln, Schmp. 126°.

3. Die Resultate und experimentellen Details über die Methylierung des Benzenylphenylamidins werden später mitgetheilt werden.

4. Benzenyl-phenylanilamidin.

Die beiden möglichen, unsymmetrisch substituirten Amidine dieser Zusammensetzung entstehen gleichzeitig in ungefähr gleichen Mengenverhältnissen bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzanilidimidchlorid.

Die ihnen vorläufig ertheilten Formeln werden durch ihr Verhalten gegen Quecksilberoxyd gerechtfertigt.



Benzanilidimidchlorid aus 30 g Benzanilid wurde in Ligroin gelöst, vorsichtig mit 31.6 g Phenylhydrazin versetzt und schliesslich kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Durch Auslaugen mit Wasser wird dem Niederschlag das salzsaure Salz des obigen Amidins entzogen, während die isomere, unten beschriebene Base ungelöst zurückbleibt. Der wässrige Auszug wird mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt.

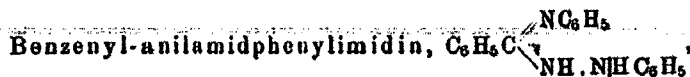
Analyse: Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$.

Procente: C 79.4, H 5.9, N 14.6.
 Gef. » » 79.4, 79.5, » 5.3¹⁾, 6.2, » 14.6.

Gelbe, luftbeständige Prismen aus wenig heissem Alkohol. Schmp. 119°. Löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform. Die Lösung in Chloroform reducirt Quecksilberoxyd nicht. Die alkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid schön roth. In concentrirter Schwefelsäure wird durch Ferrichlorid keine, durch Kaliumdichromat eine rothe Färbung hervorgerufen. Fehling'sche Lösung wird beim Kochen langsam reducirt.

Das salzsaure Salz bildet relativ schwer lösliche Nadeln. Kupfersulfat raft in seiner Lösung einen hellgrünen Niederschlag hervor, welcher beim Kochen nicht verändert wird.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen, die bei 202° unter Zersetzung schmelzen.



wurde 1. neben der vorstehenden Base, 2. aus Benzphenylhydrazidimidchlorid und Anilin ohne weiteres Nebenproduct erhalten.

1. Der in Wasser unlösliche Theil des Reactionsproductes (siehe oben) wird in warmer verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtrirt, mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus Aceton oder viel kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$.

Procente: C 79.4, H 5.9, N 14.6.
 Gef. » » 79.6, » 6.2, » 14.7.

Weisse glänzende, beim Liegen an der Luft sich bräunende Nadeln aus viel kochendem Alkohol. Schmp. 174—175°. Leicht in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol löslich. Die Lösung in Chloroform reducirt Quecksilberoxyd und wird dadurch braun. Die alkoholische Lösung durch Ferrichlorid braun. In conc. Schwefelsäure wird durch Ferrichlorid eine violette Färbung hervorgerufen. Fehling'sche Lösung wird beim Kochen reducirt.

Das salzsaure Salz bildet leicht lösliche Nadeln. Kupfer-vitriol fällt seine Lösung nicht, beim Kochen scheidet sich ein dunkles Oel ab.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen von der Farbe des Kaliumdichromates. Schmp. 175° unter lebhafter Zersetzung.

2. 10 g Benzphenylhydrazidimidchlorid wurden in wenig heissem Benzol gelöst und mit 8 g Anilin 10 Stunden auf dem Wasserbad

¹⁾ Nachweisbarer Verlust an Wasser.

erhitzt. Der beim Erkalten ausfallende Niederschlag wurde in warmer verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Lösung filtrirt, mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$.

Procente: N 14.6.

Gef. » » 14.5.

Glänzende Nadeln vom Schmp. $175-176^\circ$, welche von den nach der 1. Methode erhaltenen nicht zu unterscheiden sind. Ihr Pikrat schmilzt ebenfalls bei 175° .

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. Franz Coblitz für seine treffliche Unterstützung wiederum bestens zu danken.

471. H. v. Pechmann und Ph. Manck: Ueber die Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium und über Diazomethan-disulfonsäure.

(Mittheilung aus dem chem. Lab. d. kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.)
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

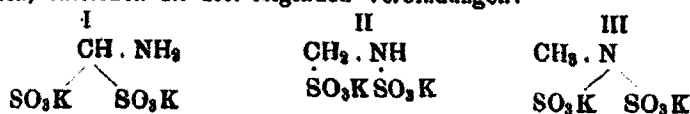
Während schweflige Säure und Cyanwasserstoff in freiem Zustand ohne Einwirkung auf einander sind, vereinigen sie sich in Gegenwart von Alkalien mit grösster Leichtigkeit zu einer Verbindung, welche durch Addition von 2 Mol. primärem Alkalisulfit an 1 Mol. Blausäure entstanden gedacht werden muss. Wir betrachten den Körper als das secundäre Salz einer zweibasischen Sulfonsäure, welche in freiem Zustand nicht existenzfähig zu sein scheint. Zur Untersuchung erwiesen sich ihre charakteristischen Kaliumsalze am geeignetsten, von welchen das secundäre, $HCN, 2 SO_3KH, H_2O$, durch seine Krytallisationsfähigkeit, das primäre HCN, SO_3KH, SO_3H_2 durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist.

Die Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium ist schon von Étard¹⁾ untersucht worden. Nach dem kurz gefassten Bericht über seine Beobachtungen scheint es, als ob er die nämlichen zwei Salze wie wir unter Händen gehabt hätte, obwohl er denselben eine ganz andere Zusammensetzung, nämlich HCN, SO_3KH und $2 HCN, SO_3KH, SO_3H_2, H_2O$ zuschreibt. Étard's Angaben entziehen sich leider einer näheren Controlle, da er die Körper wenig charakterisirt und keine analytischen Belege für ihre Zusammensetzung veröffentlicht. Wir führen deshalb nur an, dass wir Verbindungen mit den von Étard angenommenen Formeln niemals erhalten haben. Nach

¹⁾ Compt. rend. 88, 649.

einer dritten von Étard beschriebenen Substanz haben wir nicht gesucht.

Für die Addition von 2 Mol. Bisulfit an 1 Mol. Cyanwasserstoff giebt es, sei es dass man diesen als Imid C:NH oder als Nitril HC:N auffasst, a priori 3 Möglichkeiten. Je nachdem 2 Sulfogruppen an das Kohlenstoffatom oder je eine Sulfogruppe an das Kohlenstoff- und das Stickstoffatom oder endlich 2 Sulfogruppen an den Stickstoff treten, entstehen die drei folgenden Verbindungen:



Von der schon an und für sich unwahrscheinlichen Formel III ist abzusehen, weil das Salz bei der Spaltung durch Säuren Methylamin liefern müsste, was nicht der Fall ist. Die Formel II, welche uns anfänglich¹⁾ als die zunächst wahrscheinlichste galt, ist ebenfalls auszuschliessen, denn gegen salpetrige Säure zeigt die Verbindung weder das relativ indifferente Verhalten analog constituirter Körper, wie z. B. der Phenylaminosulfonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ oder des benzylaminodisulfonsäuren²⁾ Kaliums $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K} \text{SO}_3\text{K}$, noch liefert sie da-

mit ein Nitrosamin. Dagegen wird sie durch dieses Reagens in eine Diazoverbindung verwandelt, woraus hervorgeht, dass das Additionsproduct nur nach der Formel I zusammengesetzt sein und als das Kaliumsalz der Aminomethandisulfonsäure betrachtet werden kann. Für das Vorhandensein der Amidogruppe spricht ferner auch das unzweideutige Auftreten der Isonitrilreaction mit Chloroform und Kali.

Das durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehende, prächtig krystallisirende gelbe Salz fassen wir als Diazomethandisulfonsaures Kalium $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ < \\ \text{N} \end{smallmatrix}$, H_2O auf, und sind damit in den Stand gesetzt, dem kürzlich dargestellten Diazomethan³⁾ jetzt ein

¹⁾ Diese Berichte 28, Ref. 522.

²⁾ Pechmann, Diese Berichte 20, 2540.

³⁾ Hr. E. Bamberger irrt, wenn er an der Spitze seiner 23. Mittheilung über Diazokörper (diese Berichte 28, 1682) anführt, dass ich »die von ihm veröffentlichte Beobachtung (diese Berichte 27, 915) über die Entetehung von Diazobenzol bei der Einwirkung von Alkalien auf Nitrosoacetanilid auf die Fettreihe übertragen und dadurch zur Entdeckung der Diazoparaffine gelangt sei«. Als ich, damit beschäftigt, mit dem Verhalten des zu einem anderen Zweck (vergl. diese Berichte 27, 1888) dargestellten Nitrosobenzoylurethans gegen die verschiedenen Reagentien vertraut zu werden, die Entstehung des Diazomethans zum ersten Mal beobachtete, war Bamberger's Artikel über die Verseifung des Nitrosoacetanilids noch nicht erschienen.

Sulfosalz dieses interessanten Körpers anreihen zu können. Für unsere Auffassung spricht, dass die Verbindung die typischen Reactionen des Diazomethans und Diazoessigesters zeigt und bezüglich seiner Beständigkeit, wie zu erwarten, in der Mitte zwischen den beiden genannten Körpern steht.

Primäres Aminomethandisulfonsaures Kalium, $\text{CHNH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{K} \cdot \text{SO}_3\text{H}$.

Dieses Salz ist wegen seiner Schwerlöslichkeit zugänglicher als das leichtlösliche Dikaliumsalz und bildet das Ausgangsmaterial für unsere Untersuchung. Wir haben es zuletzt nach folgender, in jedem Maassstab ausführbaren Methode dargestellt.

100 g 99procentiges Cyankalium werden gröblich zerstoßen in eine Kaliumbisulfatlösung eingetragen, welche durch Sättigen einer Lösung 150 g Aetzkali (d. i. etwas weniger als die berechnete Menge) in 600 g Wasser mit gasförmiger schwefliger Säure dargestellt ist. Nachdem man das Cyankalium durch Umschütteln in Lösung gebracht hat, erwärmt man auf dem Wasserbad, wobei die anfangs saure Flüssigkeit nach ca. 30–40 Minuten alkalische Reaction annimmt. Nun säuert man vorsichtig mit Salzsäure an, erwärmt wieder und wiederholt diese Behandlung so lange, bis die Flüssigkeit sauer bleibt. Die Operation nimmt $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden in Anspruch. Aus der erkalteten Lösung wird durch conc. Salzsäure das schwerlösliche Sulfosalz ausgefällt und nach einigen Stunden abgesaugt. Ausbeute 200–250 g.

Das Salz bildet ein schneeweisses, aus winzigen Kügelchen bestehendes Pulver. In Wasser sehr schwer löslich. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in seine Componenten. Für die Analyse wurde es daher in Potasche aufgenommen und aus dieser Lösung wieder ausgefällt.

Das lufttrockne Salz gab folgende Zahlen:

Ber. für $\text{CH}_4\text{KNS}_2\text{O}_6$.

Procente: C 5.2, H 1.7, K 17.0, N 6.1, S 27.9.

Gef. » » 5.3, » 1.8, » 17.2, » 5.9, » 28.1.

Die Lösung des Salzes reagirt sauer. Bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ Kali und Phenolphthaleïn verhielt es sich wie eine einbasische Säure.

Secundäres Aminomethandisulfonsaures Kalium, $\text{CHNH}_2(\text{SO}_3\text{K})_2$.

Ueberlässt man die durch Eintragen von Cyankalium in die Bisulfatlösung erhaltene Flüssigkeit, ohne anzusäuern, einige Tage sich selbst, so krystallisirt obiges Salz in Rhomboëdern oder aus feinen Nadeln bestehenden Drusen aus. Bequemer und reiner erhält man es durch Auflösen des primären Salzes in der nöthigen Menge warmer concentrirter Potaschelösung und Krystallisirenlassen. Aus heissem, schwach alkalischem Wasser kann es umkrystallisirt werden. Das

lufttrockne Salz wurde analysirt. Das Krystallwasser entweicht bei 105°.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3\text{K}_2\text{NS}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$.

Procente: K 27.4, N 4.9, S 22.5, H_2O 6.4.

Gef. » » 27.5, 27.2, » 4.5, » 22.7, » 6.6.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Bei längerem Kochen seiner Lösung zerfällt es in seine Componenten, resp. Ameisensäure und Ammoniak; ausserdem entsteht Thiosulfat und, wenn man zur Trockne eindampft, Rhodanat. Letztere Salze verdanken ihre Entstehung secundären Reactionen. Ph. Manck hat festgestellt, dass Thiosulfat beim Kochen von Sulfid mit Ameisensäure, und Rhodanat beim Erwärmen von Thiosulfat mit Cyankalium entsteht. Es ist daher nicht zulässig, aus der Bildung von Rhodanat, wie Étard es thut, Schlüsse auf die Structur der ursprünglichen Substanz zu ziehen. Beim Erhitzen für sich liefert das Salz die nämlichen Zeretzungsproducte und Schwefel.

Diazomethandisulfonsaures Kalium, $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{C} \begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{matrix}, \text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung kann man folgendermaassen verfahren: Je 28 g primäres Aminosulfonat werden mit 34 g Wasser zu einem gleichmässigen Brei angerührt — oder eventuell mit 34 g Wasser und 7.5 g trockner Potasche in Lösung gebracht und mit 10 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 wieder ausgefällt — auf 15—16° abgekühlt und auf einmal mit 15 g einer 66procentigen Kaliumnitritlösung versetzt. Nun steigt die Temperatur langsam auf 40—45°, das Salz geht nach und nach in Lösung, und nach 10—15 Minuten ist eine orangegelbe, schwach moussirende Flüssigkeit entstanden, welche mit etwas Kalilauge alkalisch gemacht und abgekühlt zu einem orangegelben Krystallbrei des Diazosalzes erstarrt. Ausbeute ca. je 18 g. Zur Reinigung wird das Salz aus 2 Theilen heissem Wasser unter Zusatz von etwas Kali umkrystallisirt. Man erhält es dann in orangegelben Nadeln oder Prismen, welche lufttrocken folgende Zahlen gaben:

Analyse: Ber. für $\text{CK}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$.

Procente: C 4.1, H 0.7, N 9.5, S 21.6.

Gef. » » 4.2, 4.3, 4.3, » 1.0, 1.3, 1.2, » 9.4, 9.6, » 21.8, 20.9,

Procente: K 26.4, H_2O 6.1,

Gef. » » 26.4, » 6.5, 6.1, 5.7.

Zur Krystallwasserbestimmung ist zu bemerken, dass das Salz nur im Vacuum bei 60—90° zur Gewichtsconstanz zu bringen ist. Es wird dabei etwas heller und erleidet selbst bei dieser niedrigen Temperatur eine Veränderung, welche noch genauer zu studiren ist. Bei höherer Temperatur verpufft es und wird dabei unter Entwicklung von Wasser und schwefliger Säure augenblicklich weiss; bei

grösseren Mengen findet diese Erscheinung eher, im Schmelzröhrchen bei 210° statt. Im Rückstand sind von Ph. Manck Sulfat, Thio-sulfat und Formiat nachgewiesen worden; erhitzt man höher, so geht ein Glimmen durch die Masse und es hinterbleibt Sulfat.

Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, diese Lösung reagirt neutral, beim Stehen zersetzt sie sich unter Gasentwicklung und wird sauer. Erhitzt man zum Kochen, so tritt stürmische Stickstoff-entwicklung ein. Ueber die anderen Spaltungsproducte s. u. In Gegenwart von freiem Alkali ist dagegen die Lösung auch in der Wärme relativ beständig, sodass das Salz auf diesem Wege umkrystallisirt werden kann.

In reinem Zustande ist das Salz beliebige Zeit haltbar. Unreine oder feuchte Präparate werden dagegen nach einiger Zeit weiss und enthalten dann Hydrazisalz (s. u.), welches sich übrigens auch beim Stehen einer Diazolösung bildet.

Reducirbare Schwermetallsalze werden unter lebhafter Gasentwicklung reducirt — diese Reaction wird eingehender untersucht werden —, andere Salze rufen keine sichtbaren Veränderungen hervor.

Auch das Verhalten gegen Reductionsmittel, wodurch die gelbe Lösung des Diazosalzes leicht entfärbt wird, ist experimentell noch nicht ganz aufgeklärt.

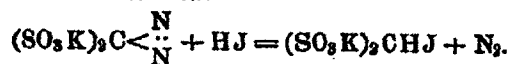
Verhalten gegen Säuren.

Beim Uebergiessen mit Säuren wird das Diazosalz unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt, wobei der Stickstoff quantitativ abgespalten wird:

Analyse: Ber. Procente: N 9.5.

Gef. „ „ 9.4.

Bei vorsichtiger Behandlung mit Jodwasserstoff konnten wir Jodmethandisulfonsäure erhalten:



Die Reaction entspricht demnach vollkommen der Verwandlung des Diazomethans in Jodmethyl und des Diazoessigesters durch Salzsäure in Chloressigester.

Jodmethandisulfonsaures Kalium, $\text{CHJ}(\text{SO}_3\text{K})_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

10 g Diazosalz wurden in ca. 100 g Wasser gelöst und allmählich mit 12 g 30procentiger Jodwasserstoffsäure versetzt. Nach 10 Stunden, als die Lösung fast entfärbt war, wurde mit Alkohol gefällt, der Niederschlag in wenig warmem Wasser aufgenommen und die Lösung mit Aceton vereetzt, worauf das Salz in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln auskrystallisirte. Bei 105° entweichen 2 Mol. Krystallwasser. Die Lösung des Salzes wird durch Salze anderer Metalle nicht gefällt, beim Kochen mit Silbernitrat entsteht Jodsilber.

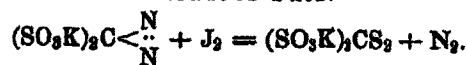
Analyse: Ber. für $\text{CHK}_3\text{JS}_2\text{O}_6, 2\text{H}_2\text{O}$.

Procente: K 18.8, J 33.6, H_2O 8.7.

Gef. » » 18.2, » 33.7, » 8.7.

Verhalten gegen Jod.

Wie Diazomethan dadurch in Methylenjodid, Diazoessigester in Dijodessigester verwandelt wird, so erhält man aus dem Diazosulfosalz dijodmethandisulfonsaures Salz:



Dijodmethandisulfonsaures Kalium, $\text{CS}_2(\text{SO}_3\text{K})_2$.

20 g Diazosalz wurden in 120 g Wasser gelöst, mit einer Lösung von 22 g saurem kohlensaurem Kalium in 88 g Wasser und dann unter Kühlung mit kaltem Wasser portionenweise mit 15 g gepulvertem Jod versetzt. Nachdem unter Stickstoffentwicklung fast alles Jod in Lösung gegangen ist — eventuell wird mit schwefliger Säure entfärbt — scheidet sich beim Abkühlen der grösste Theil des neuen Salzes krystallinisch ab. Neutralisirt man die Mutterlauge, fällt die nebenbei entstandene Schwefelsäure mit Jodbaryum aus, concentrirt das baryum- und schwefelsäurefreie Filtrat und fällt mit Alkohol, so erhält man eine weitere Menge des Salzes neben einer noch nicht untersuchten, leichter löslichen, ebenfalls jodhaltigen Verbindung. Ausbeute ca. 15 g. Krystallisirt aus kochendem Wasser in rechteckigen, glänzenden Blättchen, welche am Licht gelblich werden. Metallsalze fallen nicht, kochende Silbernitratlösung giebt Jodsilber.

Analyse: Ber. für $\text{CK}_2\text{J}_2\text{S}_2\text{O}_6$.

Procente: K 15.5, J 50.4, S 12.7.

Gef. » » 15.5, 15.3, » 50.0, » 12.7.

Methandisulfonsäure.

Behandelt man die beiden jodhaltigen Salze bis zur lebhaften Wasserstoffentwicklung mit Natriumamalgam, neutralisirt mit Jodwasserstoff und fällt mit Alkohol oder Aceton, so erhält man das Kaliumsalz obiger Säure in schönen langen Nadeln. Chlorbaryum fällt aus seiner Lösung das schwer lösliche charakteristische Baryumsalz¹⁾, welches aus Wasser in perlmutterglänzenden, rhombischen Tafeln krystallisirt. Zur Gewinnung dieses Salzes ist die Isolirung des Kaliumsalzes überflüssig; man neutralisirt am besten das Reactionsproduct mit Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_2(\text{SO}_3)_2\text{Ba}, 2\text{H}_2\text{O}$.

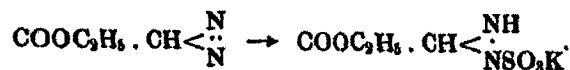
Procente: Ba 39.4.

Gef. » » 39.3.

¹⁾ Strecker, Ann. d. Chem. 148, 92.

Verhalten gegen Sulfit.

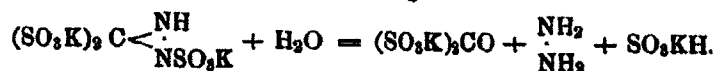
Wie kürzlich¹⁾ gezeigt wurde, addirt sich Diazoessigester glatt an 1 Mol. Sulfit zum Kaliumsalz des Sulfohydrazimethylen-carbon-esters:



Ein analoges Verhalten legt das diazosulfonsaure Salz an den Tag. Das Additionsproduct — sulfohydrazimethylen-disulfonsaures Kalium — unterscheidet sich indessen von dem Diazoessigesterderivat dadurch, dass es an Stelle des Imidwasserstoffes ein Kaliumatom enthält, welches durch schwache Säuren herausgenommen wird:



Gegen kochende Säuren zeigt das Additionsproduct im Wesentlichen das erwartete Verhalten, indem es Hydrazin und Schwefelsäure liefert, wohl nach der Gleichung:



Statt der Methanaldisulfonsäure erhielten wir jedoch schweflige Säure und methanoltrisulfonsaures Salz, dessen Entstehung wohl so zu deuten ist, dass jene Ketosäure zum Theil hydrolytisch in Kohlensäure und schweflige Säure zerfällt, zum Theil letztere unter Bildung von Trisulfonsäure addirt:

*Sulfohydrazimethylen-disulfonsaures Kalium.*

Basisches Salz, $(\text{SO}_3\text{K})_2 \text{C} \begin{array}{c} \text{NK} \\ \diagdown \\ \text{NSO}_2\text{K} \end{array}, \text{H}_2\text{O}$. 30 Th. zerriebenes

Diazosalz werden mit einer Lösung von Kaliumsulfit zu einem Brei angerührt, welche durch Neutralisation von 45 Th. einer aus Kalilauge 1 : 5 hergestellten Bisulfidlösung mit 9—10 Th. Potasche hergestellt ist. Durch gelindes Erwärmen wird die Entfärbung der Masse beschleunigt, welche beim Erkalten zu einem Kuchen erstarrt, der abgesaugt, auf Thon gestrichen und aus wenig heissem alkalischen Wasser umkrystallisirt wird. Kleine Krystalle, enthalten wahrscheinlich 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 170° im Vacuum entweicht. Da das Salz sowohl beim Umkrystallisiren als beim Erhitzen für sich leicht partiell zersetzt wird, war die Erzielung brauchbarer analytischer Daten eine zeitraubende Arbeit.

¹⁾ Diese Berichte, 28, 1847.

Analyse: Ber. für $\text{CK}_4\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_9, \text{H}_2\text{O}$.

Procente: K 34.3, N 6.2, S 21.1, H_2O 4.0.

Gef. » » 33.4, 33.9, 34.2, » 5.9, 5.9, » 21.5 21.6, » 4.5.

Sehr leicht löslich in Wasser. Die Lösung reagirt alkalisch und wird durch Chlorbaryum gefällt. Dieser Niederschlag wird von Salzsäure klar gelöst, beim Erwärmen fällt Baryumsulfat aus. Die am Stickstoff befindliche Sulfogruppe wird dabei quantitativ als Schwefelsäure abgespalten:

Analyse: Ber. Proc.: S 7.0.

» » » 7.1.

Es entweichen schweflige Säure und Kohlensäure, während aus der Lösung beim Erkalten — wenn Schwefelsäure zur Zerlegung angewandt wurde — Hydrazinsulfat auskristallisirt. Die Reaction kann zur bequemen Darstellung dieser Verbindung im Grossen benutzt werden. Nebenbei entsteht Methanoltrisulfonsäure.

Neutrales Salz, $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NSO}_3\text{K} \end{matrix}, 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Wird die con-

centrirte Lösung des basischen Salzes mit Eisessig übersättigt, so krystallisirt das neutrale Salz in kleinen, glänzenden Prismen aus. Auch hier waren gute analytische Zahlen schwierig zu erlangen; sie stimmen am besten mit der Annahme, dass das Salz $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthält.

Analyse: Ber. für $\text{CHK}_3\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_9, 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Procente: K 27.6, N 6.7, S 22.6, H_2O 6.3.

Gef. » » 27.8, » 6.7, » 22.8, 23.6 » 6.1.

Das Salz ist ebenfalls leicht löslich in Wasser. Chlorbaryum fällt nicht. Beim Kochen mit Säuren zeigt es natürlich das Verhalten des basischen Salzes.

Verhalten gegen Wasser.

Die Zersetzung des Diazosalzes durch Wasser verläuft ziemlich complex. Da Diazomethan mit Wasser Methylalkohol, Diazoessigester Glycolsäureester liefert, war zu erwarten, dass das Diazomethansulfonat dadurch in methanoldisulfosaures Kalium, $\text{CH}(\text{SO}_3\text{K})\text{OH}$, verwandelt wird. Statt dieser unter den Bedingungen des Versuches wohl nicht existenzfähigen Verbindung konnten indessen nur ihre Spaltungsproducte, Ameisensäure und Sulfit beobachtet werden, ausserdem waren nicht unbedeutliche Mengen von methanoltrisulfonsaurem Kalium, $\text{C}(\text{SO}_3\text{K})_2\text{OH}$, entstanden. Die Bildung des letzteren ist dadurch zu erklären, dass das gebildete Sulfit sich an noch unverändertes Diazosalz zu Hydrazisalz addirt und letzteres beim Kochen mit Wasser, wie oben erläutert, Methanoltrisulfonat liefert.

Der Beständigkeit der Methanoltrisulfonsäure gegenüber muss es auffallend erscheinen, dass die Methanoldisulfonsäure — nach dem oben Gesagten — so leicht spaltbar sein soll und demnach in dieser Beziehung nicht mit der Tri-, sondern der Monosulfonsäure des Methylalkohols, d. h. dem Additionsproduct aus Formaldehyd und schwefliger Säure vergleichbar ist. Nun will zwar Max Müller¹⁾ durch Sulfurierung von Methylalkohol eine säurebeständige Methanolmono- und auch Disulfonsäure erhalten haben. Die Richtigkeit seiner Angaben vorausgesetzt, müsste es dann je 2 Säuren von der Zusammensetzung der genannten Mono- und Disulfonsäuren geben, nämlich je eine durch Säuren spaltbare und eine beständige. Da aber theoretisch weder zwei Methanolmono- noch zwei Disulfonsäuren denkbar sind, so würde daraus folgen, dass die unbeständigen Säuren nicht als echte Sulfonsäuren, sondern als Schwefligsäureester, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{OSO}_2\text{H}$ und $\text{CHOH}(\text{O} \cdot \text{SO}_2\text{H})_2$ zu betrachten wären — eine Annahme, welche die leichte Spaltbarkeit nicht nur der aus Formaldehyd, sondern auch aller ähnlicher aus Ketoverbindungen und schwefliger Säure entstehenden Additionsproduct erklären würde. Auch das Additionsproduct aus Cyanwasserstoff und Sulfit wäre dann wegen seiner Unbeständigkeit gegen Säuren als Sauerstoffester der schwefligen Säure aufzufassen.

Gegen vorstehende Auffassung spricht jedoch, dass die Müllerschen Säuren, für welche übrigens auch keine analytischen Belege vorliegen, in Wirklichkeit gar nicht zu existiren scheinen, indem der Eine von uns mit Hrn. Dr. F. Coblitz sich wiederholt vergeblich bemüht hat, dieselben darzustellen. Ueberdies kann die Unbeständigkeit der angeführten Sulfitadditionsproducte auch deshalb kein Bedenken gegen ihre Auffassung als echte Sulfonsäuren erregen, weil das Blausäurederivat, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, durch eine Reihe glatter Reactionen in Methandisulfonsäure, über deren Constitution kein Zweifel herrscht, übergeführt werden kann. Um so auffallender muss dann allerdings die grosse Beständigkeit der Methanoltrisulfonsäure erscheinen.

Methanoltrisulfonsäure.

Die Entstehung dieser Säure wurde, wie schon erwähnt, immer dann beobachtet, wenn Methanoldisulfonsäure zu erwarten war. Wir erhielten sie in relativ geringer Ausbeute beim Erhitzen der Hydrazin- und der Diazoverbindung mit Wasser oder Säuren. Am reichlichsten entsteht sie beim Erwärmen des Diazosalzes mit Bisulfitlösung, was nach der oben auseinandergesetzten Annahme über ihren Bildungsmechanismus erklärlich ist. Das schwer lösliche

Kaliumsalz scheidet sich direct ab und wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte 6, 1031.

Analyse: Ber. für $C(OH)(SO_3K)_3, H_2O$

Procenta: C 3.0, H 0.8, K 29.0, S 23.8, H_2O 4.5.
 Gef. » » 3.1, 2.9, » 0.9, 0.9, » 29.7, » 24.2, 23.9, » 4.9.

Das Salz bildet harte, stark glänzende Nadeln und zeigte in jeder Beziehung das Verhalten der zuerst von Albrecht¹⁾ beschriebenen Verbindung, wie wir uns durch einen directen Vergleich mit einem von Hrn. Prof. Rathke gütigst zur Verfügung gestellten Präparat überzeugen konnten.

Baryumsalz. Dieses charakteristische Salz wird aus der Lösung des Kaliumsalzes durch Chlorbaryum in glänzenden Krystallblättchen gefällt.

Analyse: Ber. für $C(OH)(SO_3Ba)_3, 4H_2O$.

Procenta: Ba 37.6, H_2O 13.2.
 Gef. » » 37.6, » 13.4.

Bei der Untersuchung der oben beschriebenen jodhaltigen Verbindungen sind wir von Hrn. Dr. Franz Coblitz auf's Wirksamste unterstützt worden, wofür wir demselben auch an dieser Stelle unsern besten Dank aussprechen.

472. H. v. Pechmann und L. Vanino: Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Urethan.

[Notiz aus dem Laborat. der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]
 (Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Durch äussere Umstände von der weiteren Bearbeitung obigen Themas abgehalten, theilen wir unsere bisherigen Erfahrungen darüber in Kürze mit.

Um eventuell zu einem Benzenylphenylamidin von bestimmter Structur zu gelangen, beabsichtigten wir vom Benzoylurethan auszugehen. Nach den in der Literatur²⁾ vorliegenden Angaben scheint eine bequeme Darstellungsmethode des Körpers nicht bekannt zu sein. Wir glauben deshalb nachstehendes Verfahren mittheilen zu dürfen, welches, zwar noch nicht ausgearbeitet und weit entfernt befriedigend zu sein, immerhin beliebige Quantitäten der Verbindung zugänglich macht. Als Nebenproduct erhalten wir wechselnde Mengen Benzoylallophansäureester, manchmal auch einen noch nicht identificirten Körper vom Schmp. 201°.

Benzoylurethan, $C_6H_5CONHCOOC_2H_5$.

Aequimolekulare Mengen Urethan, Benzoylchlorid und Pyridin werden 10—12 Stunden in kochendem Wasserbad erhitzt. Die dann

¹⁾ Ann. d. Chem. 161, 139.

²⁾ Lössner, Journ. f. prakt. Chem. [2] 10, 254. Hantzsch, diese Berichte 26, 928.

halb erstarrte Masse wird in einem geräumigen Scheidetrichter mit überschüssiger Natronlauge und Aether geschüttelt, bis fast alles Feste verschwunden ist. Aus der alkalischen Flüssigkeit fällt beim Ansäuern ein nach kurzer Zeit erstarrender Körper aus, welcher in kochendem Alkohol aufgelöst wird. Beim Abkühlen krystallisiert zuerst fast reiner Benzoylallophansäureester aus, während sich aus der Mutterlauge, wenn sie warm mit Wasser bis zur Trübung versetzt wird, Benzoylurethan als allmählich zu dicken Säulen erstarrendes Oel abscheidet. Ausbeute schwankend, im günstigsten Fall bisher 50 pCt. vom angewandten Urethan.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$.

Procente: C 62.2, H 5.7, N 7.3.

Gef. » » 62.5, » 5.9, » 7.7, 7.6.

Farblose Nadeln oder Säulen aus verdünntem Alkohol. Schmp. 110° . Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, löslich in Alkalien. Beim Erhitzen für sich zerfällt das Urethan zum Theil in Benzotrinitril, Kohlendioxyd und Alkohol.

Benzoylallophansäureester, $C_6H_5CONHCO NHCOOC_2H_5$.

Bildung siehe oben. Seidenglänzende verfilzte Nadeln aus Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_2O_4$.

Procente: C 55.9, H 5.1, N 11.9

Gef. » » 55.9, 55.9, » 5.3, 5.2, » 12.1.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt auf 179° . Schwer löslich in Alkohol, leichter in den meisten sonstigen Solventien. Erhitzt man die Verbindung über ihren Schmelzpunkt, so wird sie bei $200-205^{\circ}$ wieder fest, während gleichzeitig Benzotrinitril abdestillirt; der feste Körper krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 223° . Gegen Alkalien verhält sich der Allophanester wie eine schwache Säure. Diese Eigenschaft spricht für die oben angeführte symmetrische Formel und macht die ebenfalls mögliche unsymmetrische Formel $NH_2CON \begin{matrix} \text{CO}C_6H_5 \\ \text{CO}OC_2H_5 \end{matrix}$ weniger wahrscheinlich.

Auch Kretzschmar¹⁾, welcher den Körper durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Urethan auf $150-160^{\circ}$ dargestellt hat, bevorzugt — ohne Gründe dafür anzugeben — die symmetrische Formel. Den Schmelzpunkt findet er zwar als »bei etwa 163° « liegend; er hatte jedoch zweifellos die nämliche Substanz wie wir in Händen, da ein von uns nach seinem Verfahren dargestelltes Präparat nach wiederholtem Umkrystallisiren ebenfalls bei 179° schmolz.

¹⁾ Diese Berichte 8, 104.

478. O. Eberhard: Ueber die chlorirten $\alpha\alpha$ -Dithienyle.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Bei meinen ersten mit Hrn. Prof. Töhl zusammen gemachten Versuchen ¹⁾ über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Thiophen und von Schwefelsäure auf Monochlorthiophen hatten wir ein nicht rein darstellbares Monochlordithienyl, sowie ein Di- und Trichlordithienyl erhalten, die Frage aber, ob dies Derivate eines $\alpha\alpha$ -Dithienyls seien, offen gelassen. Ebenso war noch die Frage nach der Constitution des bei 33° schmelzenden Dithienyls ²⁾ offen. Bald darauf wurde von Auwers ³⁾ das $\beta\beta$ -Dithienyl beschrieben, und fast gleichzeitig gelang es mir, das $\alpha\alpha$ -Dithienyl ⁴⁾ synthetisch darzustellen, sowie das Töhl'sche Dithienyl als identisch mit diesem zu erkennen. Aus letzterem konnte ich auch die α -Thiophensäure darstellen.

Ich kann jetzt noch hinzufügen, dass die Perbromderivate beider Dithienyle den Schmp. 257° zeigen und dass sich beide in gleicher Weise am Sonnenlicht grün färben.

Constitutionsbestimmung der chlorirten Dithienyle.

Die bei der Behandlung von Monochlorthiophen mit conc. Schwefelsäure ⁵⁾ erhaltenen Producte, welche wesentlich Monochlordithienyl enthielten, erwärmte ich einzeln mit einem grossen Ueberschuss von Sulfurylchlorid, bis die Gasentwicklung aufhörte, schüttelte das Reactionsproduct mit viel Wasser durch, löste die ausgeschiedene und getrocknete Masse in siedendem Benzol, welchem ich alsdann soviel heissen Methylalkohol zusetzte, dass eben eine Trübung eintrat. Aus jeder Lösung krystallisirte das

Tetrachlordithienyl, $C_8H_2Cl_4S_2$,

in kleinen, gelblich-braunen Nadeln vom Schmp. 125—125.5° (126.5 bis 127° corr.). Leicht löslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff weniger in Aethylalkohol, schwer in Methylalkohol.

Analyse: Ber. für $C_8H_2Cl_4S_2$.

Procente: Cl 46.6.

Gef. " " 46.4.

Tetrachlordibromdithienyl, $C_8Br_2Cl_4S_2$,

erhielt ich durch Erwärmen des vorigen Körpers mit Brom und Krystallisation des vom überschüssigen Brom befreiten Productes aus heissem Benzol in harten, gelblichen Nadeln vom Schmp. 185.5—186° (189.5 bis 190° corr.). Ziemlich löslich in heissem Benzol und Toluol,

¹⁾ Diese Berichte 26, 2945.

²⁾ Diese Berichte 27, 665.

³⁾ Diese Berichte 27, 1741.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 2919.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 2947.

schwer in kaltem Benzol und Toluol, sowie in kaltem und heissem Aethyl- und Methyialkohol.

Chlorirung des $\alpha\alpha$ -Dithienyls, des Di- und Trichlordithienyls.

In derselben Weise, wie beim Monochlordithienyl angegeben, konnte ich aus diesen 3 Körpern das bei $123-124^{\circ}$ schmelzende Tetrachlordithienyl, sowie das bei $201-202^{\circ}$ schmelzende Tetrachlor-dibromdithienyl darstellen.

Analyse des Tetrachlordithienyls aus $\alpha\alpha$ -Dithienyl:

Ber. Procente: Cl 46.6.
Gef. " " 46.3.

Perchlordithienyl, $C_8Cl_6S_2$,

erhielt ich in gleicher Weise aus $\alpha\alpha$ -Dithienyl, Mono-, Di- und Trichlordithienyl, indem ich aus diesen erst, wie beschrieben, das Tetrachlordithienyl darstellte und 1 Mol. davon mit etwas mehr als 2 Mol. Sulfurylchlorid im Einschlussrohr $\frac{1}{2}$ Stunde auf 200° erhitze. Das Product kochte ich mit Alkohol aus und krystallisirte aus Benzol. Lange, röthlichgelbe Nadeln vom Schmp. $206.5-207.5^{\circ}$ ($211.5-212.5^{\circ}$ corr.).

Analyse: Ber. Proc.: Cl 57.05.
Gef. " " 57.0.

Leicht löslich in heissem Benzol, sehr schwer in heissem Alkohol.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass alle von mir früher beschriebenen Dithienyl-derivate Abkömmlinge des $\alpha\alpha$ -Dithienyls sind.

Zur Darstellung des Di- und Trichlordithienyls mittels Sulfurylchlorid habe ich zu bemerken, dass nach neueren Versuchen von mir zum Gelingen der Reaction die Anwesenheit einer Spur Acetylchlorid nöthig ist, wie solche in dem mit Eisessig condensirten Sulfurylchlorid immer enthalten ist.

Zur Wiedergewinnung von Thiophen aus dessen Sulfosäure will ich bemerken, dass das Calcium- und Baryum-Salz durch conc. Salzsäure schon bei 100° zersetzt werden, indem sich alles Thiophen abscheidet. Ebenso leicht wird auch die Chlorthiophensulfosäure zersetzt.

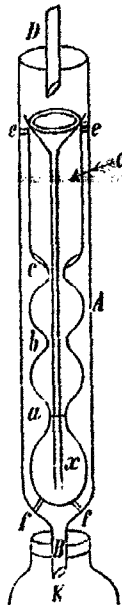
Chemisches Laboratorium. Ludwigslust i/M.

474. J. J. L. van Rijn: Ueber einen neuen Extractions-
apparat.

(Eingegangen am 1. Octob.; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Nach dem von A. Smetham und v. Ledden-Hulsebosch angewendeten Princip habe ich einen Apparat herstellen lassen, der nach meiner Ansicht dem Perforator gegenüber folgende Vortheile besitzt: Man extrahirt bei einer Temperatur, welche dem Siedepunkte der extrahirenden Flüssigkeit (Aether, Benzol u. s. w.) sehr nahe liegt.

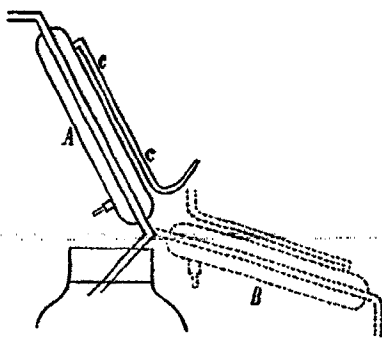
Der Apparat ist leicht zu reinigen und so eingerichtet, dass man für die Extraction einer Flüssigkeit die Wägung umgehen kann; an deren Stelle tritt eine einfache Messung. Der Apparat besteht aus einem weiten Glasrohr A, welches unten in ein schmäleres Röhrchen B endet, einem Rohre C, welches bei a, b und c eingegengt ist und ausserdem bei e vier gleich grosse Löcher hat. Auf der Verengung bei a befindet sich ein Theilstrich, der von dem unteren Raum genau 20 ccm abtheilt; das Rohr C ruht mit angeschmolzenen Glasstückchen bei e und f in dem Rohre A. In das Rohr C wird ein Trichterrohr aufgehängt, welches fast bis an den Boden von C reicht. Die Wirkung des Apparates wird jetzt leicht ersichtlich sein. — Die Flüssigkeit, welche extrahirt werden soll (Extractlösung, Milch u. s. w.), wird mittels einer Pipette oder durch das Trichterrohr in den Raum x gebracht. Die Aetherdämpfe, welche aus K aufsteigen, gehen durch B, erwärmen alsdann den Raum x und gehen weiter um e bis in den Kühler D. Die Aethertropfen fallen in das Trichterrohr, gehen durch die Flüssigkeit in x, sättigen sich dort mit Alkaloid oder Fett und steigen neben dem Trichterrohr in die Höhe, um durch die Löcher bei c wieder in das Kölbchen K herunter zu fallen. Besonders zeigt sich der Vortheil des Apparates, wenn man mehrere Bestimmungen derselben Flüssigkeit oder desselben Extractes machen will. Man fertigt alsdann eine Lösung von bestimmter Concentration an und bringt jedes Mal 20 ccm (welche alsdann $\frac{1}{x}$ Theil des Extractes bedenten) in den Raum x, also bis an den Theilstrich, und verfährt im Uebrigen wie von van Ledden-Hulsebosch angegeben ist.



475. J. J. L. van Rijn: Eine Modification des Liebig'schen Kühlapparates.

(Eingegangen am 1. Octob.; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Um einen Liebig'schen Kühler gleichzeitig als Rückflusskühler verwenden zu können, habe ich folgende Aenderung in der Construction getroffen: Das eine Rohrende wird ungefähr um 120° umgebogen, der Kork, in welchem der Kühler angebracht werden soll,



wird schräg durchbohrt und der umgebogene Theil des Kühlers hineingesteckt, wie in der Zeichnung A angegeben ist. Die abgekühlte Flüssigkeit wird auf diese Weise in den Apparat (Kölbchen oder Extractionsapparat) zurückfließen. Dreht man jetzt den Kühlapparat im Korke um die Axe des umgebogenen Rohrendes um 180° , so wird die abgekühlte Flüssigkeit aus B ablaufen. Da-

mit der Kühlapparat mit Wasser gefüllt bleibt, kann man an den Einflussstellen ein umgebogenes Rohr c-c anbringen, wodurch ausserdem noch das Umdrehen des Apparates erleichtert wird, da die zur Zu- und Ableitung des Wassers nothwendigen Gummiröhren im anderen Falle hinderlich sind.

476. J. W. Brühl: Spectrochemie des Stickstoffs.

Dritte Mittheilung¹⁾.

[Auszug aus Zeitschr. physik. Chem. 16, 193 und 226 (1895).]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

Die Ermittlung des spectrochemischen Zusammenhangs unter den zahllosen Verbindungen des Stickstoffs und die Feststellung der Constanten dieses Elements in seinen so mannigfaltigen Combinationsformen durfte von vornherein als lohnendes und künftigen Forschungen im Gebiete der Stickstoffchemie nutzbringendes Unternehmen gelten. Allein nicht minder gewiss waren die Schwierigkeiten, die in der zweckentsprechenden Auswahl des Stoffes, namentlich aber auch in

¹⁾ Erste, vorläufige Mittheilung: diese Berichte 26, 806 (1893); zweite Mittheilung: Ueber einige Eigenschaften und die Constitution des freien Hydroxylamins und seiner Homologen, a. a. O. 2508.

der Beschaffung desselben zu erwarten waren. Dankbar gedenke ich daher der vielseitigen Hilfe, welche mir von geschätzten Fachgenossen durch Ueberlassung zahlreichen und kostbaren Untersuchungsmaterials zu Theil geworden ist.

In dieser Weise haben zu dem bisher in der Zeitschrift für physikalische Chemie veröffentlichten und 132 Körper umfassenden Thatsachenbestand freundlich beigetragen die HH. E. Bamberger, A. Berg und F. Chancel, L. Claisen, Th. Curtius, A. Falck, die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, S. Gabriel, L. Gattermann, P. Jacobson, A. Hauptli, O. Hinsberg, S. Hoogewerff und W. A. van Dorp, A. Ladenburg, A. Pinner, H. von Pechmann und C. Stoehr. Ein inzwischen weiter angewachsenes, umfangreiches Material, bei dessen Herbeischaffung mir wieder viele Fachgenossen behülflich gewesen sind, soll demnächst publicirt werden.

Die Messungen, nur an sorgfältigst gereinigten Präparaten ausgeführt, geschahen mit Hilfe ausgezeichnete Instrumente¹⁾, sodass die erzielte Genauigkeit die zur Zeit überhaupt erreichbare darstellt. Es wurde ausser Siedepunkt, Schmelzpunkt und Dichte noch der Brechungsindex für sechs verschiedene Lichtarten bestimmt und die Molekularrefraction $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d} = \mathfrak{M}$ für die Linie α des Wasserstoffspectrums und für Natriumlicht, sowie die Molekulardispersion $\left(\frac{n^2\gamma-1}{n^2\gamma+2} - \frac{n^2\alpha-1}{n^2\alpha+2}\right) \frac{P}{d} = \mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ berechnet. Diese beiden Ausdrücke sind bekanntlich die einzigen, auch bei verschiedenen Aggregatzuständen nahezu constanten und eben aus diesem hier maassgebenden Gesichtspunkte wurden sie allein den Untersuchungen zu Grunde gelegt.

Der erste Gegenstand, welcher einer eingehenden Untersuchung unterworfen wurde, war der Einfluss der Isomerie. Zu diesem Zwecke diente ein Material von 58 isomeren Stickstoffverbindungen, welches die folgenden, in dieser Mittheilung kurz zusammengefassten Ergebnisse lieferte.

A. Sättigungsisomere Verbindungen.

Derartige Isomere besitzen niemals auch nur annähernd gleiches Refraktions- oder Dispersionsvermögen, wie auch ihr übriges Verhalten meist starke Abweichungen zeigt. Bei den verschiedenen Klassen solcher Körper ergaben sich indessen nachstehende regelmässige Beziehungen:

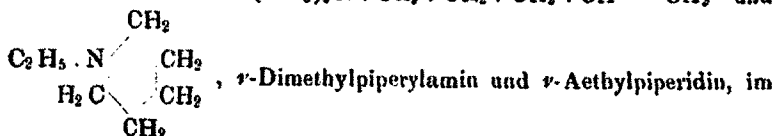
¹⁾ Unter Anderen eines neu construirten Pulfrich'schen Totalreflectometers, welches auf meine Veranlassung nunmehr auch für Wasserstofflicht adaptirt worden ist und jetzt in dieser bedeutend erweiterten Leistungsfähigkeit von der Firma Carl Zeiss in Jena angefertigt wird.

1. Bei den Nitroverbindungen ist die molekulare Refraction und Dispersion kleiner, dagegen sind Siedepunkt, Dichte und Brechungsindices grösser als bei den isomeren Nitriten.

2. Bei den Pyridinabkömmlingen sind alle die genannten physikalischen Constanten erheblich kleiner als bei irgend welchen Isomeren der aromatischen Reihe (z. B. Picolin gegenüber Anilin), ebenso verhalten sich Pyrazine gegenüber isomeren aromatischen Hydrazinen.

3. Eine sogenannte dreifache Stickstoffkohlenstoffbindung (Nitrilbindung) ist in Bezug auf Refractions- und Dispersionsvermögen weder zwei sogen. doppelten Stickstoffkohlenstoffbindungen (Carbimbindung), noch zwei Aethylenbindungen gleichwerthig.

4. Gesättigte, heterocyclische Stickstoffverbindungen (wie Piperidin) besitzen kleineres Refractions- und Dispersionsvermögen, aber höheren Siedepunkt, höhere Dichte und Brechungsindices als isomere olefinische Körper und verhalten sich demnach den übrigen (stickstofffreien) heterocyclischen und homocyclischen Kohlenstoffverbindungen ganz analog. Als interessantes Beispiel seien hier die Zahlen für die Isomeren $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$ und



Vergleich mit Hexylen und Hexahydrobenzol zusammengestellt:

	Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	M_z	$M_y - M_z$
Hexylen	68°	0.6825	1.3939	29.45	0.92
Hexahydrobenzol ¹⁾	79°	0.790	1.426	27.56	0.67
ν -Dimethylpiperylamin	117°	0.7577	1.4194	37.65	1.20
ν -Aethylpiperidin	128°	0.8249	1.4419	36.19	1.03

5. Die Gegenwart von Aethylenbindungen beeinflusst die Grössenordnung der Molekularrefraction und -dispersion auch bei den Stickstoffverbindungen in entscheidender Weise, wie schon aus Vorstehendem ersichtlich, und erhöht diese Constanten in stärkerem Maasse als irgend welche anderen Bindungsweisen.

¹⁾ Die Constanten für Hexylen und Hexahydrobenzol (Hexamethylen) sind meiner Untersuchung über die Constitution des Benzols, Journ. f. prakt. Chem. 49, 240, 250, 251 (1894) entnommen, bis auf den von Baeyer mitgetheilten Siedepunkt des Hexahydrobenzols: Ann. d. Chem. 278, 115 (1894). Seither sind die von mir für das Hexamethylen theoretisch abgeleiteten Constanten von Hrn. N. Zelinsky, diese Berichte 28, 1024 (1895), experimentell bestimmt und in befriedigendem Maasse bestätigt gefunden worden.

B. Stellungsisomere Körper.

Derartige Verbindungen des Stickstoffs verhalten sich spectrometrisch nicht in allen Fällen gleich, sie lassen sich vielmehr eintheilen in solche von annähernd identischem und in solche von abweichendem Refractions- und Dispersionsvermögen.

1. In die erstere Kategorie gehören die isomeren Ketoxime, Aldoxime und, wie es scheint, auch die Aldoxim-Sauerstoffäther. Diese in Bezug auf Molekularrefraction und -dispersion nicht bemerkbar differirenden Verbindungen unterscheiden sich dagegen in den übrigen physikalischen Eigenschaften derart, dass Siedepunkt, Dichte und Brechungsindices bei den Ketoximen stets höher sind als bei isomeren Aldoximen oder deren Sauerstoffäthern.

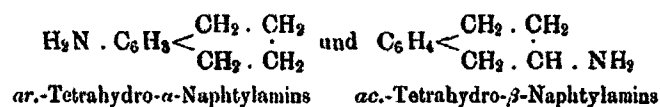
2. Von den stellungsisomeren Aminen sind gewisse Arten *isospectrisch*, d. h. sie zeigen gleiches oder annähernd gleiches Refractions- und Dispersionsvermögen, andere sind *heterospectrisch*.

Isospectrisch sind die *zweigisomeren* Amine. Als solche bezeichne ich diejenigen, in welchen sich eine gleiche Anzahl gleich gesättigter und gleich grosser Radicale von dem Stickstoffstamme abzweigen und bei denen also die Isomerie lediglich in einer verschiedenen Gruppierung der Atome innerhalb der abgezweigten Kohlenstoffreste besteht. Dahin gehören also z. B. die isomeren Butylamine, Toluidine, Xylidine etc.

3. *Kernisomere* Amine, wie z. B. Benzylamin und Toluidin, Isochinolin und Chinolin u. s. w., in welchen der Stickstoff mittelbar oder unmittelbar mit dem aromatischen Kern verbunden ist, sind dagegen *heterospectrisch*. Kernisomer und heterospectrisch sind ferner auch Cyanverbindungen von der Art wie Benzylecyanid und Tolunitril. Dahin gehören wahrscheinlich auch solche isomeren Amine wie 3-Aminopropen (Allylamin) und 2-Aminopropen, in denen der Stickstoff in einem Falle mit dem paraffinischen Reste C. C, im anderen mit dem olefinischen C: C vereinigt ist.

Von allen derartigen Kernisomeren besitzt dasjenige grösseres Refractions- und Dispersionsvermögen, in welchem der Stickstoff unmittelbar mit dem ungesättigten Radical verknüpft ist.

Zur Illustration dieses wichtigen und folgenreichen Satzes mögen hier die Constanten des



im Vergleich mit denjenigen der Toluidine und des ihnen isomeren Benzylamins zusammengestellt werden.

	Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	M_2	$M_1 - M_2$
<i>ac.</i> -Tetrahydro- β -Naphthylamin	250°	1.0317	1.5557	45.88	1.88
<i>ar.</i> -Tetrahydro- α -Naphthylamin	273°	1.0573	1.5839	46.66	2.20
Benzylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 - NH_2$	185°	0.9822	1.5392	34.12	1.48
<i>o</i> -Toluidin	198.5°	0.9986	1.5665	34.98	1.89
<i>m</i> -Toluidin					
<i>p</i> -Toluidin ¹⁾					
	197°	0.9986	1.5647	34.97	1.91
	198°	—	—	35.58	1.94

Vergleicht man zunächst die beiden Naphthalinabkömmlinge mit einander, so findet man, dass bei der alicyclischen β -Verbindung das Refraktions- und Dispersionsvermögen kleiner ist als bei der isomeren aromatischen α -Verbindung und es zeigt sich ferner auch Dichte, Brechungsindex und Siedepunkt der beiden Körper in demselben Verhältniss stehend. Bei dem Benzylamin, in welchem der Stickstoff, wie in dem β -Naphthylaminderivat, sich in der aliphatischen Seitenkette befindet, sind nun ebenfalls sowohl Molekularrefraction und -dispersion, als auch Dichte, Brechungsindex und Siedepunkt viel niedriger also in den isomeren Toluidinen, welche den Stickstoff, wie der Abkömmling des α -Naphthylamins, direct mit dem aromatischen Kern verbunden enthalten.

Die grosse Verschiedenheit, welche von Bamberger in seinen wohlbekanntten Untersuchungen betreffs der chemischen Natur des *ac.*-Tetrahydro- β -Naphthylamins und des *ar.*-Tetrahydro- α -Naphthylamins nachgewiesen wurde, finden wir also auch in den sämmtlichen physikalischen Eigenschaften dieser Isomeren wieder. Aber noch mehr: es zeigt sich ferner die merkwürdige Parallele zwischen dem *ac.*-Tetrahydro- β -Naphthylamin und dem Benzylamin einerseits, zwischen dem *ar.*-Tetrahydro- α -Naphthylamin und den Toluidinen andererseits, wie im chemischen, so auch, und zwar gleich frappant, im gesammten physikalischen Verhalten dieser Körper.

4. Stammisomere Amine sind ebenfalls *heterospectrisch*, d. h. solche Amine, in denen die Anzahl der mit dem Stickstoffstamme verbundenen Kohlenwasserstoffreste eine verschiedene ist, wie in $(C_3H_7)NH_2$, $(CH_3)(C_2H_5)NH$ und $(CH_3)_3N$. Die Stammisomerie der Amine ist dadurch charakterisirt, dass Refraktions- und Dispersionsvermögen um so grösser, Siedepunkt, Dichte und Brechungsindices dagegen um so kleiner werden, je mehr Kohlenstoffatome sich mit dem Stickstoff direct vereinigen²⁾. Primäre, secundäre und tertiäre

¹⁾ Dichte und Brechungsindices des festen *p*-Toluidins, welche bei viel höherer Temperatur (59°) bestimmt wurden, sind aus diesem Grunde hier nicht vergleichbar.

²⁾ Eine analoge Correlation zwischen Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex findet auch, wie ich früher nachgewiesen habe (Ann. d. Chem. 203, 16 und 20 [1830], bei der Abzweigung von Kohlenwasserstoffresten vom

Amine unterscheiden sich also, wenn stellungsisomer, in zweifacher Weise scharf von einander, indem tertiäre Amine das grösste, primäre Amine das kleinste Refractions- und Dispersionsvermögen zeigen, während Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex in umgekehrter Grössenordnung stehen. Die isomeren secundären Amine nehmen in allen diesen physikalischen Eigenschaften eine Mittelstellung ein.

Auf Grund dieser näheren Kenntnisse der Isomerieinflüsse wurde nun der Plan für die fortzuschreitenden Untersuchungen entworfen, welcher in den folgenden Abhandlungen zur Entwicklung kommen wird.

Heidelberg, im September 1895.

477. J. W. Brühl: Spectrochemie des Stickstoffs.

Vierte Mittheilung.

[Auszug aus der Zeitschr. physikal. Chem. 16, 497 (1895).]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

Die spectrometrischen Constanten des Stickstoffs in den Aminen.

Aus den in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Untersuchungen über den Einfluss der Isomerie ergab sich bereits mit Bestimmtheit, dass die spectrometrischen Eigenschaften des Stickstoffatoms selbst in verhältnissmässig so einfachen Körpern wie in den Aminen nicht unabhängig sind von der näheren Beschaffenheit der betreffenden Verbindungen. Dass z. B. die Natur der Amine als primär, secundär und tertiär nicht ohne entscheidende Einwirkung ist, war ohne Weiteres ersichtlich und ebenso waren verschiedene Einflüsse der Structur der Substituenten unverkennbar. Es handelte sich nun zunächst darum, festzustellen, ob hier regelmässige und quantitativ constante Beziehungen obwalten.

Primäre Amine.

In der folgenden Tabelle sind diejenigen Resultate vollständig zusammengestellt, welche die primären Amine der Fettreihe und solche olefinischen, in denen das mit dem Stickstoff direct vereinigte Kohlenstoffatom ein gesättigtes, aliphatisches ist, ergaben.

Kohlenstoffatom statt. Molekularrefraction und -dispersion sind aber in diesem Falle unabhängig von der Anzahl der abgezweigten Radicale und bei hierhergehörigen Isomeren nicht merkbar verschieden. Der Stickstoff ist also erheblich empfindlicher gegen constitutive Einflüsse als der Kohlenstoff.

Tabelle I.

		r_{α}	r_{Na}	$r_{\gamma} - r_{\alpha}$
1. Propylamin	C_3H_9N	2.29	2.44	0.07
2. Isopropylamin	C_3H_9N	2.45	2.61	0.08
3. Butylamin secund.	$C_4H_{11}N$	2.36	2.50	0.08
4. Isobutylamin	$C_4H_{11}N$	2.28	2.41	0.07
5. Isoamylamin	$C_5H_{13}N$	2.37	2.49	0.06
6. Allylamin	$C_3H_7=N$	2.16	2.35	0.08
7. Camphylamin	$C_{10}H_{19}=N$	2.42	2.48	0.08
8. Aethylendiamin	$C_2H_8N_2$	2.28	2.41	0.08
9. Aethylendiaminhydrat	$C_2H_{10}ON_2$	2.19	2.37	0.07
Mittelwerthe für H_2N-C-		2.311	2.446	0.074

Die unter r_{α} und r_{Na} angegebenen Zahlen stellen die Atomrefraction eines Stickstoffatoms dieser Verbindungen in Bezug auf die Linie α des Wasserstoffspectrums und für Natriumlicht, der Werth $r_{\gamma} - r_{\alpha}$ die Atomdispersion dar. Abgeleitet wurden diese Werthe aus den betreffenden Molekularrefractionen resp. -dispersionen durch Subtraction des spectrometrischen Aequivalents der mit dem Stickstoff vereinigten Reste. Die Mittelwerthe für H_2N-C- geben also die durchschnittliche Atomrefraction resp. -dispersion eines Stickstoffatoms an, und zwar gebunden an zwei Wasserstoffatome und an ein aliphatisches Kohlenstoffatom.

Die einzelnen Zahlenwerthe zeigen eine überraschende Stetigkeit und nirgends Abweichungen, welche die möglichen Versuchsfehler überschreiten. Es ist also hierdurch sicher festgestellt, dass die spectrometrischen Aequivalente des Stickstoffs in derartigen Verbindungen sehr annähernd constant sind und dass somit Molekularrefraction und -dispersion voraus berechnet werden kann.

Vergleicht man die obigen Constanten mit denjenigen, welche ich zwei Jahre zuvor¹⁾ für den Stickstoff im gasförmigen Ammoniak, im Hydroxylamin und in den β -Alkylhydroxylaminen abgeleitet hatte, so ergibt sich das interessante Resultat, dass alle gleichnamigen Grössen innerhalb der Versuchsfehler identisch sind:

Tabelle II.

		r_{α}	r_{Na}	$r_{\gamma} - r_{\alpha}$
In Primäraminen, aliphatisch gebunden	H_2N-C-	2.311	2.446	0.074
Im Ammoniakgas	H_2N	2.321	2.497	0.072
Im Hydroxylamin	H_2N-O	2.349	2.510	0.067
Im β -Methylhydroxylamin	H_2N-C-O	2.325	2.479	0.076

Weder die Atomrefractionen, noch die Atomdispersion des Stickstoffs ändert sich also bei der Ersetzung eines Wasserstoffatoms des Ammoniaks durch Sauerstoff oder durch aliphatischen Kohlenstoff.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2519.

Es ist sogar keine Aenderung nachweisbar, wenn zwei Wasserstoffatome vertreten werden, das eine durch Hydroxylauerstoff, das andere durch aliphatischen Kohlenstoff. Wir werden später sehen, dass die Sachlage sich wesentlich ändert, wenn zwei Wasserstoffatome durch Kohlenstoff ersetzt werden.

Auf die Tabelle I zurückkommend, ist noch zu bemerken, dass es keinen entscheidenden Einfluss ausübt, ob die in das Ammoniak eingeführten organischen Reste an sich gesättigt oder ungesättigt sind, wenn nur das direct mit dem Stickstoff zusammenhängende Kohlenstoffatom ein gesättigtes ist. Das Verhalten des Allylamins und Camphylamins bestätigt dies. Die Radicale können auch der aromatischen Reihe angehören, ohne dass hierdurch, wenigstens hinsichtlich der Refraction des Stickstoffatoms, ein erheblicher Unterschied entsteht — insofern nur wieder das unmittelbar an den Stickstoff gekettete Kohlenstoffatom, wie in dem Benzylamin, $H_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, oder im *ac.*-Tetrahydro- β -naphthylamin, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot OH \\ CH_2 \cdot CH \cdot NH_2 \end{matrix}$, ein gesättigtes ist.

Tabelle III.

		r_x	r_{Na}	$r_y - r_x$
1. Benzylamin	$C_7H_9 \equiv_3N$	2.13	2.29	0.19
2. <i>ac.</i> -Tetrahydro- β -naphthylamin	$C_{10}H_{13} \equiv_3N$	2.38	2.41	0.33

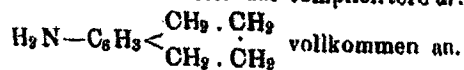
Ganz anders liegen aber die Dinge, wie schon bei der Untersuchung der Isomerieerscheinungen ersichtlich wurde, wenn die Ersetzung des Ammoniakwasserstoffs durch ein ungesättigtes Kohlenstoffatom erfolgt. Hierüber giebt die folgende Zusammenstellung Aufschluss.

Tabelle IV.

		r_x	r_{Na}	$r_y - r_x$
1. <i>ar.</i> Tetrahydro- α -Naphthylamin	$C_{10}H_{13} \equiv_3N$	3.16	3.25	0.65
2. Anilin	$C_6H_7 \equiv_3N$	2.85	3.08	0.56
3. <i>m.</i> -Chloranilin	$C_6H_6Cl \equiv_3N$	2.99	3.21	0.62
4. <i>m.</i> -Bromanilin	$C_6H_6Br \equiv_3N$	3.03	3.19	0.64
5. <i>o.</i> -Toluidin	$C_7H_9 \equiv_3N$	2.99	3.21	0.60
6. <i>m.</i> -Toluidin	$C_7H_9 \equiv_3N$	2.98	3.20	0.62
7. <i>m.</i> -Xylidin	$C_8H_{11} \equiv_3N$	3.12	3.34	0.67
8. <i>p.</i> -Xylidin	$C_8H_{11} \equiv_3N$	3.01	3.22	0.63
Mittel für H_2N^{Bz}		3.016	3.213	0.624

Die Uebereinstimmung der Einzelwerthe ist auch hier wieder, namentlich in Bezug auf Refraction, eine sehr befriedigende. Die Constanten für das mit zwei Wasserstoffatomen und einer Phenylgruppe verknüpfte Stickstoffatom, H_2N^{Bz} , sind aber ganz erheblich angewachsen gegenüber denjenigen von H_2N^{C-} , nämlich in Primäraminen mit aliphatischem Kohlenwasserstoffrest. Den einfachen Phenyl-

aminen schliesst sich das complicirtere *ar.* Tetrahydro- α -Naphthylamin



Dass eine derartige Erhöhung der spectrometrischen Constanten des Stickstoffatoms nicht nur durch directe Vereinigung mit einem Phenyl-, sondern auch mit einem anderweitigen ungesättigten Rest bewirkt wird, falls dieser ebenfalls unmittelbar durch ein ungesättigtes Kohlenstoffatom mit dem Stickstoff verknüpft ist, ergibt das β -Amino-

crotonsäure Aethyl, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, bei welchem folgende

Werthe für den Stickstoff gefunden wurden:

r_x	r_{N_x}	$r_\gamma - r_x$
4.67	4.88	1.26

Hier sind die Zahlenwerthe sogar noch viel grösser als bei dem aromatisch gebundenen Stickstoffatom. Möglicherweise rührt dies von der Anhäufung der optisch schon jede für sich so einflussreichen Gruppen $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}$ her, da erfahrungsgemäss bereits die Vereinigung der Gruppen $\text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}$ häufig sehr wirksam ist.

Secundäre und tertiäre Amine.

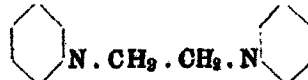
Es ist unnöthig hier auch mit gleicher Ausführlichkeit die Erscheinungen bei den secundären und tertiären Aminen auseinander zu setzen und eine summarische Berichterstattung wird genügen.

Zunächst sei bemerkt, dass bei diesen Aminen höherer Ordnung eine eben solche Stetigkeit der Stickstoffconstanten besteht wie bei den primären. Es ergab sich aber die wichtige Thatsache, dass sämmtliche spectrometrischen Stickstoffwerthe bei den secundären Aminen grösser sind als bei den primären, und bei den tertiären wieder grösser als bei den secundären. Ferner zeigte sich derselbe constante Einfluss der directen Verknüpfung des Stickstoffs mit ungesättigten Radicalen. Die indirecte Vereinigung mit solchen Atomcomplexen, durch Vermittlung einer aliphatischen Gruppe, bewirkt dagegen auch bei den Aminen höherer Ordnung kein Anwachsen der spectrometrischen Stickstoffconstanten, im Gegentheil eine zwar geringe, aber immerhin merkliche Abnahme, was übrigens bei eingehender Vergleichung auch innerhalb der Reihe der Primäramine erkennbar ist, so z. B. beim Allylamin, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$ wie beim Benzylamin, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ u. s. w. So verhält sich auch das Dibenzylamin, $\text{HN}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, ungeachtet seiner sechs Aethylenbindungen, ebenso auch das ν -Dimethylpiperylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ etc.

Es mag noch erwähnt werden, dass die stickstoffhaltigen Ringe sich von den stickstofffreien principiell nicht unterscheiden. Die Ringschliessung bringt keine besondere Veränderung der Molekularrefraction oder -dispersion mit sich, was schon früher an anderweitigen

hetero- und homocyclischen Gebilden von mir nachgewiesen worden ist¹⁾. Daher besitzt z. B. der Alicyclus $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NR} \end{matrix}$, ferner das

Piperidin, das β -Aethylpiperidin,  $\cdot \text{C}_2\text{H}_5$, sogar der Doppel-

ring ν -Aethyldipiperidin  u. s. w. ledig-

lich die aus der empirischen Zusammensetzung folgende Refraction und Dispersion, während das mit dem β -Aethylpiperidin isomere ν -Dimethylpiperylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, um das Increment der Aethylenbindung höhere, also der Satisfactionsformel $\text{C}_7\text{H}_{15} \text{N}^{(-\text{C}-)}$, entsprechende Molekularconstanten aufweist.

Die spectrometrische Untersuchung gestattet also auch den entscheidenden Nachweis, ob ein oder mehrere stickstoffhaltige Ringe vorliegen, oder offene, stickstoffhaltige Ketten.

Vergleichung der Amine verschiedener Klassen.

Im Folgenden sind die Mittelwerthe für die Atomrefraction und -dispersion des Stickstoffs in den verschiedenen Aminklassen zusammengestellt, zugleich mit den betreffenden, die jedesmalige Bindungsweise des Stickstoffatoms in einfacher Bezeichnung ausdrückenden Symbolen, welche einer besonderen Erklärung wohl nicht bedürfen.

Tabelle V.
Alkylamine.

	r_a	r_{Na}	$r_\gamma - r_a$
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}-$	2.311	2.446	0.074
$\text{H}_2\text{N}(-\text{C}-)_2$	2.604	2.649	0.135
$\text{N}(-\text{C}-)_3$	2.924	2.996	0.191

Phenylamine.

H_2NBz	3.016	3.213	0.624
$\text{H}_2\text{N} \begin{matrix} \text{Bz} \\ \text{C} \end{matrix}$	3.408	3.590	0.815
$\text{N} \begin{matrix} \text{Bz} \\ (-\text{C}-) \end{matrix}$	4.105	4.363	1.105
$\text{N} \begin{matrix} \text{Bz}_2 \\ -\text{C}- \end{matrix}$	4.52	4.89	—

Alphenylamine.

$\text{H}_2\text{N}-\text{Ca}-\text{Bz}$	2.255	2.350	0.26 (ca.)
$\text{H}_2\text{N}(-\text{Ca}-\text{Bz})_2$	2.285	2.390	0.40 (ca.)
$\text{N}(-\text{Ca}-\text{Bz})_3$	—	—	—

¹⁾ Die optische Einflusslosigkeit der Ringschliessung im Piperidiring ist neuerdings auch von J. F. Rykman, diese Berichte 25, 3069 (1892) constatirt worden.

Bei Betrachtung dieser Zahlen, der Standartwerthe für alle künftigen spectrochemischen Untersuchungen von Stickstoffverbindungen, ergibt sich ein klares Gesamtbild.

Wir erkennen, in wie frappanter Weise das optische Verhalten des Stickstoffs ein constitutives ist. Selbst in den so nahe verwandten Aminen, wo dies Element stets als gesättigtes und trivalentes Atom functionirt, sind seine Refractions- und Dispersionswerthe durchaus variabel. Dennoch bilden sie wirkliche Constanten, nämlich in gesetzmässiger Weise variirende, durch die Constitution zahlenmässig geregelte Grössen.

Dass die spectrometrischen Aequivalente des Stickstoffs in den Aminen mit der Anzahl der mit ihm sich unmittelbar vereinigenden Kohlenstoffatome wachsen, und zwar nur mit der Anzahl solcher, also von den primären zu den secundären und weiter zu den tertiären Aminen ansteigend, aber ganz unabhängig davon, wie viele Kohlenstoffatome überhaupt vorhanden sind, ist eine gewisse merkwürdige Erscheinung. Aber nicht minder bemerkenswerth ist es, dass dieses Anwachsen erst mit den secundären Aminen beginnt, denn die primären ergeben, wie oben gezeigt wurde, dieselben Constanten für den Stickstoff wie das Ammoniak, das Hydroxylamin und die N-substituirten (β)-Alkylhydroxylamine.

Allein in noch höherem Grade als die Anzahl beeinflusst die Funktion, der Sättigungszustand der unmittelbar gebundenen Kohlenstoffatome die spectrometrischen Eigenschaften des Stickstoffs. Ein äthylenisches Kohlenstoffatom erhöht die Constanten des damit verketteten Stickstoffs weit mehr als ein aliphatisches. Daher denn wohl auch die Atomrefraction und -dispersion des Stickstoffs in den phenylirten Aminen stets und um einen bestimmten Betrag grösser ist als in den Alkylaminen gleicher Ordnung, sowohl in den Reihen der primären, wie der secundären und tertiären Amine.

Schieben sich dagegen zwischen das Stickstoff- und das äthylenische Kohlenstoffatom ein oder mehrere Methanreste ein, wie im Allylamin, ν -Dimethylpiperylamin, Benzylamin, Tetrahydroisochinolin, ac. Tetrahydro- β -Naphtylamin u. s. w., so sinken die Refractionsconstanten des Stickstoffatoms seltsamer Weise noch unterhalb derjenigen, welche diesem Element in den Aminen der Fettreihe zukommen. Es scheint demnach, als wenn das spectrometrische Vermögen des Stickstoffs durch nahwirkende Aethylenverbindungen erhöht, durch fernwirkende aber herabgedrückt würde.

Diese spezifische Fernwirkung abseits vom Stickstoffatom gelegener Aethylengruppen ist zwar numerisch nur gering und wird wohl bei Ableitung der Molekularconstanten aliphatischer Verbindungen in der Regel vernachlässigt werden dürfen, immerhin ist sie merklich genug, um unter Umständen, insbesondere bei den Alkylphenylverbindungen

(Alphenylaminen), in Betracht gezogen zu werden, und daher sind die betreffenden Zahlen für die primären und secundären Alphenylamine in die zusammenfassende Tabelle V mit aufgenommen worden. Für die Bestimmung der Constanten des tertiären Stickstoffatoms $N^{(-Ca-Bs)}$, fehlt bisher das erforderliche Beobachtungsmaterial.

Dichloramine.

Wenn, wie wir sahen, nicht nur die Zahl der durch Kohlenstoff vertretenen Ammoniakwasserstoffatome, sondern sogar die speciellere Beschaffenheit dieses Kohlenstoffs einen so tiefgreifenden spectrometrischen Einfluss auf den Stickstoff ausübt, so wurde es sehr wahrscheinlich, dass die Ersetzung des Ammoniakwasserstoffs durch andere Elemente ebenfalls wesentliche Aenderungen hervorbringt. Diese Vermuthung habe ich dank dem freundlichen Entgegenkommen des Hrn. Berg in Marseille an den Dichloraminen, $RNCl_2$, experimentell prüfen können. Aus den mir zur Verfügung gestellten drei Alkyldichloraminen ergaben sich folgende Mittelwerthe für

$-C-NCl_2$	r_a	r_{Na}	$r_y - r_a$
	3.53	3.68	0.24.

Vergleicht man diese Werthe mit den verschiedenen Constanten der Amine, so zeigt sich, dass die Atomrefraction und -dispersion des Chloraminstickstoffs weit grösser ist als die entsprechenden Stickstoffäquivalente bei den primären, secundären oder tertiären Alkylaminen. Die Refractionswerthe nähern sich am meisten denjenigen für die secundären Phenylamine, während dagegen die Dispersion des Stickstoffatoms $N^{(-C-)}_{Bs}$ in diesen letzteren Körpern eine weit grössere ist.

Es nimmt sonach, die gehegte Erwartung bestätigend, auch der Stickstoff in den Dichloraminen eine besondere Stellung unter den spectrometrischen Constanten dieses Elementes ein.

Heidelberg, im September 1895.

478. J. W. Brühl: Spectrochemie des Stickstoffs.

(Fünfte Mittheilung.)

[Anzug aus Zeitschr. physik. Chem. 16, 512 (1895).]

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

Es bildet hier begreiflicher Weise eine der interessantesten und praktisch wichtigsten Fragen, ob und in wiefern etwa die sogenannten mehrfachen Bindungen zwischen Stickstoff und Kohlenstoff das spectrometrische Verhalten der Körper beeinflussen. Wir werden bei dieser grundlegenden Untersuchung nicht von der doppelten, sondern von

der dreifachen Bindung ausgehen, wie sie in den Cyaniden oder Nitrilen angenommen wird, da sich hier die einfachsten Verhältnisse herausgestellt haben.

Die spectrometrischen Constanten des Stickstoffs in den Cyanverbindungen (Nitrilen).

In der folgenden Tabelle sind die in üblicher Weise abgeleiteten Atomrefractionen und -Dispersionen des Cyanstickstoffs in verschiedenartigen Verbindungen zusammengestellt.

Tabelle I.

Spectrometrische Constanten des Stickstoffs $N \equiv C$ in Nitrilen.

		r_a	r_{Na}	$r_\gamma - r_a$
1. Cyanwasserstoffgas	CHN	—	3.08	—
2. Acetonitril	C_2H_3N	3.01	2.95	0.08
3. Propionitril	C_3H_5N	3.08	3.00	0.07
4. Capronitril	$C_6H_{11}N$	3.24	3.12	0.06
5. Milchsäurenitril	$C_3H_5O'N$	3.38	3.29	0.09
6. Cyanessigsäures Aethyl.	$C_5H_7O_2N$	3.14	2.96	0.09
7. Campholennitril	$C_{10}H_{15}N$	3.15	2.93	0.10
8. Methylencyanid	$C_2H_2N_2$	3.19	3.07	0.09
9. Aethylencyanid	$C_4H_4N_2$	3.22	3.10	0.09
Mittelwerthe für $N \equiv C - C$		3.176	3.056	0.084
10. Cyangas	C_2N_2	3.77	3.66	0.25
11. Benzonitril	C_7H_5N	3.74	3.71	0.42
12. o-Tolunitril	C_8H_7N	3.91	3.87	0.48
Mittelwerthe aus 11. und 12. für $N \equiv C - C_2$		3.825	3.790	0.450
13. Benzyleyanid	C_8H_7N	2.79	2.70	0.19
14. Dipropyleyanamid	$C_7H_{14}N_2$	2.85	2.73	0.00
15. Diisoamyloxyanamid	$C_{11}H_{22}N_2$	3.14	2.97	-0.01
Mittelwerthe aus 14. und 15. für $N \equiv C - N$		2.995	2.850	0.00

Vergleicht man zunächst bei den die erste Abtheilung bildenden 9 Körpern (Monocyaniden und Dicyaniden) die Einzelwerthe für r_a oder r_{Na} , so ergibt sich überall eine befriedigende Constanz. Dasselbe gilt in Bezug auf die Dispersionsäquivalente $r_\gamma - r_a$, indem auch hier die Abweichungen der Einzelwerthe unter einander und vom Mittel die möglichen Versuchsfehler wohl nirgends überschreiten. Bei diesen Substanzen, welche sämmtlich die Cyangruppe an CH_2 gebunden enthalten (nur im Cyanwasserstoff an H) ist also die verschiedenartige Atomfolge oder Gruppierung jedenfalls nur von geringem und praktisch zu vernachlässigendem Einfluss auf das spectrometrische Verhalten des Stickstoffs.

Ganz anderes ergibt sich bei dem besonders angeführten Cyangas, worauf wir aber erst weiter unten eingehen werden.

Die beiden folgenden aromatischen Cyanide, das Benzonitril und das Tolunitril, zeigen nun sehr viel grössere Stickstoffconstanten als

die Alkyloyanide. Jene Nitrile, in welchen sich also die Cyan-
gruppe in Verbindung mit dem Phenylrest befindet, verhalten sich
somit ganz analog wie Anilin, Toluidin und andere ungesättigte
Amine, in denen die Amingruppe mit einem Phenyl oder anderweitigen
ungesättigten Kohlenwasserstoffrest direct verknüpft ist.

Dagegen finden wir bei dem nächst folgenden Benzoylanid,
 $C_6H_5-CH_2-CN$, gerade so wie bei Benzylamin, Dibenzylamin etc.
gegenüber den Phenylaminen, die Stickstoffconstanten viel kleiner und
in Bezug auf Refraction sogar noch unter die für Alkylnitrile gelten-
den Werthe herabsinkend. Hier ergibt sich also auch eine entgegen-
gesetzte Nah- und Fernwirkung, und zwar der Phenylgruppe oder
ihrer Aethylenbindungen auf die Cyangruppe, indem sich damit eine
Erscheinung wiederholt, welche wir in der vorhergehenden Abhand-
lung in ganz analoger Weise hinsichtlich des Einflusses des Phenyls
oder der Aethylenbindungen auf die Amingruppe constatirten.

Das Benzonitril und das Tolunitril sind untereinander chemisch
wie physikalisch genau ebenso homolog wie etwa Aceto- und Propio-
nitril unter einander. Dagegen ist das Benzoylanid kein wahres
Homologon jener aromatischen Nitrile, weder chemisch noch auch
physikalisch; es schliesst sich viel mehr den aliphatischen Cyaniden
an, was zweifellos darauf zurückzuführen ist, dass sich in diesen Ver-
bindungen und auch im Benzoylanid die Cyangruppe mit gesättigten
Radicalen vereinigt findet.

Eine Sonderstellung nimmt nun das Cyangas ein. Es ist, wie
aus der Tabelle ersichtlich, physikalisch kein Homologon des Me-
thylen- und des Aethylencyanids, vielmehr nähern sich seine Stick-
stoffconstanten denjenigen der Phenylnitrile. Auch hier ist der Zu-
sammenhang ein vollkommen durchsichtiger: Im Methylen- wie im
Aethylencyanid sind beide Cyangruppen mit gesättigten Resten direct
verbunden und diese Dinitrile verhalten sich demnach spectrometrisch
gerade so wie die gewöhnlichen aliphatischen Mononitrile. Hingegen
sind im Cyangas beide Cyangruppen, also zwei ungesättigte und daher
spectrometrisch mächtig wirksame Radicale, unmittelbar mit einander
verkettet, gerade so wie in den Phenylnitrilen die einflussreiche Phenyl-
gruppe mit dem Cyanrest, und hierin liegt sicherlich die Veran-
lassung, dass sich das Cyangas den Phenylnitrilen in seinen spectro-
metrischen Eigenschaften an die Seite stellt.

Es ist nun interessant und bedeutungsvoll, dass sich der Cyan-
wasserstoff spectrometrisch den Alkyloyaniden beigesellt, was offenbar
darin seine Erklärung findet, dass wie in diesen Körpern, so auch in
jenem die Cyangruppe mit einem gesättigten Rest vereinigt ist. Die
erwähnte Thatsache ist von entscheidender Bedeutung für die so
oft und neuerdings wieder ventilirte Frage nach der Constitution der
Blausäure. Diese Frage, welche ich schon in meiner ersten, vor-
läufigen Publication über die Spectrochemie des Stickstoffs gestreift

habe ¹⁾, ist jetzt gelöst, aber in einem nicht ganz erwarteten Sinne. Es war nicht vorauszusehen gewesen, was jetzt nachgewiesen ist, dass der Cyanwasserstoff sich den Alkylcyaniden vollständig ausschliesst, während im Gegentheil das Cyangas eine Sonderstellung einnimmt, welche indessen die vollkommenste Analogie im Verhalten der Phenylnitrile findet. Die Divergenz in den physikalischen Eigenschaften des Cyanwasserstoffs und Cyangases ist gegenwärtig aufgeklärt und kein Grund mehr vorhanden, an eine verschiedenartige Bindung des Stickstoffs in diesen beiden Körpern zu denken. Vielmehr bestätigt gerade das optische Verhalten des Cyanwasserstoffs die Homologie desselben mit den Alkylnitrilen, und wenn diesen letzteren Körpern die Structur $R-C\equiv N$ zukommt, so kann die Blausäure nur als $H-C\equiv N$ constituirt sein. Die andere, schon vor vielen Jahren discarded und neuerdings wieder von Neff so sehr in den Vordergrund gedrängte Formel $HN=C=$ wird durch das spectrometrische Verhalten keineswegs bestätigt.

Zu der Tabelle I zurückkehrend, finden wir an letzter Stelle noch zwei Repräsentanten einer anderen Reihe angeführt, nämlich dialkylierte Cyanamide, von der Form $R_2N-C\equiv N$. Bei der Berechnung der Werthe des Nitrilstickstoffs wurden hier für das zweite, aminbildende Stickstoffatom diejenigen Constanten zu Grunde gelegt, welche sich in der vorhergehenden Abhandlung aus tertiären Alkylaminen ergaben. Die auf solche Weise abgeleiteten Constanten des Nitrilstickstoffs in den Dialkylcyanamiden nähern sich nun wie ersichtlich am meisten den bei Alkylnitrilen gefundenen. Es ist dies auch leicht erklärlich, da die Constitution in beiden Reihen insofern eine analoge ist, als die Cyangruppe im einen wie im anderen Falle mit gesättigten Atomcomplexen direct vereinigt ist. Aus den Formeln $R-C\equiv N$ und $R_2N-C\equiv N$ ergibt sich aber auch ohne Weiteres, dass die Constanten des Cyanstickstoffs in beiden Reihen nicht absolut gleich sein müssen, wie sie es auch thatsächlich nicht sind, weil die Bindungsweise der Cyangruppe in beiden Fällen keine vollkommen identische ist.

Vergleichen wir nun schliesslich die wichtigsten der vorstehenden Stickstoffconstanten, nämlich diejenigen für die Alkylcyanide mit den Werthen für den Stickstoff in primären, secundären und tertiären Aminen, so ergibt sich Folgendes:

Tabelle II.

	r_α	r_{Na}	$r_\gamma - r_\alpha$
$N\equiv C-$	3.176	3.056	0.084
$H\cdot N-C-$	2.311	2.446	0.074
$H_N(-C-)_2$	2.604	2.649	0.135
$N(-C-)_3$	2.924	2.996	0.191

¹⁾ Diese Berichte 26, 809 (1893).

Die Atomrefraction des mit seinen drei Valenzen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Stickstoffatoms ist also wesentlich grösser als die Atomrefraction des nur eine Kohlenstoffvalenz sättigenden in den primären Aminen, dagegen ist die Atomdispersion in beiden Fällen nahezu gleich. Der Nitrilstickstoff besitzt sogar eine noch etwas grössere Atomrefraction als der mit drei verschiedenen Kohlenstoffatomen verknüpfte Stickstoff der tertiären Amine, dagegen ist im letzteren Falle die Atomdispersion dieses Elements eine viel grössere, mehr als verdoppelte.

Die Acetylen- und die Nitrilbildung zeigen hiernach in den physikalischen Eigenschaften — wie in den chemischen — ausgesprochene Unterschiede. Denn während die sogenannte dreifache Bindung zwischen Kohlenstoffatomen sowohl die Refraction, als auch die Dispersion bedeutend erhöht, wird durch die dreifache Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff die Refraction zwar ebenfalls, die Dispersion aber merkwürdigerweise so gut wie garnicht erhöht im Vergleich zu primären Aminen und sogar beträchtlich herabgedrückt im Vergleich zur Stickstoffdispersion der Tertiäramine. — Einigermassen ähnliches ergibt die Gegenüberstellung des aromatisch gebundenen Nitril- und Aminstickstoffs.

Spectrometrische Constanten des Stickstoffs in den Oximen und ihren Sauerstoffäthern.

In der folgenden Tabelle sind die spectrometrischen Aequivalente des an Kohlenstoff doppelt gebundenen Stickstoffatoms (\rightarrow Carbim-
Stickstoff) in dem Complex $R_2C:NOH$, und zwar in einer Reihe aliphatischer Oxime zusammengestellt. Bei diesen Ableitungen wurden für Kohlenstoff und Wasserstoff die bisherigen, für Sauerstoff dagegen die von mir aus Hydroxylamin und seinen Substitutionsderivaten ermittelten Werthe ¹⁾ benutzt.

Tabelle III.

		r_{α}	r_{Na}	$r_{\gamma} - r_{\alpha}$
1. Acetaldoxim	C_2H_5ON	3.82	3.86	0.22
2. Propionaldoxim	C_3H_7ON	3.91	3.89	—
3. Isobutyraldoxim	C_4H_9ON	3.97	4.00	0.27
4. Isovaleraldoxim	$C_5H_{11}ON$	4.00	4.03	0.25
5. Methyläthylketoxim	C_4H_9ON	3.91	3.94	—
6. Diäthylketoxim	$C_5H_{11}ON$	3.82	3.84	0.24
7. Methylpropylketoxim	$C_5H_{11}ON$	3.93	3.93	—
8. Methylbutylketoxim	$C_6H_{13}ON$	3.97	3.98	—
9. Dipropylketoxim	$C_7H_{15}ON$	3.91	3.91	0.27
10. Methylisoamylketoxim	$C_7H_{15}ON$	3.79	3.81	—
11. Methylhexylketoxim	$C_8H_{17}ON$	4.10	4.10	0.26
Generalmittel für $^{\circ}N=C$		3.921	3.935	0.251

¹⁾ Diese Berichte 26, 2508.

Es ergibt sich aus der Tabelle der übrigen schon aus den Untersuchungen über Isomerie ¹⁾ folgende Schluss, dass die Constanten des Stickstoffatoms in den Aldoximen und Ketoximen gleich und von der verschiedenen Atomfolge (Gruppierung) dieser Stellungsisomeren nicht wesentlich abhängig sind.

Den Oximen schliesst sich der Methyläther des Oenanthoxims vollkommen an. Der Oenanthoximmethyläther ist dem Methylhexylketoxim isomer. Die beiden Körper ergaben folgende Constanten für das Stickstoffatom:

Tabelle IV.

		Constanten für N		
		r_{α}	r_{Na}	$r_{\gamma} - r_{\alpha}$
Oenanthoximmethyläther	$C_8H_{17}ON$	4.13	4.11	0.80
Methylhexylketoxim	$C_8H_{17}ON$	4.10	4.10	0.26

Aus der nahezu absoluten Uebereinstimmung sämtlicher Constanten darf als wahrscheinlich geschlossen werden, dass der Sättigungszustand ein analoger ist, also wieder Stellungsisomerie vorliegt, wonach der erstere Körper sich als Sauerstoffäther, $C_8H_{15}.CH=N.OCH_3$, darstellt und nicht als Stickstoffäther, $C_8H_{15}.CH-N.CH_3$ ²⁾.

¹⁾ Spectrochemie des Stickstoffs, dritte Mittheilung; im vorliegenden Hefte.

²⁾ Eine Bemerkung des Hrn. H. Goldschmidt im vorigen Hefte dieser Berichte, S. 2013, veranlasst mich, hier etwas näher auf den Gegenstand einzugehen, als ich es sonst für nöthig erachtet hätte. Für die oben genannten Verbindungen hatten sich u. a. folgende Experimentaldaten ergeben:

	d_{20}°	n_{Na}	M_{α}	M_{Na}	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$
Oenanthoximmethyläther	0.8878	1.42431	43.34	43.55	1.24
Methylhexylketoxim	0.8853	1.45166	43.36	43.59	1.20

Also bei stark verschiedener Dichte und verschiedenem Brechungsindex fast genau identische Molekularrefraction und gleiche Molekulardispersion. Unter den hunderten von Körpern, die mir im Laufe der Jahre durch die Hände gegangen sind, ist mir noch nie ein derartiger Fall bei sättigungs-isomeren Körpern vorgekommen. Auch aus der umfangreichen Literatur ist mir kein einziger Fall bekannt. Sättigungsisomere besitzen vielmehr ausnahmslos verschiedene Molekularrefractionen und erst recht verschiedene Molekulardispersion. Wenn demnach das Oenanthoximmethylat ein Stickstoffäther wäre, also mit Methylhexylketoxim sättigungsisomer, so würde hier die erste Ausnahme einer bisher ganz allgemeinen Regel vorliegen. Dieses anzunehmen sehe ich keine zwingende Veranlassung, vielmehr halte ich es für wahrscheinlicher, dass auch in diesem Falle, wie in allen bisher beobachteten, die Gleichheit von Molekularrefraction und von Molekulardispersion auf Stellungsisomerie beruht, unter welchen Umständen also der von mir dargestellte und untersuchte Oenanthoximmethyläther als Sauerstoffäther anzusprechen ist. Es soll aber hierdurch keineswegs in Abrede gestellt werden,

Wesentlich andere und, wie zu erwarten war, bedeutend erhöhte Stickstoffconstanten liefern die Oxime und ihre Sauerstoffäther aus der Reihe der aromatischen Aldehyde und Ketone. Aehnlich verhalten sich auch die Abkömmlinge des Mesityloxyds und des Camphers, wie aus dem Nachstehenden ersichtlich wird.

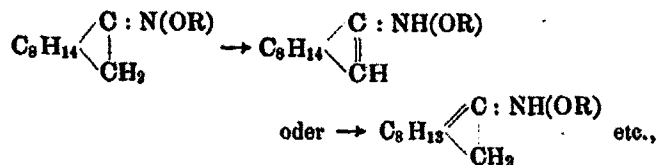
Tabelle V.

		Constante von $\text{O}=\text{N}=\text{C}$		
		r_a	r_{Na}	$r_T - r_a$
1. α -Benzaloxim (Brühl)	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}=\text{N}$	4.68	4.81	0.93
" (Trapesozjanz ¹⁾)	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}=\text{N}$	5.06	5.24	—
2. Benzaloximäthyläther (B.)	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}=\text{N}$	5.86	6.02	1.26
3. Methylphenylketoximäthyläther (T.)	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}=\text{N}$	4.66	4.99	—
4. Mesityloxim (B.)	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}=\text{N}$	4.80	4.90	0.65
5. Campheroximäthyläther (B.)	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ON}$	4.85	4.59	0.35
6. Campheroximäthyläther (B.)	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ON}$	4.95	4.67	0.37

Dass die unmittelbare Verkettung des optisch einflussreichen Restes $\text{C}:\text{N}.\text{OH}$ oder $\text{C}:\text{N}.\text{OR}$ mit der Phenylgruppe ein erhebliches Anwachsen der Stickstoffconstanten zur Folge hat, findet seine Analogie in dem Verhalten der Phenylnitrile und Phenylamine. Ebenso ist aber auch im Mesityloxim, $\text{CH}_3.\text{C}:\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, jener wirk-

NOH

same Complex direct mit einer Aethylengruppe vereinigt. Da der Campher selbst keine Aethylenbindung enthält, so wäre für die Campheroximäther eine Erklärung vielleicht zulässig unter Annahme einer tautomeren Umwandlung des Campheradicals:



also durch die Entstehung einer Aethylenbindung.

Für eine solche Möglichkeit sprechen allerdings manche früher beobachteten Thatsachen ²⁾.

Stellt man die in den aliphatischen Oximen und ihren Sauerstoffäthern gefundenen Constanten des Stickstoffatoms mit denjenigen zu-

dass bei der Methylierung des Oenanthoxims gleichzeitig oder unter etwas veränderten Versuchsbedingungen auch der Stickstoffäther entstehen kann und dass das Rohproduct, welches Hr. Goldschmidt allein in Händen hatte, solchen enthielt.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1428 (1893).

²⁾ J. W. Brühl, Journ. f. prakt. Chem. [2] 50, 209 ff. (1894); diese Berichte 27, 2392 ff. (1894).

sammen, welche im Hydroxylamin, in den aliphatischen Aminen und Nitrilen beobachtet wurden, so zeigen sich folgende sehr merkwürdige Verhältnisse.

Tabelle VI.

	r_a	r_{Na}	$r_\gamma - r_a$
$O-N=C$	3.921	3.935	0.251
H_2N-O-	2.332	2.495	0.072
H_2N-C-	2.311	2.446	0.074
$H_N(-C-)_2$	2.604	2.649	0.135
$N(-C-)_2$	2.924	2.996	0.191
$N=O$	3.176	3.056	0.084

Es ergibt sich also in allen Fällen ein sehr bedeutendes spectrometrisches Increment der doppelten Stickstoffkohlenstoffbindung. Die Atomrefraction des Stickstoffs $O-N=C$ ist beinahe doppelt so gross als diejenige, welche diesem Elemente im Hydroxylamin und Ammoniak und in den Primäraminen zukommt, die Dispersion ist sogar mehr als dreimal so gross. Das merkwürdigste ist aber, dass die doppelte oder Carbimbindung auch noch viel wirksamer ist als die dreifache, die Nitrilbildung — um ca. 25 pCt. hinsichtlich der Refraction und gar um 300 pCt. hinsichtlich der Dispersion.

Dieser bedeutend grössere Einfluss der Carbimbindung gegenüber demjenigen der Nitrilbindung zeigt sich auch bei der Vergleichung der Molekularrefraction und -dispersion folgender für unsere Zwecke sehr werthvollen Isomeren:

Tabelle VII.

	M_a	M_{Na}	$M_\gamma - M_a$
Dipropylcarbimid $C_3H_7N=C=NC_3H_7$	39.32	40.04	1.23
Dipropylecyanamid $(C_3H_7)_2N-C\equiv N$	37.77	37.95	0.97

Es giebt also ausser den Oximen und ihren Sauerstoffäthern auch noch andere Körper, in welchen die Carbimgruppe $C:N$, ähnlich wie der Aethyleurea $C:C$, eine entscheidende spectrometrische Macht ausübt. Die Bedeutung dieses Thatbestandes für die chemische Forschung bedarf hier keiner besonderen Ausführung.

Es wird die Aufgabe einer nächsten Mittheilung sein, derartige Einflüsse auch bei Körpern, welche die Gruppen $HN:C$, $C:N:C$ in offenen und in cyclischen Gebilden, und ähnliche Complexe enthalten, im Einzelnen darzulegen. Ebenso sind die Arbeiten zur Ermittlung der spectrometrischen Eigenschaften der Nitro- und Nitroso-Gruppe und anderer wichtiger Radicale dem Abschlusse nahe.

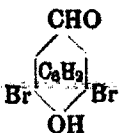
Heidelberg, im September 1895.

479. G. Paal: Zur Kenntniss des *p*-Oxybenzaldehyds.


[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Reisert.)

Im zehnten Jahrgang dieser Berichte theilte H. Herzfeld¹⁾ Untersuchungen über Abkömmlinge des *p*-Oxybenzaldehyds mit und beschrieb u. A. auch Darstellung und Eigenschaften des *m*-Monobrom- und *m*-Monojod-*p*-oxybenzaldehyds.

Bei einer Wiederholung der Herzfeld'schen Versuche fand ich, dass die von dem genannten Chemiker beschriebenen Verbindungen nicht Mono- sondern Disubstitutionsproducte des *p*-Oxybenzaldehyds darstellen. Der Herzfeld'sche Monobrom-*p*-oxybenzaldehyd erwies sich identisch mit dem von Werner²⁾ darge-

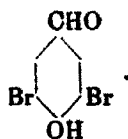
stellten *m*-Dibrom-*p*-oxybenzaldehyd:  und der

vermeintliche Monojod-*p*-oxybenzaldehyd stellte sich als Dijod-

p-oxybenzaldehyd:  heraus.

Den bisher unbekanntem Monobrom-*p*-oxybenzaldehyd erhielt ich durch Bromiren des *p*-Oxybenzaldehyds in Chloroformlösung. Die entsprechende Monojodverbindung fand sich in den Mutterlaugen vom Dijodsubstitutionsproduct.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat werden die genannten halogensubstituirten Aldehyde in die Carbonsäuren übergeführt.

m-Dibrom-*p*-oxybenzaldehyd, 

Herzfeld erhält seinen vermeintlichen Monobrom-*p*-oxybenzaldehyd durch Zusatz von Bromwasser (1 Mol.) zur verdünnt alkoholischen Lösung des *p*-Oxybenzaldehyds (1 Mol.). Die Verbindung fällt krystallinisch aus. Man erhält aber, da der Prozess thatsächlich nach der Gleichung:



verläuft, kaum die Hälfte der theoretisch geforderten Ausbeute. Werner, welcher ohne auf die Untersuchung Herzfeld's Bezug zu

¹⁾ Diese Berichte 10, 2196.

²⁾ Bull. soc. chim. 46, 278.

nehmen, dieselbe Substanz nach der gleichen Methode darstellte und auch die Zusammensetzung des Körpers richtig erkannte, erhielt ihn in weit besserer Ausbeute, da das Brom in richtigem Mengenverhältniss (2 Mol.) angewandt wurde.

Bei Wiederholung der Versuche von Herzfeld und Werner fand ich, dass sich schon auf Zusatz ganz geringer Mengen Bromwasser zur Lösung des *p*-Oxybenzaldehyds ausschliesslich die Dibromverbindung bildet; nach Zusatz von ungefähr 3 Atomen Brom auf 1 Mol. des Aldehyds verliert aber der ausfallende Niederschlag langsam seine Einheitlichkeit. Er wird dann, wie schon Werner fand, mehr und mehr durch Tribromphenol, das seine Entstehung der oxydirenden Wirkung des Bromwassers verdankt, verunreinigt und kann von diesem Nebenproduct nur durch oftmaliges, verlustreiches Umkrystallisiren getrennt werden.

In quantitativer Ausbeute und frei von Nebenproducten erhält man den Dibromaldehyd, wenn man 1 Th. *p*-Oxybenzaldehyd¹⁾ in 4—5 Th. Eisessig löst und dazu die berechnete Menge Brom (2 Mol.), ebenfalls mit Eisessig verdünnt, unter Kühlung langsam hinzugebt. Die Reaction vollzieht sich unter Erwärmung und ist in kurzer Zeit beendigt. Man giesst hierauf in Wasser und krystallisirt die in weissen Nadelchen ausfallende Verbindung aus verdünntem Alkohol um. Der Dibromoxybenzaldehyd wird so in Gestalt schöner, weisser Nadeln vom Schmp. 178—179° erhalten.

(Herzfeld fand den Schmp. bei 179—180°, Werner bei 181°.) Die Verbindung ist geruchlos, nicht unzersetzt destillirbar, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, in heissem Wasser nur spurenweise löslich; dagegen erwies sie sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen, besonders in der Wärme leicht löslich.

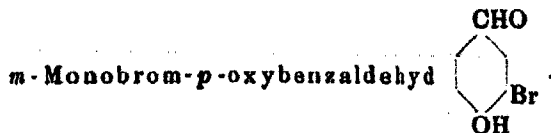
Analyse: Ber. für $C_7H_4Br_2O_2$.

Procente: C 30.00, H 1.43, Br 57.14.

Gef. " " 30.13, " 1.56, " 57.38.

Der Dibrom-*p*-oxybenzaldehyd geht nach Versuchen von Hrn. G. Kromschröder, über welche demnächst berichtet werden soll, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in die bekannte *m*-Dibrom-*p*-oxybenzoesäure über. Durch Verschmelzen des Aldehyds mit Aetzkali wurde in geringer Menge eine krystallisirte, in Wasser lösliche Substanz erhalten, welche die Reactionen der Gallussäure zeigte.

¹⁾ Den Farbenfabriken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M., sowie Hrn. Prof. Dr. Roser bin ich für Ueberlassung einer erheblichen Quantität des werthvollen *p*-Oxybenzaldehyds zu grossem Dank verpflichtet.



Während sich bei der Bromirung des *p*-Oxybenzaldehyds auf wässrigem Wege ausschliesslich das Dibromsubstitutionsproduct bildet, gelingt die Darstellung der in der Ueberschrift genannten Substanz leicht bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel.

1 Th. *p*-Oxybenzaldehyd wird in dem 15fachen Gewicht Chloroform unter Erwärmen gelöst, die Lösung abgekühlt, wobei etwas Aldehyd auskrystallisirt, und nun die berechnete Menge Brom (1 Mol.) in Chloroform gelöst in kleinen Antheilen unter Schütteln und oberflächlicher Kühlung zugegossen. Während der Bromirung scheidet sich ein gelbliches Oel ab, welches allmählich unter Bromwasserstoffentwicklung in eine krystallinische Substanz — den Bromoxyaldehyd — übergeht. Es ist anzunehmen, dass in der öligen Substanz ein Bromadditionsproduct vorliegt, welches sich erst nach und nach in das Substitutionsproduct umwandelt. Es empfiehlt sich daher zur Erzielung guter Ausbeuten, das Bromirungsgemisch vor der weiteren Verarbeitung mindestens einen halben Tag sich selbst zu überlassen. Hierauf filtrirt man den Bromaldehyd ab. Das Filtrat hinterlässt nach dem Verdunsten des Chloroforms ebenfalls eine erhebliche Menge der neuen Verbindung. Behufs vollständiger Entfernung des Chloroforms bringt man das Rohproduct auf porösen Thon, wäscht es dann zur Beseitigung anhängender Bromwasserstoffsäure mit wenig Wasser und krystallisirt es schliesslich mehrmals aus kochendem Wasser um. Hierbei bleiben geringe Mengen eines Nebenproductes ungelöst, welches sich als Dibrom-*p*-oxybenzaldehyd herausstellte.

Die Ausbeute an Monobromoxybenzaldehyd ist so gut wie quantitativ. Er ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aceton, etwas weniger in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, schwerlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. Aus heissem Wasser krystallisirt die Substanz in prächtigen, weissen Blättern vom Schmp. 124°, welche nicht unzersetzt destilliren, sich aber mit Wasserdampf etwas verflüchtigen. Die Dämpfe besitzen einen angenehmen Geruch nach Gewürznelken. In festem Zustande ist der Körper geruchlos.

Analys: Ber. für $C_7H_5BrO_2$.

Procente: C 41.79, H 2.48, Br 39.80.

Gef. » » 41.73, » 2.63, » 39.49, 39.67.

Bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf den gebromten Aldehyd wird das Brom leicht eliminirt. Die Reductionsproducte sind noch nicht näher untersucht worden.

Gegen die Alkoholate des Kaliums und Natriums erweist sich die Verbindung sehr beständig. Erst bei hoher Temperatur konnte ein Ersatz des Broms durch Methoxyl erreicht werden, der aber zugleich mit einer fast vollständigen Zersetzung des Aldehyds einherging, sodass nur Spuren von Vanillin auftraten.

Der Bromoxybenzaldehyd löst sich leicht in verdünnten, ätzenden Alkalien.

Das Natriumsalz, $C_6H_5Br(O\text{Na})\cdot\text{CHO}$, scheidet sich auf Zusatz von conc. Natronlauge zur wässrigen Lösung in weissen, in Methyl- und Aethylalkohol schwer löslichen Nadeln aus. Auch durch Zusatz von Natriumalkoholat zur alkoholischen Lösung des Aldehyds wird das Salz in kleinen, weissen Kryställchen abgeschieden.

Das Silbersalz, $C_6H_5Br(O\text{Ag})\cdot\text{CHO}$, fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur verdünnten, ammoniakalischen Lösung des Aldehyds in concentrisch gruppirten, lichtbeständigen, gelben Nadelchen aus.

m-Brom-*p*-oxybenzaloxim, $C_6H_5Br(OH)\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$.

Zur Darstellung desselben wird *m*-Brom-*p*-oxybenzaldehyd (1 Mol.) in Natronlauge (3 Mol.) gelöst und salzsaures Hydroxylamin in geringem Ueberschuss ($1\frac{1}{2}$ Mol.) hinzugegeben. Die Lösung erhitzt man $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade und fällt nach dem Erkalten das Aldoxim durch Einleiten von Kohlensäure. Der Rest des in Lösung gebliebenen Aldoxims wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Wasser, Aether, Alkohol, verdünnten Mineralsäuren und Alkalien. Sie krystallisirt in weissen, zu Drusen gruppirten, bei 135° schmelzenden Nadeln. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_7H_5BrNO_2$.

Procente: C 38.88, H 2.82, Br 37.03.

Gef. » » 38.94, » 2.87, » 36.90.

m-Brom-*p*-oxybenzylidenanilin, $C_6H_5Br(OH)\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Der gebromte Aldehyd und Anilin vereinigen sich unter Wasseraustritt mit grosser Leichtigkeit zu dem genannten Condensationsproduct. Die Darstellung desselben gelingt sowohl in ätherischer und alkoholischer Lösung, als auch ohne Anwendung eines Lösungsmittels. Mischt man die Componenten in conc. ätherischer Lösung, so scheidet sich in kurzer Zeit die Verbindung in gelblichen, flachen Nadeln ab, welche bei 135° schmelzen und leicht von den üblichen organischen Lösungsmitteln aufgenommen werden.

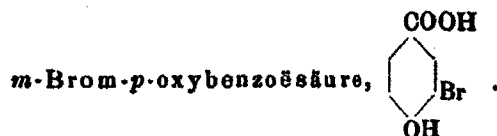
Die Lösungen sind intensiv gelb gefärbt. Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}BrNO$.

Procente: C 56.52, H 3.62.

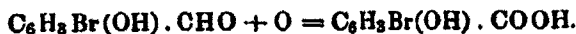
Gef. » » 56.43, » 4.01.

In der Voraussetzung, dass der Ersatz des Broms durch Methoxyl bei dieser und der vorstehend beschriebenen Verbindung glatter als beim Aldehyd selbst verlaufen würde, erhitze ich jene mit Natrium-methylat im zugeschmolzenen Rohr. Die Reaction erfolgte wiederum erst bei hoher Temperatur und wieder fiel die Hauptmenge der Substanz einer tiefgreifenden Zersetzung anheim. Die Benzylidenverbindung lieferte nur Spuren von Vanillin, das Aldoxim nicht einmal diese.



Diese Säure ist in der wissenschaftlichen Literatur noch nicht beschrieben. Hlasiwetz und Barth¹⁾, welche sie durch Bromiren der *p*-Oxybenzoësäure in wässriger Lösung darzustellen versuchten, erhielten nur Tribromphenol. Nach Häfte, D. R. P. No. 60637, soll sich die Säure durch Bromiren aus *p*-Oxybenzoësäure und deren Estern in alkalischer und Eisessiglösung darstellen lassen. Ob die so erhaltene Säure analysirt und genauer beschrieben wurde, ist aus dem mir zugänglichen Referat²⁾ nicht ersichtlich.

Aus dem *m*-Brom-*p*-oxybenzaldehyd entsteht die Säure in guter Ausbeute durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung.



1 Th. Aldehyd wurde in verdünnter Kalilauge (1 Th. KHO und 25 Th. Wasser) gelöst und die berechnete Menge Kaliumpermanganat in 1 procentiger Lösung in kleinen Antheilen zugegeben. Die Oxydation vollzieht sich bei Zimmertemperatur und ist nach einigen Stunden vollendet. Aus dem eingeengten Filtrat scheidet verd. Schwefelsäure die Säure krystallinisch ab. Die so erhaltene Substanz ist nicht einheitlich, sondern enthält einen noch nicht näher untersuchten, phenolartigen Körper in geringer Menge, von welchem sich die Säure durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nur schwierig und mit grossem Verlust trennen lässt. Dagegen gelingt die Reindarstellung der gebromten Säure leicht durch Lösen in soviel Essigäther, dass sie auch in der Kälte darin gelöst bleibt, und Zusatz des 3—4fachen Volumens heissen Ligroins. Es krystallisirt dann nur Bromoxybenzoësäure in concentrisch gruppirten, weissen, flachen Nadeln vom Schmp. 148°, welche sich in heissem Wasser, Chloroform und Benzol, noch leichter in Eisessig, Essigäther und Alkohol lösen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 184, 276.

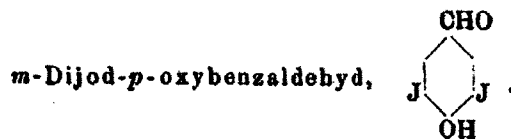
²⁾ Diese Berichte 25, Ref. 352.

Analyse: Ber. für $C_7H_5BrO_3$.

Procente: C 38.71, H 2.80, Br 36.87.

Gef. » » 38.55, » 2.50, » 36.93.

Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Baryumchlorid keine Fällung, Silbernitrat erzeugt einen amorphen, weissen, etwas lichtempfindlichen Niederschlag des Silbersalzes, der sich in heissem Wasser nur schwierig löst und daraus in kurzen Nadelchen krystallisirt.



H. Herzfeld erhielt diese von ihm, wie schon Eingangs erwähnt, fälschlich als Monojod-*p*-oxybenzaldehyd beschriebene Verbindung durch Kochen von 1 Th. *p*-Oxybenzaldehyd mit 2 Th. Jod (1 Mol.), 20 Th. Alkohol und 60 Th. Wasser. Die Ausbeute entspricht, da nur äquimolekulare Mengen Aldehyd und Jod vorhanden waren, nur ungefähr der Hälfte der theoretischen Menge. In quantitativer Ausbeute gewinnt man den Körper, wenn man durch Zusatz von Jodsäure die gebildete Jodwasserstoffsäure wieder zu Jod oxydirt. Auf 6 Th. *p*-Oxybenzaldehyd habe ich 12.5 Th. Jod, 1.1 Th. Jodsäure, 70 Th. Alkohol und 150 Th. Wasser angewandt und die Mischung rückfließend gekocht. Die Reaction ist nach kurzer Zeit beendet. Der Dijodaldehyd scheidet sich als schweres Krystallpulver ab. In der Mutterlauge ist nur wenig davon gelöst enthalten. Das Rohproduct wurde zur Entfernung von freiem Jod mit schwefliger Säure übergossen und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Der rohe Aldehyd enthält eine geringe Menge eines bräunlichen, amorphen Körpers, welcher den alkalischen Lösungen eine prächtige, violette Färbung verleiht. Durch wiederholtes Umkrystallisiren lässt sich diese Beimengung beseitigen. Der Schmelzpunkt des Aldehyds liegt, wie Herzfeld angegeben, bei 198—199°. Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser, mässig löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Essigäther und verdünnten, ätzenden Alkalien. Auch von warmer Sodalösung wird sie reichlich aufgenommen. Sie ist geruchlos, nicht unzersetzt destillirbar und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

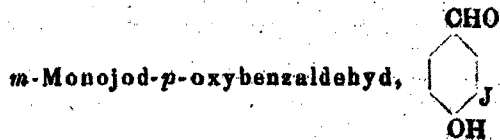
Analyse: Ber. für $C_7H_4J_2O_3$.

Procente: C 22.46, H 1.07, J 67.91.

Gef. » » 22.71, 22.17, » 1.26, 1.30, » 68.01, 68.05.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geht der Aldehyd nach Versuchen von Hrn. F. Mohr glatt in die von Peltzer ¹⁾ beschriebene *m*-Dijod-*p*-oxybenzoesäure über.

¹⁾ Ann. d. Chem. 146, 294.



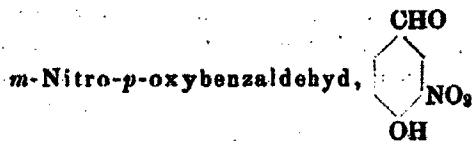
Stellt man den Dijodoxybenzaldehyd nach den Angaben von Herzfeld dar, so entsteht, da es an der zur vollständigen Jodirung nöthigen Menge Jod fehlt, nur annähernd die Hälfte der theoretischen Ausbeute an Dijodaldehyd. Die Mutterlaugen enthalten beträchtliche Mengen des in heissem Wasser leicht löslichen, unveränderten *p*-Oxybenzaldehyds, daneben aber auch in geringer Quantität eine in Alkohol und heissem Wasser lösliche, jodhaltige Substanz, welche den Monojod-*p*-oxybenzaldehyd darstellt. Ich habe diesen Körper noch nicht in vollkommen reinem Zustande gewinnen können. Das einmal aus Wasser umkrystallisirte Gemenge enthielt 84.6 pCt. J, entsprechend einem Gehalt von 67.7 pCt. Jodaldehyd. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gelang es, eine in schönen weissen Blättern vom Schmp. 108° krystallisirende Substanz zu erhalten, welche grosse Aehnlichkeit mit dem vorstehend beschriebenen Bromoxybenzaldehyd zeigt. Sie ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Die Dämpfe besitzen denselben gewürznelkenartigen Geruch wie der gebromte Aldehyd. Die Substanz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analys: Ber. für $C_7H_5JO_2$.

Procente: J 51.21.

Gef. » » 49.73.

Der Körper giebt die charakteristische Aldehydreaction mit fuchsinschwefliger Säure und vereinigt sich mit Anilin unter Wasserabspaltung zu einem gut krystallisirenden Condensationsproduct.



Diese Verbindung wurde von Mazzara ¹⁾ durch Erwärmen von *p*-Oxybenzaldehyd mit verdünnter Salpetersäure, von Herzfeld ²⁾ durch Nitrirung einer Lösung des Aldehyds in conc. Schwefelsäure dargestellt. Sehr glatt und einfach gestaltet sich die Darstellung dieses Körpers, wenn man 1 Th. *p*-Oxybenzaldehyd in 4 Th. Eisessig löst, dazu etwas mehr als die berechnete Menge Salpetersäure (sp. G. 1.4) giebt und schwach erwärmt. Die Lösung erstarrt nach kurzer Zeit

¹⁾ Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. 1877, S. 617.

²⁾ Diese Berichte 10, 1269.

zu einem aus gelben Nadeln bestehenden Krystallbrei. Den in der Mutterlauge gelösten Nitroaldehyd gewinnt man durch Fällung mit Wasser. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ist die Substanz analysenrein und zeigt die von Mazzara und Herzfeld angegebenen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für $C_7H_5NO_4$.

Procente: N 8.38.

Gef. " " 8.52.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. W. Schilling, sage ich für seine eifrige Unterstützung bei dieser Untersuchung besten Dank.

480. William Mc. Pherson: Ueber die Natur der Oxyazokörper.

[Mittheilung aus dem Kent chemical Laboratory der University of Chicago.]
(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. v. Dechend.)

Trotzdem in den letzten elf Jahren von verschiedenen Seiten über Oxyazoverbindungen gearbeitet worden ist, kann die Frage nach der Constitution dieser Substanzen noch nicht als erledigt betrachtet werden. Goldschmidt glaubt auf Grund seiner mit Schülern publicirten Arbeiten¹⁾ sich berechtigt, den Schluss zu ziehen, dass alle Oxyazokörper Chinonderivate sind²⁾; hiermit stehen aber seine ersten Resultate mit Phenylcyanat im Widerspruch³⁾. Dagegen ziehen Jacobson⁴⁾, Meldola⁵⁾, Noelting und Kostanecki⁶⁾ aus ihren Versuchen den Schluss, dass alle diese Körper wirklich die Constitution besitzen, welche ihr Name ausdrückt.

Man kann die in Rede stehenden Substanzen in zwei Klassen — nämlich in Orthooxyazo- und in Paraoxyazokörper — eintheilen. Es ist nicht ausgeschlossen, ja wie sich unten zeigen wird, sogar sehr wahrscheinlich, dass diese beiden Klassen nicht eine analoge Constitution besitzen.

Um diese Frage von einem ganz anderen Standpunkte, als es bis jetzt geschehen ist, anzugreifen, habe ich auf Vorschlag und unter der Leitung des Hrn. Dr. Nef die Einwirkung von unsymmetrischen monoalkylirten und monoacylirten Derivaten des Phenylhydrazins auf

¹⁾ Goldschmidt und Brubacher, diese Berichte 24, 2300. Goldschmidt und Pollak, diese Berichte 25, 1324.

²⁾ Vergl. Zincke und Bindewald, diese Berichte 17, 3026.

³⁾ Goldschmidt und Rosell, diese Berichte 23, 487.

⁴⁾ Diese Berichte 21, 414.

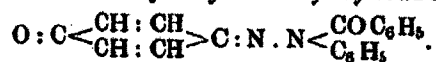
⁵⁾ Chem. Soc. 53, 460; 55, 603; 59, 710; 63, 923; 65, 834.

⁶⁾ Diese Berichte 23, 3263; 24, 1592, 3977.

Benzochinon und auf α - und β -Naphtochinon in Angriff genommen. Die Versuche haben schon zu interessanten Ergebnissen geführt und deshalb möchte ich mir durch diese vorläufige Mittheilung das ungestörte Weiterarbeiten in angegebener Richtung vorbehalten.

Die Einwirkung von β -Benzoylphenylhydrazin auf Benzochinon.

Chinonmonophenylbenzoylhydrazon,



Es reagiren bekanntlich alle Benzochinonderivate mit Phenylhydrazin unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Derivaten des Hydrochinons. Da Hydroxylamin¹⁾ und seine α -alkylieren Substitutionsproducte²⁾ in normaler Weise mit Chinon reagiren, so schien es nicht unmöglich, dass bei Ersetzung des Imidwasserstoffatoms im Phenylhydrazin durch Alkyl resp. Acyl auch hier eine normale Einwirkung stattfinden würde.

Es zeigte sich aber, dass Methylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$, wie auch der Versuch ausgeführt werden möge, auf Chinon unter Bildung von Hydrochinon und von Dimethyldiphenyltetrazon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, einwirkt, d. h. das Chinon wirkt einfach als ein Oxydationsmittel auf dasselbe ein.

Ganz andere Resultate erhält man dagegen bei Anwendung von salzsaurem β -Benzoylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{N} \cdot \text{NH}_2, \text{HCl}$.

Setzt man eine verdünnte wässrige Lösung dieses Salzes³⁾, 1.2 g, zu der berechneten Menge Chinon, in Wasser aufgelöst, so findet fast sofort eine Ausscheidung eines gelben Niederschlags statt, welche, je nach der Verdünnung, in 1 bis 2 Stunden beendigt ist.

Ausbeute 1.3 g, anstatt 1.4 g berechnet. Man erhält die Substanz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol, worin sie in der Hitze sehr leicht löslich ist, in gelben spiessartigen Nadeln oder in gruppirten flachen Prismen vom Schmp. 171°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: C 75.49, H 4.63, N 9.29.

Gef. » » 75.22, » 5.10, » 9.15.

Die Substanz ist sehr schwer in kaltem Aether und Alkohol löslich; aus heissem Alkohol krystallisirt sie oft in Kochsalz ähnlich zusammengruppirten Krystallen, bei sehr langsamer Abkühlung aber auch in durchsichtigen, schweren, flächenreichen, messbaren, rothgelben Krystallen. Sie löst sich sehr leicht in Chloroform und Eisessig, mässig leicht in kaltem Benzol und gar nicht in Ligroin; sie kann

¹⁾ Goldschmidt, diese Berichte 17, 213.

²⁾ Bridge, Ann. d. Chem. 277, 90, 95.

³⁾ Widman, diese Berichte 26, 945.

daher auch gut aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisirt werden. Mit Zinkstaub in kalter Eisessiglösung behandelt, wird das Chinonbenzoylhydrazon, 1 g, fast momentan und glatt in Benzanilid und in *p*-Amidophenol gespalten; auf Zusatz von Wasser zum Filtrat scheidet sich das Benzanilid in Tafeln ab (0.55 g), welche durch Destillation und nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Ausbeute 0.3 g reines Product vom Schmp. 161°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}NO$.

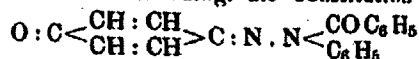
Procente: N 7.11.

Gef. " " 7.15.

Die Gegenwart von *p*-Amidophenol im Filtrat wurde durch Ueberführung in Chinonchlorimid (gef. Schmp. 85°) und in Chinon nachgewiesen. Diese Spaltung ist somit ganz analog derjenigen, welche Goldschmidt bei der Reduction einer ganzen Anzahl von Acetyl- und Benzoylderivaten von *Orthooxyazokörpern*, sowohl in der Benzol- als auch in der Naphtalinreihe beobachtet hat¹⁾; sie zeigt, dass die hienaus von ihm gezogenen Schlüsse — nämlich dass die Acylgruppen an Stickstoff und nicht an Sauerstoff gebunden sind — gerechtfertigt sind.

Das Chinonbenzoylhydrazon reagirt beim Uebergiessen mit Phenylhydrazin explosionsartig und unter Verkohlungs; selbst bei Zusatz von Phenylhydrazin zu einer Lösung desselben in Alkohol oder in Eisessig tritt sofort Entfärbung der tief gelben Lösung unter bedeutender Erwärmung ein, und es entweicht lebhaft Stickgas. Die Substanz verhält sich somit in dieser Beziehung genau wie das Chinon und seine Homologen.

Das Chinonbenzoylhydrazon, welches seiner Darstellung und seinen Eigenschaften nach unbedingt die Constitution



besitzen muss, ist nun durchaus verschieden von dem Benzoylderivat, welches aus *p*-Oxyazobenzol mittels der Baumaun'schen Reaction oder auch direct mittels Benzoesäureanhydrid entsteht; das benzoylirte *p*-Oxyazobenzol²⁾ schmilzt bei 138°, krystallisirt, wie ich mich durch ein dargestelltes Präparat überzeugt habe, aus Alkohol in gelben voluminösen, ganz dünnen Blättchen oder Schuppen. Mit Zinkstaub und Eisessig behandelt wird es in das dihydrierte, von Goldschmidt und Brubacher³⁾ beschriebene Derivat übergeführt (gef. Schmp. 172.5°); die erhaltene Substanz kann, wie ich gefunden habe, mittels Eisenchlorid oder Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung leicht in das ursprüngliche Benzoylderivat des Oxyazobenzols zurückgeführt werden.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2302—2309; 25, 1375—1380.

²⁾ Tschirwinsky, diese Berichte 6, 561. ³⁾ Diese Berichte 24, 2310.

Ferner wird das aus *p*-Oxyazobenzol erhaltene Benzoylderivat durch concentrirte Schwefelsäure oder auch mittels alkoholischen Kalis in Benzoesäure und in *p*-Oxyazobenzol gespalten. Diese Substanz

kann daher nur die Constitution $C_6H_5CO \cdot O \cdot C \begin{array}{l} \text{CH:CH} \\ \text{CH:CH} \end{array} C \cdot N:NC_6H_5$ besitzen und das Dihydroderivat von Goldschmidt und Brubacher ist die entsprechende Hydrazoverbindung.

Goldschmidt hat überhaupt alle von ihm aus *p*-Oxyazokörpern erhaltenen Acetyl- und Benzoylderivate als Chinonderivate angesehen, d. h. er nahm an, dass die eingeführte Acylgruppe an Stickstoff und nicht an Sauerstoff gebunden sei. Beweise für diese Auffassung hat er aber bei *Para*oxyazoderivaten nicht gebracht: es gelang ihm nie, wie bei den Orthooxyazokörpern, eine Spaltung in Acetanilid resp. Benzanilid zu constatiren, und er ist zur obigen Ansicht hauptsächlich durch die Ueberzeugung gelangt, dass alle Oxyazokörper, sowohl *Para* wie *Ortho*, nur ganz analog constituirt sein können¹⁾, was, wie nun ersichtlich, nicht der Fall ist. Die früheren Versuche von Goldschmidt mit Phenylecyanat, welche ebenfalls einen ganz erheblichen Unterschied im Verhalten von *Para*oxyazo- im Vergleich mit Orthooxyazokörpern zeigten²⁾, und die ihn damals zum Schlusse führten, dass *p*-Oxyazobenzol nicht ein Chinonderivat sei, waren deshalb, obwohl von ihm nachher niemals mehr berücksichtigt, vollkommen richtig.

Sehr interessant ist nun das Verhalten des oben beschriebenen wirklichen Chinonmonophenylbenzoylhydrazons gegen conc. Schwefelsäure und gegen alkoholisches Kali. Nach kurzem Stehen in der Kälte wird es durch die genannten Reagentien *glatt* in Benzoesäure und in *p*-Oxyazobenzol gespalten. Ganz ähnlich wirkt verdünnte Salzsäure bei Zusatz zu einer heissen alkoholischen Lösung der Substanz. Der Versuch ist in jedem Falle mit je einem halben Gramm Material ausgeführt und das erhaltene *p*-Oxyazobenzol sehr sorgfältig mit einem auf gewöhnlichem Wege dargestellten Präparat verglichen worden. Alle zeigten den Schmelzpunkt 152° und krystallisirten aus Benzol in eigenthümlichen, flach gruppirten Krystallen. Ferner wurden alle erhaltenen Präparate nach der Baumann'schen Reaction ganz *glatt* in das gewöhnliche benzoylirte *p*-Oxyazobenzol, $C_6H_5CO \cdot O \cdot C_6H_4N:NC_6H_5$, von Tschirwinsky (gefunden Schmelzpunkt 138°, dünne Blättchen) übergeführt. Somit ist bewiesen, dass beim Verseifen von Chinonphenylbenzoylhydrazon nicht

das Chinonphenylhydrazon, $O : C \begin{array}{l} \text{CH:CH} \\ \text{CH:CH} \end{array} C : N \cdot NH C_6H_5$, son-

¹⁾ Diese Berichte 24, 2309, 2315; 25, 1332.

²⁾ Diese Berichte 23, 487—496.

dem *p*-Oxyazobenzol, $\text{HOC} \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \cdot \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{CH} : \text{CH} \diagup \end{array} \text{C} \cdot \text{N} : \text{NC}_6\text{H}_5$ entsteht, —

d. h. man erhält aus obigen beiden isomeren Benzoylderivaten beim Verseifen *nur die eine Substanz*, ein Resultat, welches auf Grund der Versuche von Nef¹⁾ durchaus zu erwarten ist.

Berücksichtigt man nun folgende Thatsachen: 1. *p*-Oxyazobenzol, *direct* acetyliert resp. benzoyliert, wird in Acylderivate übergeführt, die unzweifelhaft die eingeführte Gruppe an Sauerstoff gebunden enthalten; 2. die *o*-Oxyazoderivate, ebenfalls so behandelt, geben dagegen Acyl-derivate, die höchst wahrscheinlich die eingeführte Gruppe an Stickstoff gebunden enthalten; 3. *p*-Oxyazobenzol reagiert nicht, wie ich gefunden habe, mit Phenylhydrazin (*direct* oder in alkoholischer Lösung) selbst beim Erhitzen auf 100°, während Chinonphenylbenzoylhydrazon, genau wie andere Benzochinonderivate, hiermit explodiert — so kommt man zur festen Ueberzeugung, dass *p*-Oxyazobenzol wirklich die Constitution besitzt, welche der Name ausdrückt.

Schliesslich sei hier nochmals die Aufmerksamkeit gelenkt auf den zuerst von Liebermann²⁾ beobachteten oder betonten Unterschied im Verhalten von Benzolazo- α -naphthol im Vergleich mit Benzolazo- β -naphthol gegen Alkalien: die erst genannte Substanz (welche später von Zincke und Bindewald³⁾ auch aus α -Naphtochinon und Phenylhydrazin erhalten worden ist und deshalb sowohl von diesen sowie auch namentlich von Goldschmidt als schwerwiegendes Argument für die Chinonnatur der Paraoxyazokörper betrachtet wurde) löst sich sehr leicht sogar in Alkalicarbonaten auf, während Benzolazo- β -naphthol sowie auch das damit isomere β -Naphtochinonphenylhydrazon⁴⁾ sich *gar nicht* selbst in concentrirten Aetzalkalien auflösen.

Diese bemerkenswerthen Unterschiede erklären sich leicht, wenn man, was nach den hierin mitgetheilten Thatsachen schon höchst wahrscheinlich gemacht ist, dem Benzolazo- α -naphthol, als *p*-Derivat,

die Constitution $\text{HOC} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_6\text{H}_4 \diagdown \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{CH} \diagup \end{array} \text{C} \cdot \text{N} : \text{NC}_6\text{H}_5$ zuschreibt, während

man die beiden anderen β -Naphtochinon-, d. h. Orthoderivate, als wirkliche Chinonderivate betrachtet.

Diese Frage wird sich, wie leicht ersichtlich, endgültig erledigen lassen beim Studium der Einwirkung von unsymmetrischen Alkyl- sowie Acylderivaten des Phenylhydrazins auf das α - und β -Naphtochinon, worüber ich demnächst die Ergebnisse zu publiciren gedenke.

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 354—356. ²⁾ Diese Berichte 16, 2858.

³⁾ Diese Berichte 17, 3026.

⁴⁾ Zincke und Bindewald. diese Berichte 17, 3031.

491. Otto Pettersson: Kohlenstoffverbindungen von den Metallen der seltenen Erden.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

In einem Aufsatz der Zeitschrift für anorganische Chemie von 1893 beschrieb ich ein Verfahren, Chloride der seltenen Erdmetalle von vollkommen neutraler Zusammensetzung zu erhalten durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die bezüglichen Oxyde in einer auf Rothgluth erhitzten Kohlenröhre. Das sublimirte Chlorid zeigte in jedem Fall bei der Analyse die der Formel RCl_3 entsprechende Relation zwischen Metall und Chlor, wie aus dem folgenden Beispiel zu ersehen ist.

Ceriumchlorid (aus reinem CeO_2 ; $Ce = 140$)

$$\text{Metall (Ce)} = 55.85 \text{ pCt. } \frac{55.85}{140} = 0.399 = 1.00$$

$$\text{Chlor} = 43.25 \text{ pCt. } \frac{43.25}{35.5} = 1.218 = 3.04.$$

Vor einem Jahr gelang es mir, durch elektrische Reduction in Kohlentiegeln Kohlenstoffverbindungen der seltenen Erdmetalle¹⁾ (sogen. Carbide) darzustellen, und ich fand bald, dass dieselben ein sehr geeignetes Material für die Darstellung von Chloriden sind und wahrscheinlich auch einen guten Ausgangspunkt für das Studium der Chemie der seltenen Elemente darbieten. Die Reduction der Oxyde wird leicht ausgeführt in einem Kohlentiegel, wie Fig. 1 zeigt. Das massive Kohlenstück, woraus der Tiegel gedreht worden, ist von einem Mantel von Eisenblech umgeben, so dass der obere Theil des Tiegels, welcher während der Reduction glühend wird, durch einen ringförmigen Luftraum von dem Eisenblech getrennt ist. Das von der glühenden Tiegelwand entwickelte Kohlenoxyd verhindert den Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs zu der Innen- und Aussenseite des Tiegels. Der Inhalt wird ferner geschützt durch Auflegen eines ausgebohrten und durchgesägten Deckels von Kohle. Der eiserne Mantel wird mit dem negativen Pol der Dynamomaschine verbunden; als positiver Pol dient eine bewegliche Kohlenstange, welche durch ein Zahurad eingestellt werden kann. Die Oxyde werden trocken, so wie sie durch Glühen der Oxalate erhalten werden, und mit Kohlenpulver gemischt der Hitze des elektrischen Lichtbogens²⁾ ausgesetzt, welchen ein Strom von etwa 60 Volt und 45–100 Ampères liefert.

¹⁾ Svensk Kemisk Tidsskrift VI No. 7 p. 176. Eingereicht bei der Sitzung d. Chem. Gesellschaft in Stockholm 18. October 1894, wo Präparate von diesen Carbiden vorgezeigt wurden.

²⁾ Ich habe nicht nöthig, mich hier über die weiteren Details der Reduction auf elektrischem Wege oder über die Vorsichtsmaassregeln, welche

Der Lichtbogen spielt zwischen der Spitze der positiven Kohlenelektrode und dem Boden des Tiegels, wo sich ein geschmolzener Regulus von Metall-Carbid ansammelt. In dem Maass, wie die Reduction fortschreitet, wird in den Ofen von oben her das Gemisch von Oxyd und Kohlenstoff eingefüllt. In einem mittelmässig grossen Tiegel kann man im Verlauf einer Stunde einen ansehnlichen Regulus darstellen. Die Erscheinung von Flammen, von vergastem Metall herrührend, welche ein sehr brillantes Spectrum zeigen, worin die am meisten hervortretenden Linien (wie z. B. Er_2 und Er_3)

Fig. 1.

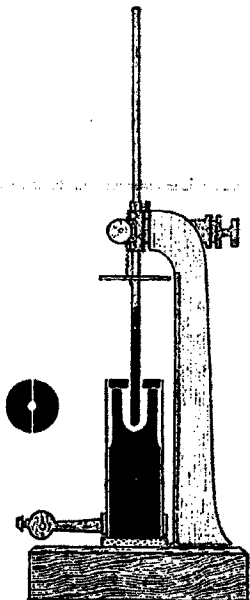
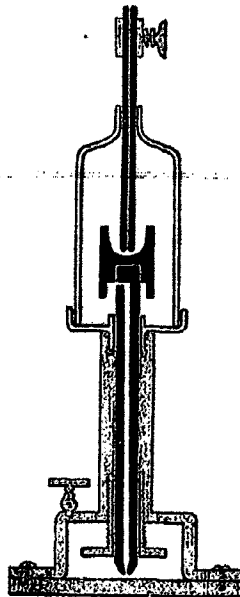


Fig. 2.



bei Handhabung solcher Ströme einzuhalten sind, zu verbreiten, seitdem Moissan in einer Abhandlung von diesem Jahr in den Ann. d. Chim. et Phys. die Technik solcher Experimente in kleinerem wie in grösserem Maassstab ausführlich beschrieben. Der einfache Apparat, welcher in Fig. 1 abgebildet ist, womit ich im September 1894 zuerst die Darstellung von Carbiden der seltenen Erdmetalle ausführte, reicht für diesen Zweck vollkommen aus. Eine andere Anordnung, worin der elektrische Tiegel in eine Porzellanglocke eingeschlossen ist und die Reduction in einem beliebigen Gase ausgeführt werden kann, zeigt Fig. 2. Ich bediene mich deren zu verschiedenen Zwecken, wie Umschmelzung und Affinirung von Rohproducten, welche in dem gewöhnlichen Tiegel (Fig. 1) erhalten wurden, Darstellung von Chloriden u. s. w. Das Gas tritt durch die untere gebohrte Kohlenstange ein und entweicht durch die ringförmige Oeffnung zwischen der Porzellanglocke und der oberen Kohlenstange.

renversirt sind, begleitet von weissem Rauch (Oxyd) deutet jedesmal die vollendete Reduction an.

Die Carbide sind krystallinisch, spröde, auf frischer Bruchfläche goldgelb oder messinggelb. Da dieselben aber rasch von der Feuchtigkeit der Luft angegriffen werden, überzieht sich die metallglänzende Bruchfläche mit einer dünnen grauen Oxydschicht beinahe ebenso schnell wie eine frische Schnittfläche von metallischem Natrium an der Luft. Sämmtliche bisher dargestellten Carbide werden von Wasser unter heftiger Entwicklung von Wasserstoff und carburirtem Wasserstoff und unter Abscheidung von Oxydhydrat und graphitischem Kohlenstoff angegriffen. Die Analyse geschieht am besten durch Erhitzen der gepulverten Substanz zur Glühhitze in einem Platinrohr unter Ueberleiten von Sauerstoff. Die gebildete Kohlensäure wird nach einem von mir früher angegebenen Verfahren¹⁾ in Barytwasser aufgenommen und volumetrisch bestimmt, das Oxyd wird gewogen. Falls dasselbe nicht die Farbe des reinen Oxyds zeigt, ist noch ein kleiner Rest von Graphit vorhanden, der durch anhaltendes und heftiges Glühen an der Luft verbrannt werden muss. Der Graphit wird durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure, Filtriren durch einen Platintrichter mit Asbest und Glühen desselben bestimmt. Einige analytische Resultate mögen hier Platz finden²⁾:

1. Yttriumcarbid (Atomgew. $R''' = 90.7$)

$$Y\text{-Metall} \quad . \quad . \quad 77.55; \quad \frac{77.55}{90.7} = 0.85 = 1.00$$

$$C \text{ (chem. geb.)} \quad 18.90; \quad \frac{18.90}{12} = 1.58 = 1.86$$

$$C \text{ (graphit.)} \quad . \quad \frac{2.57}{99.02}$$

Moissan hat in der Beschreibung seiner grossartigen Arbeit über die Darstellung von Metall-Carbiden auf elektrischem Wege die Meinung ausgesprochen, der ich vollkommen beistimme, dass der graphitische Kohlenstoff als ein accessorischer Bestandtheil dieser Carbide zu betrachten ist, von dem bei der Berechnung ihrer chemischen Formel abzusehen ist. Die chemische Formel dieses Yttriumcarbids ist folglich:



Das specifische Gewicht dieses Carbids wurde von Hrn. Anderson nach dem von mir ausgearbeiteten Verfahren bestimmt zu

$$1) \text{ sp. Gew.} = 4.188$$

$$2) \text{ sp. Gew.} = 4.183$$

¹⁾ Siehe diese Berichte: Kohlensäurebestimmungsmethode von O. Pettersson.

²⁾ Ueber die näheren Details verweise ich auf die Originalabhandlung in Bih. K. S. V. A's-Handl. Bd. 21, II No. 1 (Jan. 9. 1895).

2. Lanthancarbid (Atomgew. La = 139)

La-Metall . . .	83.14;	$\frac{83.14}{139} = 0.59 = 1.00$
C (chem. geb.)	13.14;	$\frac{13.14}{12} = 1.09 = 1.85$
C (graphit.) . .	2.99;	
		<hr/> 99.27.

Die chemische Zusammensetzung entspricht der Formel:



Das specifische Gewicht wurde gefunden in drei Versuchen

1) sp. Gew. = 4.716 2) sp. Gew. = 4.715 3) sp. Gew. = 4.718.

Ein Beispiel von einem an Graphit reicheren Carbid bildet das Product, welches durch Reduction von Oxyd, welches aus Xenotim stammte, erhalten wurde (Atomgew. R = 109.2). Dieses Carbid, welches ich zuerst von Allen erhalten, wurde nach einer viel verständlicheren Methode analysirt.

Metall	76.06 pCt.;	$\frac{76.06}{109.2} = 0.69 = 1.00$
Oxyd	0.38 pCt.;	
Graphit	6.48 pCt.;	
Chem. geb. C (aus d. Verlust)	17.08 pCt.;	$\frac{17.08}{12} = 1.42 = 2.04.$

Folglich ist die Zusammensetzung auch hier



Von dem Beryllium ist es mir noch nicht gelungen ein oxydfreies Carbid darzustellen.

Von Cerium hat neulich Hr. Guinhard in dem hiesigen Laboratorium das Carbid erhalten.

Ebenso ist es Hrn. Cand. Larson gelungen ein Carbid aus reiner Niobsäure zu reduciren. Die Beschreibung dieser Versuche wird später erscheinen.

Aus den Carbiden der seltenen Erdmetalle bereitet man am leichtesten, wie schon erwähnt wurde, neutrale Chloride durch Erhitzen in einem Strom von Salzsäure bei lebhafter Glühhitze, wobei die Chloride sublimiren. Zur Umdestillation oder Fractionirung solcher Producte benutze ich ein Rohr von Iridium Platin. Darin können jedoch nicht die Carbide selbst ohne weiteres erbitzt werden, weil das Metall darin sich bei Rothgluth mit dem Platin legirt.

Stockholms Högskolas Laboratorium.

482. O. Bleier: Ueber Gasbüretten mit automatischer Abmessung für leicht- und schwerlösliche Gase.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Wenn die Messröhre einer Gasbürette genau 100 cem fasst, dann genügt das einfache Durchströmen eines Gases durch dieselbe, um 100 cem desselben abzumessen, wie dies bei Cl. Winkler's Gasbürette der Fall ist. Dadurch wird gegenüber den jetzt gebräuchlichen Gasbüretten, deren Messröhren mehr als 100 cem fassen, nicht nur Zeit und Mühe erspart, sondern auch ein kleiner Beobachtungseehler vermieden, der sonst beim Abmessen der Gase unvermeidlich ist. Solche Gasbüretten mit automatischer Gasabmessung können auch der Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit auch für leichtlösliche Gase gebraucht werden. Auf Grund dieses Princips habe ich Orsat's Apparat und Bunte's Gasbürette abgeändert, resp. verbessert, und ausserdem eine Gasbürette construiert, welche das Arbeiten mit Absorptionsspipetten nach W. Hempel's Vorschriften gestattet.

Fig. 1.

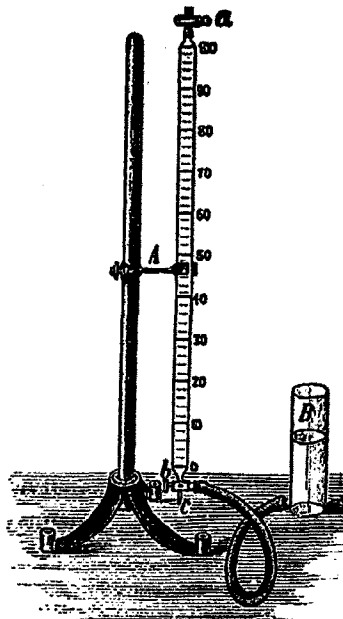
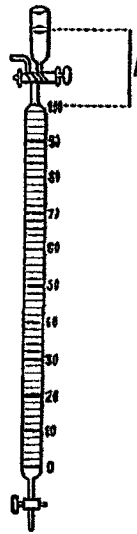


Fig. 2.



Die letztere (Fig. 1) besteht aus einer Messröhre A, welche von einem eisernen Stativ getragen wird, und einem Niveaugefässe B, welches durch einen 110 cm langen Schlauch mit der Messröhre verbunden ist. Die Messröhre endigt oben, wie die Hempel'sche Bürette

in eine Capillare, auf welche ein Schlauchstück aufgesetzt ist, das mit einem Quetschhahn versehen ist, unten in einen Dreiweghahn b, der nach Belieben die Verbindung mit der capillaren Auslaufspitze c oder mit dem Niveaugefässe herzustellen ermöglicht.

Die Messröhre fasst von dem Schlüssel des Glashahnes b bis an das Ende der Capillare genau 100 ccm und ist in $\frac{1}{5}$ ccm getheilt. Der Nullpunkt der Theilung befindet sich am unteren Ende der Röhre. Die Auslaufspitze c ist zu einer feinen Capillare ausgezogen, sodass das Wasser der vollständig gefüllten Messröhre 2—3 Minuten braucht, um durch dieselbe auszufließen. Ein so langsam sinkendes Wasser-niveau nimmt den grössten Theil des an den Wänden adhären den Wassers mit, sodass ein nachträgliches Zusammenlaufen desselben nicht stattfinden kann. Die Bohrungen des Dreiweghahnes sind nicht capillar.

Das Niveaugefäss fasst ungefähr 150 ccm. Für die Form desselben sind Billigkeit und Handlichkeit allein maassgebend.

Handhabung der Bürette: Man stellt zunächst durch den Dreiweghahn die Verbindung zwischen der Messröhre und dem mit Wasser gefüllten Niveaugefässe her, und füllt durch Heben des letzteren die Messröhre mit Wasser. Nun dreht man den Dreiweghahn so, dass die Messröhre mit der Auslaufspitze verbunden ist, und verbindet den Schlauch des Quetschhahnes mit dem Behälter des zu untersuchenden Gases. Wenn man nun den Quetschhahn öffnet, tritt das Gas oben ein, während das verdrängte Wasser unten durch die Auslaufspitze in ein Becherglas abläuft. Sobald alles Wasser aus der Messröhre verdrängt ist, schliesst man erst den Quetschhahn und dann den Dreiweghahn. Die kurze Zeit, welche zwischen dem Schliessen des Quetschhahnes und des Dreiweghahnes verstreicht, genügt, um den Ueberdruck in der Messröhre zu beseitigen. Leichtlösliche Gase müssen, nachdem bereits alles Wasser aus der Messröhre verdrängt ist, noch einige Secunden durch dieselbe durchströmen, bis das an den Glaswänden haftende Wasser von denselben gesättigt ist, und zwar genügen für Gasmenge,

welche CO_2 , Cl, H_2S u. s. w. enthalten	3—4 Sec.
› SO_2 oder Gase von ähnlicher Löslichkeit enthalten	8—10 ›
› HCl oder NH_3 enthalten	20—30 ›

Eine Belästigung durch die austretenden Gase wird vermieden, indem man die Auslaufspitze in das Wasser des unter ihr befindlichen Becherglases eintauchen lässt.

Eine Modification der Bunte'schen Gasbürette mit automatischer Abmessung für leicht- und schwerlösliche Gase. Dieselbe (Fig. 2) besteht, wie die Bunte'sche Gasbürette, aus einer Messröhre mit einem Becheraufsatz. Die Messröhre ist oben

durch einen Zweiweghahn nach Greiner und Friedrichs, unten durch einen einfachen Glashahn mit Wasserauslaufspitze abgeschlossen. Die Auslaufspitze ist eine feine Capillare, so dass das Wasser der gefüllten Messröhre 2—3 Minuten braucht, um durch dieselbe auszulaufen. Der Raum zwischen den beiden Glashähnen beträgt 100.7—101.0 ccm und ist in Cubikcentimeter und deren Bruchtheile ($\frac{1}{6}$) getheilt. Der Theilstrich 100 befindet sich am oberen Ende der Röhre, dort wo sie sich zu einer Capillare verengt. Wenn die Messröhre mit einem Gase, das unter atmosphärischem Drucke steht, vollständig gefüllt ist, stellt man durch den Zweiweghahn die Verbindung zwischen ihr und dem Becheraufsatz, in dem das Wasser bis zur Marke steht, durch den Zweiweghahn her, dann wird das in der Messröhre befindliche Gas durch den Ueberdruck der Wassersäule von der Höhe h derart zusammengedrückt, dass es ein Volumen von genau 100 ccm einnimmt. Das entsprechende Wasserquantum tritt in die Messröhre ein und sammelt sich unterhalb des Nullpunktes der Theilung, so dass sich in der Messröhre über dem Nullpunkt genau 100 ccm eines Gases befinden, welches unter demjenigen Drucke steht, unter welchem beim vorliegenden Apparate alle Messungen vorgenommen werden, nämlich unter dem Drucke der atmosphärischen Luft plus dem Drucke der Wassersäule von der Höhe h . h muss demnach so gewählt werden, dass der Ueberdruck der Wassersäule das Volumen des Gases von 100.7—101.0 ccm auf 100 ccm reducirt, und wird beim Anfertigen einer jeden Bürette in folgender Weise empirisch bestimmt: Man lässt das Wasser aus der Messröhre auslaufen, sodass dieselbe mit Luft unter dem atmosphärischen Druck gefüllt ist, und schliesst den unteren Hahn, während der Zweiweghahn die Verbindung zwischen der Messröhre und dem Becheraufsatz herstellt. Dann füllt man solange Wasser in den Becheraufsatz, bis das Niveau des unten zusammenlaufenden Wassers mit dem Nullpunkte der Theilung zusammenfällt. Nun wird eine Marke gemacht für das Niveau des im Becheraufsatz befindlichen Wassers, und bei allen späteren Messungen muss das Wasser im Becheraufsatz bis zu dieser Marke stehen.

Handhabung der Bürette. Man lässt das zu untersuchende Gasgemenge in die mit Wasser gefüllte Messröhre einströmen und dann durch dieselbe durchströmen, wie dies für die oben beschriebene Gasbürette angegeben ist, und schliesst zuerst den oberen, dann den unteren Glashahn. Während des Einströmens des Gases hat man bereits in den Becheraufsatz diejenige Absorptionsflüssigkeit eingefüllt, welche zunächst zur Anwendung kommen soll. Nun wird der Zweiweghahn so gedreht, dass die Absorptionsflüssigkeit langsam in die Messröhre eintreten kann. Dieselbe fliesst zunächst infolge ihres Ueberdruckes und dann infolge des durch die Absorption selbst

erzeugten Vacuums ein. Dann schüttelt man um, bis die Absorption vollendet ist, wäscht mit etwas Wasser nach, und liest ab. Um einen zweiten Bestandtheil des Gasgemenges zur Absorption zu bringen, füllt man das zweite Absorptionsmittel in den Becheraufsatz und öffnet erst den unteren, dann den oberen Glashahn, sodass das erste Absorptionsmittel unten abfließt, während das zweite oben eintritt. Dann wird wieder umgeschüttelt, u. s. w. Man kann auch das erste Absorptionsmittel absaugen, bevor man das zweite eintreten lässt, wenn man die volle Gewissheit hat, dass die beiden Glashähne absolut luftdicht schliessen.

Diese Modification der Bunte'schen Bürette ermöglicht ein sehr rasches und bequemes Arbeiten bei verhältnissmässig grosser Genauigkeit.

In den beiden hier beschriebenen Gasbüretten wurden zahlreiche Analysen ausgeführt. Da aber die Analysen schwerlöslicher Gase gewöhnlich in Gasbüretten ausgeführt werden, so haben nur die mit leichtlöslichen Gasen erzielten Resultate ein besonderes Interesse. Deswegen sollen hier einige Analysen einer künstlichen Gasmischung aus Luft und Salzsäure mitgetheilt werden. Als Absorptionsmittel diente Wasser.

Gefunden:

1. Analyse 25.8 pCt. HCl	4. Analyse 25.6 pCt. HCl
2. » 25.6 » »	5. » 25.6 » »
3. » 25.7 » »	6. » 25.5 » »

Das Gasgemenge strömte 20—30 Secunden durch die Messröhre durch, nachdem alles Wasser aus derselben verdrängt war.

Mit schwefliger Säure und Ammoniak wurden ähnliche Resultate erzielt.

Zum Aufbewahren leichtlöslicher Gase wurde auf Anregung von Hrn. stud. H. Kolb ein gläsernes Laboratoriums-Gasometer verwendet, welches mit Wasser gefüllt ist, auf dem eine 4 cm starke Schicht Paraffinöl schwimmt; dasselbe wird durch längeres Schütteln mit dem betreffenden Gase gesättigt und ein für allemal in das Gasometer eingefüllt. Es steigt und fällt mit dem darunter eingefüllten oder ablaufenden Wasser, sodass immer dieselbe Fläche mit dem Gase in Berührung steht. Wie die oben mitgetheilte Analyse eines Gasgemenges, welches einem solchen Gasometer entnommen war, zeigt, lässt sich ein solches Gasgemisch darin einige Zeit hindurch ziemlich constant erhalten.

Die beiden hier beschriebenen Gasbüretten werden bei der Firma C. Desaga in Heidelberg nach meinen Angaben angefertigt. Die zweite derselben kann auch aus einer gewöhnlichen Bunte'schen Bürette durch eine einfache Verkürzung derselben am unteren Ende, welche jeder Glasbläser ausführen kann, erhalten werden.

Ueber die Modification von Orsat's Apparat mit automatischer Abmessung leicht- und schwerlöslicher Gase werde ich demnächst berichten.

Hrn. Dr. M. Weiler sage ich für seine Unterstützung meinen besten Dank.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt in dem unter der Leitung von Hrn. Prof. Jannasch stehenden gasanalytischen Laboratorium des chem. Institutes.

Heidelberg, im Juli 1895.

483. W. v. Miller und Hans Hofer: Synthese von Monocarbonsäuren der Fettreihe auf elektrochemischem Wege.

[Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der kgl. techn. Hochschule München.]

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. v. Dechend.)

Die Synthesen auf organischem Gebiete, welche wir der Elektrolyse verdanken, sind nicht allzu zahlreich. Das erste und zugleich typische Beispiel solcher Synthesen bildet die von Kolbe¹⁾ ausgeführte Elektrolyse fettsaurer Salze, so z. B. des essigsauren Kaliums, wodurch er zum Aethan gelangte. Wurtz²⁾ ging einen Schritt weiter, indem er die Mischungen zweier fettsauren Salze der Elektrolyse unterwarf und dadurch eine Vereinigung der nun entstehenden verschiedenen elektrolytischen Reste zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen erzielte.

Die von Kolbe, Bourgoin und Anderen³⁾ unternommenen Elektrolysen von Oxyssäuren hatten nach der Seite der Synthese hin keinen Erfolg aufzuweisen, und bei einer von uns durchgeführten nochmaligen Prüfung⁴⁾ mussten wir uns überzeugen, dass die nach Abspaltung der Kohlensäure verbleibenden elektrolytischen Reste nicht mit einander zusammentreten, sondern der Oxydation zu Aldehyden, Ketonen und weiteren Abbauprodukten anheimfallen. Dagegen gelang es Kolbe, bei der Elektrolyse von Cyanessigsäure⁵⁾ das Aethylen-dicyanid, das Nitril der Bernsteinsäure, zu erhalten. In gewisser Hinsicht bildet dieser Versuch ein Analogon zu der sehr viel später von

¹⁾ Ann. d. Chem. 69, 279.

²⁾ Jahresbericht 1855, 575.

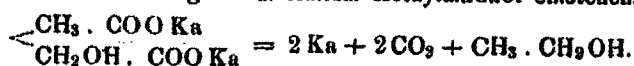
³⁾ Ann. d. Chem. 113, 244; Jahresbericht 1867, 280; Centralblatt 1868, 961; Ann. d. Chem. 131, 79.

⁴⁾ W. v. Miller u. H. Hofer, diese Berichte 27, 461.

⁵⁾ Moore, diese Berichte 4, 520.

Brown und Walker¹⁾ ausgeführten Elektrolyse der Salze von Dicarbonsäuremonoestern, wobei wegen der elektrolytischen Unwirksamkeit der Estergruppe nur ein Carboxyl abgespalten wird und der verbleibende Rest nach Art der Kolbe'schen Aethanbildung mit einem zweiten zu einem Dicarbonsäurediester zusammentritt. Diese elegante Reaction hat aber nicht nur die geringe Zahl elektrosynthetischer Methoden vermehrt, sondern zugleich den Anstoss zu weiteren derartigen Arbeiten gegeben. So gelang es Mulliken²⁾ in neuester Zeit, aus Natriummalonsäureester zum Aethantetracarbonsäureester zu gelangen, und Zelinsky³⁾ erhielt aus dem Kaliumsalz des Nitroisopropans das Dinitrohexan.

Obgleich nun die Oxysäuren sich zur Synthese als nicht geeignet erwiesen hatten, kamen wir doch wieder auf dieselben zurück und elektrolysirten Gemische von Oxysäuren und gewöhnlichen fettsauren Salzen in der Hoffnung, dass sich die elektrolytischen Reste doch mit einander vereinfügen möchten. So musste z. B. bei der Elektrolyse von glycolsaurem und essigsurem Kalium Aethylalkohol entstehen.



Um aber die Oxydation der Glycolsäure möglichst hinten zu halten, wurde das glycolsaure Salz an den negativen, das essigsure Salz an den positiven Pol gebracht. Die Reaction gelang thatsächlich, die Menge des erhaltenen Alkohols aber war sehr unbedeutend.

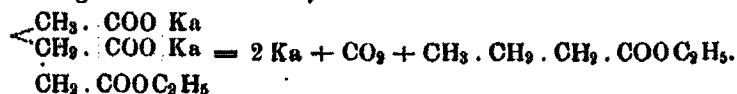
Grössere Erfolge durften dagegen erwartet werden, wenn man Gemische von Salzen der Fettsäuren und der Monoester von Dicarbonsäuren zur Elektrolyse brachte. Dabei mussten die Ester von Monocarbonsäuren entstehen. Es erschien nun selbstverständlich, die Pole durch Diaphragmen zu trennen, um die verseifende Einwirkung des am negativen Pol auftretenden Alkalis auf den sich bildenden Ester zu verhindern. Dagegen mussten erst eine Reihe von Versuchen die Entscheidung bringen, welche Anordnung der Elektrolyte die beste sei. Hierbei stellte es sich heraus, dass an den positiven Pol ein Gemisch der Salze der Fettsäuren und der Dicarbonsäuremonoester gebracht werden muss, wenn die günstigsten Ausbeuten an dem gewünschten Monocarbonsäureester erhalten werden sollen. An den negativen Pol das Estersalz zu bringen, verbot sich eigentlich schon wegen der verseifenden Wirkung des dort in grossen Mengen sich bildenden Aetzkalks, so dass an diesen Pol die Lösung des fettsauren Salzes gebracht wurde. In der Folge zeigte sich jedoch, dass sich hier das fettsaure Salz mit grösstem Vorteil durch kohlen-saures Kali ersetzen lässt, welches auf einfachste Weise durch Einleiten von

¹⁾ Ann. d. Chem. 261, 107; 274, 41. ²⁾ Diese Berichte 26, 884.

³⁾ Chem. Ztg. 1895, 81.

Kohlensäure immer in gleicher Zusammensetzung erhalten werden kann. Nach dieser Anordnung gelangen uns in sehr zufriedenstellender Weise die nachfolgenden Synthesen, und zwar diente zur Ausführung der Elektrolysen der sich hier speciell bewährende Apparat von Hofer¹⁾.

Wird also z. B. ein Gemisch von essigsäurem Kalium und Kaliumäthylsuccinat der Elektrolyse unterworfen, so kann nach folgender Gleichung sich Buttersäureäthylester bilden.



Anfänglich hatten wir das essigsäure Kalium an den negativen Pol, das Kaliumäthylsuccinat an den positiven Pol gebracht. Es entstand hierbei zwar etwas Buttersäureester, in der Hauptsache aber hatte sich Adipinsäureester gebildet. Bei der Umkehr der Pole entstand nun allerdings kein Adipinsäureester mehr, aber auch nur Spuren von Buttersäureester. Die nach der ersten Versuchsanordnung entstehenden bedeutenden Mengen von Adipinsäureester veranlassten uns nun zunächst, die Brown-Walker'sche Synthese in unserem Apparate auszuführen, in der Erwartung, eine bessere Ausbeute zu erzielen, als sie nach Brown und Walker gewonnen wird. Als wir an beide Pole unseres Apparates die Lösung des Kaliumäthylsuccinates brachten, bekamen wir sofort 65 pCt. Adipinsäureester (auf verbrauchtes Estersalz berechnet) gegen 35 pCt. nach Brown und Walker. Dabei aber zeigte es sich, dass die im negativen Elektrodenraum befindliche Estersalzlösung durch das dort entstehende Kali fast vollständig verseift worden war, also der beabsichtigten Reaction entzogen wurde. Um dies zu verhindern, brachten wir anstatt des Estersalzes eine Lösung an den negativen Pol, die nur den Zweck hatte, den Strom zu leiten, und wählten als solche kohlensaures Kali. Durch die Elektrolyse wird dasselbe in Ka_2 und CO_2 zerlegt, ersteres wird im negativen Polraum zu Kalihydrat und kann durch Einleiten von Kohlensäure sofort wieder in kohlensaures Kalium umgewandelt werden, der Rest CO_2 dagegen wandert in den positiven Polraum, verbindet sich mit den dort befindlichen Kaliumionen wieder zu Kaliumcarbonat, während die Estersäureionen zur Abscheidung gelangen. Etwa regenerierte Estersäure wird dann sofort von dem gebildeten Kaliumcarbonat ins Estersalz übergeführt und dadurch wieder in den Bereich der Reaction gebracht. Eine Abscheidung des Radicals CO_2 am positiven Pol und Zersetzung in Kohlensäure und Sauerstoff scheint nicht eingetreten zu sein, da der Sauerstoffgehalt der Gase eher geringer wurde.

¹⁾ Diese Berichte 27, 464.

Auf diese Weise konnten fast theoretische Ausbeuten an Adipinsäureester erhalten werden.

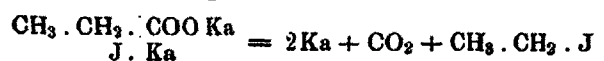
Um nun unsern anfänglichen Zweck zu erreichen und möglichst viel Buttersäureester zu erhalten, brachten wir an den negativen Pol das kohlen saure Kali, an den positiven Pol aber ein Gemisch von essigsäurem Kali und Kaliumäthylsuccinat. Sofort stieg die Ausbeute auf 40 pCt. der theoretischen. Durch entsprechende Vermehrung der Menge Kaliumacetat liessen sich die Ausbeuten an Buttersäureester auf etwa 69 pCt. erhöhen.

Die Ausdehnung dieser Reaction konnte nach zwei Richtungen erfolgen: durch Wechsel in den Monocarbonsäuren einerseits und den Dicarbonsäuremonoestern andererseits.

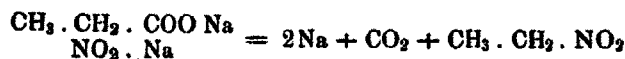
Bei der Anwendung von propionsäurem, buttersäurem und isobuttersäurem Kalium mit dem Kaliumäthylsuccinat erhielten wir so die Ester der Valeriansäure, Capronsäure und Isobutyllessigsäure. Insbesondere wurde die normale Capronsäure in so guter Ausbeute erhalten, dass sich diese Methode als einfache Darstellungsweise derselben empfiehlt.

Andererseits wurden statt des Bernsteinsäuremonäthylesters der Malonsäuremonäthylester und die verschiedenen Estersäuren der Tricarballylsäure verwendet und z. B. mit Kaliumäthylmalonat und Kaliumacetat Propionsäureester, mit propionsäurem Kali Buttersäureäthylester und mit buttersäurem Kali Valeriansäureester erhalten. Die Versuche mit Tricarballylsäure und anderen Polycarbonsäuren, sowie mit aromatischen Säuren sind in Angriff genommen. Von letzteren ist ein Versuch mit Hydrozimmtsäure und essigsäurem Kali im Gange, um zum Propylbenzol zu gelangen.

Auf dem angegebenen Wege schien es uns nicht unmöglich, auch anorganische Elemente und Reste, wie die Halogene, die Nitrogruppe u. s. w. mit organischen Resten zu vereinigen. Wenn man z. B. ein Gemisch von Jodkalium und propionsäurem Kali elektrolysierte, so konnte nach der Gleichung



Jodäthyl und beim Elektrolysiren eines Gemisches von propionsäurem und salpetrigsäurem Natrium nach der Gleichung



Nitroäthan entstehen.

Dies geschah in der That, wenn es auch bisher noch nicht gelungen ist, die Elektrolysenproducte in solchen Mengen zu erhalten, dass sie nach allen Seiten charakterisirt werden konnten. Da, wie vorauszusehen war, ohne Diaphragma nur eine Zersetzung der anorga-

nischen Salze, also z. B. des Jodkaliums, unter mächtiger Jodausscheidung eintrat, weil eben das Jod einen geringeren Werth der elektromotorischen Kraft bei der Entladung giebt, so wurden die Pole durch ein Diaphragma getrennt und die Jodkaliumlösung an den negativen, das organische Salz an den positiven Pol gebracht. Es gelang hierbei, wenn auch nur in sehr geringem Maasse, die gleichzeitige Abscheidung des in den positiven Polraum wandernden Jodions mit dem Säureion des organischen Salzes und damit die Verbindung zum Jodalkyl zu erzielen.

Es lassen sich natürlich eine Menge interessanter Versuche nach dieser Richtung denken, wie z. B. Gewinnung von Tetrachlorkohlenstoff aus Trichloressigsäure und Chlormagnesium, bisher aber sind wir damit noch zu keinem Abschluss gekommen.

Experimenteller Theil.

Der experimentelle Theil dieser Arbeit wurde unter unserer Leitung und unter Anwendung des bereits erwähnten Apparates von den Herren H. Reindel und H. Meyer ausgeführt. Als Stromquelle für die Versuche diente eine Accumulatorenatterie. Die angegebenen Stromstärken bedeuten zugleich die Stromdichte pro qcm Anodensfläche.

Untersuchungen von H. Reindel.

Synthesen von Monocarbonsäuren unter Verwendung von Kaliumäthylsuccinat.

Bei der Darstellung des Kaliumäthylsuccinates wurden einige Beobachtungen gemacht, die an anderer Stelle ausführlicher mitgetheilt werden sollen. Die Herstellung des Estersalzes durch Halbverseifung von Bernsteinsäurediäthylester geschieht am zweckmässigsten dadurch, dass man den Ester in Alkohol gelöst mit der nöthigen Menge verdünnten alkoholischen Kalis langsam zusammenbringt. Die weitere Verarbeitung kann nach Brown und Walker geschehen. Es lässt sich so erreichen, dass die Menge des Kaliumäthylsuccinates fast 4 Mal so gross wird als die des nebenbei entstehenden bernsteinsauren Kalis. Die Gehaltbestimmung der Lösung wurde in der Weise ausgeführt, dass zuerst durch eine Titration mit Normalschwefelsäure unter Anwendung von Tropäolin das Gesamttalkali und dann durch Verseifen mit Kalilauge und Zurücktitriren des Ueberschusses unter Verwendung von Phenolphthaleïn das Estersalz bestimmt und daraus das bernsteinsaure Salz berechnet wurde. Bei den nachfolgenden Elektrolysen wurde die Bestimmung des unzersetzten Estersalzes immer in dieser Weise ausgeführt. Die Darstellung der Estersäure aus diesem Kaliumäthylsuccinat gelang nicht.

Synthese von Buttersäureäthylester.

1. Vorversuch.

Pos. Pol.	Neg. Pol.
Kaliumäthylsuccinat nach Brown und Walker.	Kaliumacetatlösung Conc. 2 : 1.

Stromstärke 0.9 Amp. Spannung 15 Volt. Dauer 6 Std.

Der negative Pol wurde durch Zugabe von Essigsäure neutral gehalten.

Am positiven Pol hatte sich eine bedeutende Schicht Oel abgeschieden. Dasselbe wurde fractionirt und das bis 150° übergehende mit alkoholischem Kali verseift und zur Trockne verdampft. Mit Schwefelsäure versetzt, entwickelte sich der charakteristische Geruch der Buttersäure. Die höhere Fraction ging von 245—247° über und war Adipinsäureester, der in bedeutenderen Mengen entstanden war.

2. Die Anordnung der Flüssigkeiten wurde vertauscht. Stromstärke 1 Amp. Spannung 16 Volt. Es war hierbei weder Adipin- noch Buttersäureester in bemerkbaren Mengen entstanden, nur der bei der Elektrolyse auftretende Geruch liess auf Buttersäureester schliessen.

3. Anwendung von Mischungen am pos. Pol.

Es wurde hier neben dem Kaliumäthylsuccinat auch saures bernsteinsaures Kalium auf sein Verhalten geprüft.

a) Pos. Pol.	Neg. Pol.
26 g saures bernsteinsaures Kalium gelöst in 33 ccm Wasser und 26 g Kaliumacetat (Conc. 1.5 : 1).	Kaliumacetatlösung, während der Elektrolyse neutral gehalten.

Stromstärke 1.2 Amp. Spannung 21 Volt.

Um die sich hier etwa bildende Buttersäure sofort der Einwirkung des Stromes zu entziehen, wurde der positive Elektrolyt während der Elektrolyse constant mit Aether ausgezogen. Dies wurde dadurch erreicht, dass ein mit Aetherdampf beladener Kohlensäurestrom durch den von aussen gekühlten Elektrolyten hindurchgeblasen wurde. Indem sich der Aether in der kalten Flüssigkeit condensirt, nimmt er beim Aufsteigen alles Lösliche in sich auf. Die Aetherlösung floss dann durch das Abflussrohr des Apparates in ein untergestelltes Gefäss ab. Die in Aether gelösten Säuren wurden hierauf durch Schütteln mit Natronlauge extrahirt, und durch Destilliren dieser Lösung mit Schwefelsäure die flüchtigen Säuren übergetrieben. Diese wurden nun in die Barytsalze übergeführt, welche nach dem Trocknen mit Alkohol zur Extraction etwa vorhandenen buttersauren Baryums behandelt wurden. Der in Lösung gegangene geringe Theil des Salzes ergab nach dem Abdampfen des Alkohols durch Versetzen mit

Schwefelsäure deutlichen Buttersäuregeruch. Adipinsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

b)	Pos. Pol. 37.5 ccm Kaliumäthylsuccinatlösung (0.5152 g im ccm). 37.5 g Kalium- acetatlösung (0.7515 g im ccm).	Neg. Pol. Conc. Kaliumacetatlösung, stets neu- tral gehalten.
----	---	---

Stromstärke 1.8 Amp. Spannung 11.5 Volt. Dauer 3 Std.

Gasanalysen vom pos. Pol:

CO₂ 79—76.8 pCt.; O 0.2—0.3 pCt.; CO 1.2 pCt.; Rest 18.9—23.6 pCt.;
davon 9.6 pCt. durch Bromwasser absorbierbar.

Die positive Polflüssigkeit hatte stark saure Reaction und war mit einer beträchtlichen Esterschicht bedeckt. Unverändert waren 4.75 g Estersalz und 16.5 g Kaliumacetat geblieben. Das Estergemisch wurde verseift mit alkoholischem Kali, die Buttersäure hieraus mit Schwefelsäure überdestillirt und durch Neutralisation mit Normalnatronlauge ihre Menge bestimmt. Dieselbe betrug 2.6 g entsprechend 40 pCt. der Theorie. Nebenbei war in bedeutenderem Maasse Adipinsäureester entstanden.

c)	Pos. Pol. wie bei b).	Neg. Pol. Conc. Kaliumcarbonatlösung durch Einleiten von Kohlensäure in ihrer Zusammensetzung erhalten.
----	--------------------------	--

Stromstärke 1.8 Amp. Spannung 11.5 Volt. Dauer 3 Std.

Gasanalysen vom pos. Pol.

Proc.: CO₂ 82.8—78.8, O 0.4, CO 0.3—3.1, Rest 16.6—19.6.

Die positive Polflüssigkeit hatte hier schwach alkalische Reaction und enthielt 1.92 g Kaliumbicarbonat, an Estersalz waren 5.5 g unverändert geblieben. Auch hier ergaben sich 2.6 g Buttersäure entsprechend 40 pCt. der Theorie.

d)	Pos. Pol. 50 ccm Kaliumacetatlösung (0.7515 g im ccm). 25 ccm Kaliumäthylsuccinatlösung (0.5152 g im ccm).	Neg. Pol. Conc. Lösung von Kaliumcarbonat und Einleiten von Kohlensäure.
----	--	--

Stromstärke 2 Amp. Spannung 10.75 Volt. Dauer 3 Std.

Gasanalysen vom pos. Pol.

Proc.: CO₂ 76—74.3, O 0.4—0.3, CO 1.0—1.4, Rest 22.6—24.

Der positive Elektrolyt war hier gleichfalls schwach alkalisch und enthielt 3.3 g unverändertes Estersalz. Die Buttersäurebestimmung im abgeschiedenen Estergemisch ergab hier 3.2 g Buttersäure resp. 4.2 g Buttersäureäthylester oder 69.5 pCt. der Theorie. Nebenbei waren noch 21.9 pCt. Adipinsäureester entstanden.

Nachweis der Buttersäure.

Die Buttersäure haltenden Titrationsflüssigkeiten, zum grössten Theil aus buttersaurem Natrium bestehend, wurden alkalisch gemacht,

zur Trockne eingedampft und aus dem Trockenrückstand durch Destillation mit syrupöser Phosphorsäure die Buttersäure freigemacht. Daraus wurde sodann das Calciumsalz hergestellt. Dieses zeigte die für das normale Calciumbutyrat charakteristische Eigenschaft, beim Erwärmen seiner kaltgesättigten Lösung zum Theil auszufallen. Zur Analyse wurde das Calciumsalz in das Silbersalz mittels Silbernitrat übergeführt (ein Ueberschuss des letzteren ist zu vermeiden, weil sonst Silbernitrat mit niedergefallen wird, das sich nicht ganz auswaschen lässt).

Die Analyse bestätigt das Vorhandensein von Silberbutyrat.

Ber. für $\text{AgC}_4\text{H}_7\text{O}_2$.

Procente: C 24.6, H 3.61, Ag 55.31.

Gef. » » 24.2, » 3.62, » 55.54, 55.37.

Synthese von Valeriansäureäthylester.

Pos. Pol.	Neg. Pol.
25 g Natriumpropionat gelöst in 25 ccm Wasser.	Conc. Kaliumcarbonatlösung und Einleiten von Kohlensäure.
25 ccm Kaliumäthylsuccinatlösung (0.7875 g in ccm).	

Stromstärke 1.8 Amp. Spannung 11.2 Volt. Dauer 3 Std.

Gasanalysen vom pos. Pol.

Proc.: CO_2 73.4—74, O 0.4, CO 3.0—3.4, Rest 23.2—22.4.

Im Gegensatz zur Buttersäuredarstellung trat hier die Esterbildung langsam ein, sodass die schon einmal elektrolysierte Flüssigkeit abermals elektrolysiert wurde, wobei weitere Mengen des Esters entstanden. Der pos. Elektrolyt hatte schwach saure Reaction und enthielt noch 8.45 g unverändertes Estersalz.

Eine andere Mischung mit 32 g Natriumpropionat und 20 ccm Kaliumäthylsuccinat lieferte wesentlich dieselben Resultate.

Der hierbei gewonnene Ester wurde fractionirt. Bis 120° gingen geringe Mengen von esterartigem Geruch über. Von 120 — 160° , worin der Valeriansäureester, gingen 4 g über. Der Rest bis 250° enthielt hauptsächlich Adipinsäureester und betrug ebenfalls etwa 4 g.

Die Fraction 120 — 160° wurde verseift und die Valeriansäure mit Phosphorsäure destillirt. Das Destillat, welches aus 2 Schichten bestand, wurde ins Kalksalz verwandelt (Reaction beim Erwärmen). Zur Analyse wurde ebenfalls das Silbersalz hergestellt; dasselbe lieferte folgende Zahlen.

Ber. für $\text{AgC}_5\text{H}_9\text{O}_2$.

Procente: C 28.83, H 4.31, Ag 51.60.

Gef. » » 28.53, » 4.37, 4.30, » 51.67, 51.70.

Die reine Säure hatte einen Siedepunkt von 185° .

Synthese von Capronsäureäthylester.

Pos. Pol.	Neg. Pol.
20 cem Kaliumäthylsuccinatlösung (0.7875 g in cem).	Conc. Kaliumcarbonatlösung und Einleiten von Kohlensäure.
57 cem Kaliumbutyratlösung (0.555 g im cem).	

Stromstärke 1.85 Amp. Spannung 13.0 Volt.

Gasanalysen vom pos. Pol.

Proc.: CO₂ 74—78, O 0.3, CO 0.8—1.6, Rest 20.9—23.6.

Die Bildung des Esters vollzog sich rasch und in bedeutenden Mengen. Der positive Elektrolyt war schwach sauer und enthielt 7.8 g unverbrauchtes Estersalz. Das Estergemisch der fractionirten Destillation unterworfen, lieferte von 50—90° sehr geringe Mengen, von 90—150° ebenfalls sehr wenig, von 150—180° bedeutende Mengen, darunter den Capronsäureester, und von 180—250° wenig Adipinsäureester.

Die Capronsäure wurde wieder aus dem Verseifungsproduct des Esters mit Phosphorsäure frei gemacht und dann in das Baryumsalz übergeführt, welches wie das normale capronsaure Baryum kugelige Aggregate bildete.

Die Analyse des Silbersalzes gab für Capronsäure stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für AgC₆H₁₁O₂.

Procente: C 32.30, H 4.94, Ag 48.40.

Gef. » » 32.06, » 5.12, » 48.45.

Der Siedepunkt der reinen Säure lag bei 203.5°. (Lieben und Rossi geben für synthetische Capronsäure aus Normalamyloxyanid 204—204.5° an.)

Synthese von Isobutyllessigsäure.

Pos. Pol.				Neg. Pol.
	a	b	c	Conc. Kaliumcarbonatlösung und Einleiten von Kohlensäure.
Kaliumäthylsuccinat cem (0.7875 g im cem).	20	25	50	
Kaliumisobutytrat cem (0.77 g im cem).	50	36	25	

Stromstärke 1.7—2.7 Amp. Spannung 10.5—15 Volt.

Durch Bestimmung des Estersalzes im positiven Elektrolyten ergab sich, dass in der dritten Mischung (c) dasselbe am besten ausgenutzt wurde.

Das Estergemisch wurde fractionirt und die Fraction 140—175°, welche den Isobutyllessigsäureester enthalten musste, mit alkoholischem Kali verseift; die durch Destillation mit Phosphorsäure daraus ab-

geschiedene Säure wurde über das Calciumsalz ins Silbersalz übergeführt. Die Analyse des letzteren ergab:

Ber. für $\text{AgC}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$.

Procente: C 32.3, H 4.94.

Gef. " " 31.9, " 4.93.

Die Silberbestimmung ging leider verloren. Auch der Siedepunkt der Säure konnte wegen zu geringer Menge nicht festgestellt werden, doch ist es sicher, dass hier Isobutyllessigsäure vorliegt.

Einführung von Jod.

1.	Pos. Pol.	Neg. Pol.
	20 g Natriumpropionat gelöst in 20 ccm Wasser.	20 g Kaliumjodid gelöst in 20 ccm Wasser.

Stromstärke 1 Amp. Spannung 13 Volt.

Der positive Elektrolyt, welcher anfangs stark Kohlensäure entwickelte, färbte sich nach und nach braun von ausgeschiedenem Jod; nach mehreren Stunden hatte sich eine kleine Menge Oel gebildet, das nach dem Entfärben mit Natronlauge durch den Siedepunkt 74° (nach Siwoloff) und seine weiteren Reactionen als Jodäthyl erkannt wurde. Nebenbei war auch Jodoform und jodsaures Natrium entstanden.

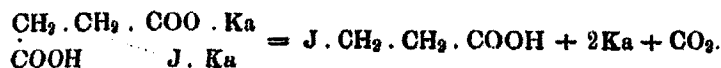
Bei einem zweiten Versuch, bei dem der pos. Elektrolyt aus 10 g Natriumpropionat und 10 g Kaliumjodid, in 20 ccm Wasser gelöst bestand, trat nur Jodausscheidung ein.

2.	Pos. Pol.	Neg. Pol.
	Conc. Dikaliumsuccinatlösung.	Kaliumjodidlösung.

Stromstärke 1 Amp. Spannung 11.3 Volt.

Bei diesem Versuch wurde das Entstehen von Dijodäthan erwartet. Um dasselbe aber sofort der Einwirkung des Stromes und des Elektrolyten zu entziehen, wurde die Methode des Durchätherns angewandt. Die so gewonnenen ätherischen Auszüge wurden durch wässrige schweflige Säure entfärbt, verdunsten gelassen und der Rückstand mit wenig Aether behandelt. Hierbei blieb Bernsteinsäure zurück (Schmp. 184°). Der in Aether leicht lösliche Theil wurde mit Natriumbicarbonatlösung geschüttelt, um Säuren daraus zu entfernen, und verdunsten gelassen. In dem geringen schwierigen Rückstand konnte jedoch Dijodäthan nicht nachgewiesen werden. Der Natriumbicarbonatauszug wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau zersetzt, und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten hinterblieb ein etwas gefärbter grossblättriger Körper, der leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser war und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit all den der β -Jodpropionsäure zukommenden Eigenschaften und dem Schmp. $79-80^\circ$ erhalten wurde.

Es ist somit klar, dass die Entstehung dieses Products aus saurem bernsteinsaurem Kalium erfolgte, nach der Gleichung



Einführung der Nitrogruppe.

Pos. Pol.	Neg. Pol.
25 g Natriumpropionat gelöst in 25 cem Wasser.	Conc. Natriumnitritlösung.

Der positive Elektrolyt befand sich in einer in einem Becherglas mit Natriumnitrit stehenden Thonzelle. Um schädliche Wirkungen des am negativen Pol entstehenden Kalis zu vermeiden, wurde die negative Elektrode eben nur eintauchen gelassen, so dass während der ganzen Dauer des Prozesses eine Gasentwicklung an derselben nicht eintrat. Nach mehreren Stunden Elektrolyse hatten sich Oeltröpfchen vom gleichen spec. Gew. wie die Salzlösung abgechieden. Mit Aether extrahirt und mit alkoholischer Natronlösung versetzt, bildete sich daraus ein fester krystallinischer Körper, dessen wässrige Lösung mit Ferrichlorid eine blutrothe, mit Kupfersulfat eine intensiv dunkelgrüne Färbung ergab, was im Zusammenhalt mit dem spec. Gew. auf Nitroäthan stimmen würde. Die Ausbeuten waren jedoch sehr gering, so dass ein schärferer Nachweis nicht geführt werden konnte. Bei Anwendung von Gemischen am positiven Pol trat überhaupt keine weitere Reaction als Oxydation des vorhandenen Natriumnitrits ein.

Bildung von Aethylalkohol.

Pos. Pol.	Neg. Pol.
Essigsäures Kalium (Conc. 2:1).	Glycolsäures Kalium (Conc. 1:1).

Stromstärke 0.9 Amp. Spannung 18 Volt.

1. Der negative Pol wurde mit Glycolsäure neutralisirt. Es hatte sich Formaldehyd gebildet, Alkohol war nicht nachzuweisen.

2. Die am positiven Pol sich bildende Säure wurde gleichfalls neutralisirt. Formaldehyd hatte sich nicht gebildet, dagegen Aethylalkohol, nachgewiesen im Destillat durch die Jodoformreaction und Acetaldehyd.

Untersuchungen von H. Meyer.

Synthesen von Monocarbonsäureestern unter Verwendung von Kaliumäthylmalonat.

Das Kaliumäthylmalonat wurde genau nach der Freund'schen Methode hergestellt und in befriedigender Ausbeute erhalten.

Synthese von Propionsäureäthylester.

- | | | |
|----|------------------------------------|---------------------|
| 1. | Pos. Pol. | Neg. Pol. |
| | 10 g Kaliumäthylmalonat gelöst in | Kaliumacetatlösung. |
| | 8 g Wasser. | |
| | 20 g Kaliumacetatlösung (75 pCt.). | |

Stromstärke 1.7—1.9 Amp. Spannung 21 Volt.

Der positive Pol war von einer Esterschicht (0.78 g) bedeckt, die verseift und destillirt 0.370 g Propionsäure ergab.

- | | | |
|----|------------|---|
| 2. | Pos. Pol. | Neg. Pol. |
| | wie bei 1. | Conc. Kaliumcarbonatlösung und Einleiten von Kohlensäure. |

Es hatten sich 1.47 g Ester abgeschieden.

Die aus den verschiedenen Elektrolysen erhaltene Propionsäure wurde ins Kalksalz übergeführt und daraus das Silbersalz gewonnen. Letzteres lieferte bei der Analyse folgende Zahlen.

Analyse: Ber. für $\text{AgC}_3\text{H}_5\text{O}_2$.

Procente: C 19.89, H 2.77, Ag 59.65,
Gef. » » 19.72, » 2.90, » 59.84, 59.41.

Synthese von Buttersäureäthylester.

- | | | |
|--|---|---|
| | Pos. Pol. | Neg. Pol. |
| | 15 g Kaliumäthylmalonat zu 25 ccm gelöst. | Conc. Kaliumcarbonatlösung und Einleiten von Kohlensäure. |
| | 50 ccm Kaliumpropionatlösung (0.67 g im ccm). | |

Stromstärke 2.5 Amp. Spannung 12 Volt. Dauer $3\frac{1}{2}$ Std.

Gasanalysen vom pos. Pol.

Procente: CO_2 68.7; O 0.9; CO 2.8; Rest 27.6.

Erhalten wurden 2.8 g Ester, dabei waren 8 g Estersalz unverändert geblieben, weshalb dieselbe Lösung nochmals elektrolysiert wurde. Dadurch wurden neue Mengen Ester gewonnen.

Das Estergemisch wurde fractionirt und die Fraction von 100 bis 150° auf Buttersäure verarbeitet. Das daraus gewonnene Calciumsalz zeigte die bekannte Eigenschaft des Calciumbutyrates, beim Erwärmen seiner kaltgesättigten Lösung theilweise auszufallen. Zur Analyse diente das Silbersalz, leider wurde bei der Fällung ein Ueberschuss von Silbernitrat verwendet, so dass die Silberbestimmung etwas zu hoch ausfiel.

Analyse: Ber. für $\text{AgC}_4\text{H}_7\text{O}_2$.

Procente: C 24.60, H 3.60, Ag 55.38.
Gef. » » 24.21, » 3.66, » 55.98.

Synthese von Valeriansäureäthylester.

Pos. Pol.	Neg. Pol.
15 g Kaliumäthylmalonat zu 25 ccm gelöst.	Conc. Kaliumcarbonatlösung und Einleiten von Kohlensäure.
50 ccm Kaliumbutyratlösung (0,6 g im ccm).	

Stromstärke 2.6 Amp. Spannung 13 Volt.

Gasanalysen vom pos. Pol.

Procente: CO₂ 76—73.8; O 1.0—1.2; CO 0.7—0.8; Rest 22,2—24.2.

Auch hier wurde dieselbe Flüssigkeit ein zweites Mal elektrolysiert. Die aus dem Ester gewonnene Valeriansäure ergab zwar bei der Analyse keine ganz genau stimmenden Zahlen, es ist jedoch zweifellos solche vorhanden. Durch weitere Versuche soll erst noch genügendes Material zu einer schärferen Reinigung gewonnen werden.

Trichloressigsäure und Chlormagnesium.

Wir konnten hierbei zunächst nur den Körper von Elbs¹⁾ und etwas Hexachloräthan finden.

Die Versuche zur Darstellung von Propylbenzol sind noch im Gange.

484. Carl Hell: Ueber die Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf halogenirte Fettsäuren.

(Eingeg. am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. v. Dechend.)

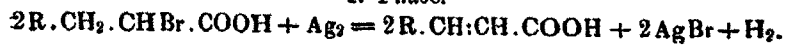
Bei den zahlreichen Untersuchungen, die ich über die Einwirkung des fein vertheilten Silbers auf die Aethylester monohalogenirter Säuren der aliphatischen Reihe angestellt habe, wurde im Allgemeinen die Thatsache festgestellt, dass der Verlauf dieser Reaction keineswegs ein so einfacher ist, wie man dies aus den Mittheilungen von J. Wislicenus²⁾, welcher diese synthetische Methode zur Darstellung zweibasischer Säuren zuerst anwandte, erwarten durfte, sondern dass hierbei neben einer grösseren Menge zurückgebildeten Fettsäureesters und eines der Acrylsäurereihe angehörigen Esters bzw. dessen Polymeren in allen Fällen zwei isomere Dicarbonsäureester gebildet werden, welche entweder, wie es bei den α -halogenirten Fettsäuren der normalen Reihe der Fall ist, aus den beiden stereochemisch verschiedenen Modificationen der symmetrischen dialkylierten Bernsteinsäuren bestehen oder wie bei dem α -Bromisobuttersäureester aus dem Tetramethylbernsteinsäureester und wie es die Untersuchungen von Auwers

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 47, 104.

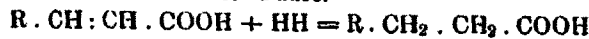
²⁾ Ann. d. Chem. 149, 215; diese Berichte 2, 720.

und V. Meyer wahrscheinlich machen, aus Trimethylglutarsäureester bestehen. Zur Erklärung dieser Verhältnisse hatte ich¹⁾ schon zu einer Zeit als die van't Hoff-Le Bel'schen Lehren über die Lagerung der Atome im Raum noch nicht der allgemeinen Anerkennung sich erfreuten wie heute, angenommen, dass die Einwirkung des Silbers auf die halogenirten Fettsäuren nicht immer darin bestehe, dass einfach die Bromatome entzogen werden und eine Verbindung der freigewordenen Affinitäten der Kohlenstoffatome eintrete, sondern dass vielmehr unter dem Einfluss des Silbers die Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung einer um zwei Wasserstoffatome ärmeren Säure stattfindet, die dann entweder als solche sich abscheidet oder in eine polymere Verbindung sich umwandelt. Der abgespaltene Bromwasserstoff soll dann mit dem Silber sich zu Bromsilber und Wasserstoff umsetzen, der in diesem Entstehungszustand entweder den Ester der ungesättigten Säure zu der ursprünglichen Fettsäure regeneriert oder indem er sich nach Art der Pinakonbildung an zwei Moleküle der ungesättigten Säure anlagert, eine Verbindung derselben unter Bildung von zwei isomeren Dicarbonsäuren hervorruft, so dass der Gesamtvorgang in zwei durch das folgende Schema versinnbildlichten Phasen sich abspielen würde:

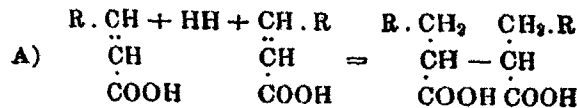
I. Phase.



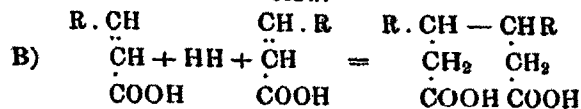
II. Phase.



oder



bzw.



Zur experimentellen Prüfung dieser Annahmen hatten Rothberg und ich²⁾ die bei der schon von Wislicenus studirten Einwirkung des Silbers auf α -Brompropionsäureester entstehenden Producte aufs Neue und Eingehendste untersucht und zweifellos festgestellt, dass

¹⁾ Hell, diese Berichte 6, 28; Hell und Wittekind, diese Berichte 7, 319; Hell und Waldbaur, ebenda 10, 2229, ausführlicher Inauguraldissertation Tübingen 1878; Hell und Mühlhäuser, diese Berichte 13, 473; Hell und Mayer, diese Berichte 22, 48, ausführlicher Inauguraldissertation Tübingen 1888.

²⁾ Diese Berichte 22, 60.

keine Spur der namentlich durch die Untersuchungen von Dieterle und mir¹⁾ so gut charakterisirten Adipinsäure auftritt, sondern dass abgesehen von Acrylsäure und deren Polymeren unter einer reichlichen Rückbildung von Propionsäureester nur noch die beiden stereochemisch isomeren Modificationen der symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren sowie, was von besonderem Interesse war, auch eine nicht unerhebliche Menge des Pycnoinchonsäureanhydrids nachgewiesen werden konnte.

Nach diesen Beobachtungen war es nicht mehr möglich, die oben entwickelte Ansicht über die Bildung der Dicarbonsäuren bei der Einwirkung des Silbers auf die halogenisirten Fettsäuren in ihrem ganzen Umfang aufrecht zu erhalten. Man wäre genöthigt gewesen, wenn man die I. Phase der Reaction als experimentell erwiesen annehmen will, die in der II. Phase stattfindende Wasserstoffanlagerung und Verbindung der zwei Säuremoleküle nur in der dem Schema A entsprechenden Weise vor sich gehen zu lassen, eine Nöthigung, für die ein innerer Grund mir nicht vorhanden zu sein scheint.

Aber auch gegen die von Auwers und Victor Meyer²⁾ gemachten Voraussetzungen, um das gleichzeitige Auftreten von Tetramethylbernsteinsäure und Trimethylglutarsäure bei der Einwirkung des Silbers auf α -Bromisobuttersäureester zu erklären, lassen sich gewisse Bedenken erheben. Abgesehen davon, dass die von den genannten Forschern vorausgesetzte Abspaltung von Bromwasserstoff und gleich darauf wieder erfolgende Anlagerung desselben zu der β -Bromisobuttersäure unter dem Einfluss des fein vertheilten Silbers mir nicht recht plausibel erscheint, lässt sich die noch viel schwerer wiegende Frage aufwerfen, warum bei dieser Reaction nur zwei und nicht drei isomere Dicarbonsäuren beobachtet werden, sowie der weitere ebenfalls sehr gewichtige Einwand entgegenhalten, dass bei denjenigen α -halogenisirten Fettsäuren, die neben dem Halogen noch ein Wasserstoffatom in der α -Stellung enthalten, bei der Einwirkung des Silbers stets nur Dialkylbernsteinsäuren, niemals aber alkylirte Glutarsäuren beobachtet worden sind, obgleich hier mit der gleichen Leichtigkeit die Abspaltung von Bromwasserstoff und Wiederanlagerung zu einer β -Bromfettsäure stattfinden könnte.

Man wird zugeben müssen, dass diese Einwände durchaus berechtigt sind, und dass alle bisher über den Verlauf der complicirten Reaction gemachten Erklärungsversuche noch nicht nach allen Richtungen hin befriedigen.

Unter diesen Umständen komme ich auf eine Erklärung zurück, die ich schon vor 17 Jahren als eine dritte Möglichkeit ins Auge gefasst habe, und die ich hier am besten wortgetreu aus der 1878 ge-

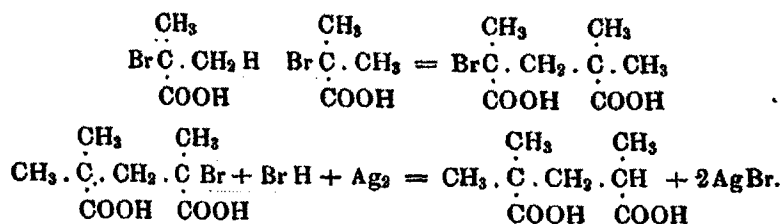
¹⁾ Diese Berichte 27, 2221.

²⁾ Diese Berichte 23, 295.

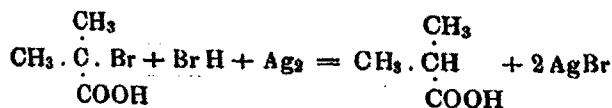
druckten Inauguraldissertation von A. Waldbaur, Tübingen wiederhole.

Nachdem die Eventualität von Wasserstoffverschiebungen beim Zusammentritt der durch die Wegnahme der Bromatome freiwerdenden Radicale, dann weiter die Antheilnahme einer etwa vorhandenen oder während der Reaction entstandenen β -Bromisobuttersäure besprochen, aber als wenig wahrscheinlich bezeichnet wurde, heisst es auf Seite 60 weiter:

»Eine dritte Möglichkeit endlich ist die, dass die Reaction in einer ähnlichen Weise verläuft, wie sie von Zincko bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Benzylchlorid und aromatische Kohlenwasserstoffe beobachtet wurde, so nämlich, dass unter Bromwasserstoffzutritt die Vereinigung der beiden Bromisobuttersäuremolekeln stattfindet, während gleichzeitig der gebildete Bromwasserstoff unter dem Einfluss des Silbers auf die gebromte Säure reducirend wirkt, etwa wie es folgendes Schema veranschaulichen soll:



Durch diese Auffassung der Reaction fände mamentlich auch die immerhin in beträchtlicher Menge stattfindende Rückbildung von Isobuttersäure ihre einfachste Erklärung; man hätte nur anzunehmen, dass die gebildete Bromwasserstoffsäure auf unveränderte Monobrombuttersäure in der angedeuteten Weise gemäss der Gleichung:



reducirend wirkt.«

Ich bin mir wohl bewusst, dass auch gegen diese Auffassung der Reaction sich mancherlei Bedenken geltend machen werden; aber andererseits muss ich auch gestehen, dass diese schon vor 17 Jahren ausgesprochene Ansicht auch heute noch, nachdem ich diese Reaction durch meine Schüler in der mannichfachsten Weise habe ausführen lassen und nachdem durch die umfassenden Untersuchungen von Auwers die Constitution der beiden aus α -Bromisobuttersäure und Silber entstehenden Dicarbonsäuren in der That von derjenigen Constitution sich herausgestellt haben, welche damals schon vermuthungs-

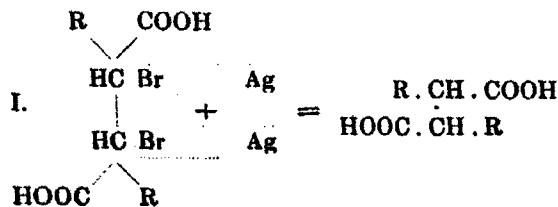
weise für sie angenommen worden war, als die am besten den Beobachtungsergebnissen entsprechende ist.

Nach meiner Ansicht kommen bei der Bildung der Dicarbonsäuren aus α -halogenirten Fettsäuren nur zwei Reactionen in Betracht. Die eine, die directe, besteht in der Herausnahme des Broms durch das Silber und Verkettung der hierbei frei werdenden Kohlenstoffaffinitäten. Die andere, die indirecte, vollzieht sich nach dem soeben erläuterten Schema, wobei bei solchen Säuren, die neben dem Brom noch ein Wasserstoffatom in der α -Stellung enthalten, die Bildung des Bromwasserstoffs aus dem Brom des einen und dem Wasserstoff des andern Moleküls erfolgt, während bei solchen halogenirten Säuren, welche keinen Wasserstoff neben dem Halogen enthalten, eine benachbarte Alkylgruppe den nothwendigen Wasserstoff liefert.

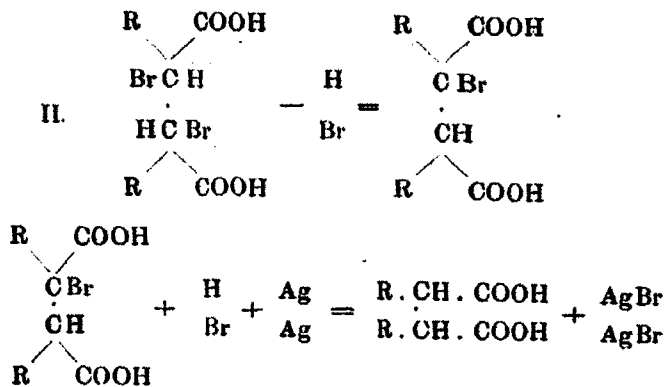
Diese Ansicht erklärt, warum im Falle der Bromisobuttersäure neben der durch die directe Reaction entstehenden Tetramethylbernsteinsäure nur noch eine isomere, die Trimethylglutarsäure, auftritt, und ist aber auch im Einklang mit den weiteren Thatsachen, dass bei α -bromirten Säuren, welche die Gruppe —CH Br— enthalten, die beiden stereochemisch isomeren Dialkylbernsteinsäuren entstehen.

Ja es ist vielleicht gerade das Entstehen von zwei isomeren Modificationen wohl auf nichts anderes zurückzuführen, als dass bei der Bildung zwei verschiedene Reactionen, eine directe und eine indirecte thätig gewesen sind, während wenn nur eine einzige Ursache mitgewirkt hätte, das Auftreten von zwei Modificationen weniger verständlich wäre.

Bei dem heutigen Stande der Stereochemie und mit Berücksichtigung des von Wislicenus ausgesprochenen Grundsatzes von der Auswahl gewisser bevorzugter Stellungen kann man sich die Bildung der einen Modification durch die directe Reaction (Wegnahme des Broms durch das Silber und directe Verkettung der frei werdenden Radicale) durch das folgende Schema I vergegenwärtigen:



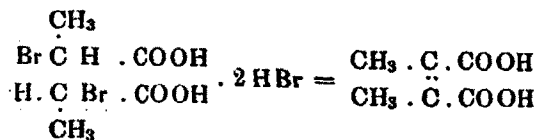
während die indirecte Reaction (Austritt von Bromwasserstoff und Reduction) nach dem Schema II:



die stereochemisch verschiedene Modification veranlassen wird.

Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass die Abspaltung von Bromwasserstoff auch aus einem und demselben Molekül der gebromten Säure erfolgen kann, sodass eine ungesättigte Säure der Acrylsäurereihe entsteht, und es ist sogar das Auftreten solcher ungesättigten Säuren und deren Polymerisationsproducte durch meine Untersuchungen über jeden Zweifel festgestellt. Aber diese Reaction trägt nach meinen bis jetzt gewonnenen Erfahrungen nichts zur Bildung der Dicarbonsäuren bei. Der vorübergehend auftretende Bromwasserstoff wird in erster Linie dazu verwendet, um unter dem Einfluss des Silbers die Reduction eines Theiles der unveränderten gebromten Säure zu der Fettsäure herbeizuführen. Der Annahme, dass er sich mit der ungesättigten Säure zu einer β -Bromfettsäure verbinde, muss ich aus den oben dargelegten Gründen entschieden widersprechen.

Um noch weiteres Material zur Beurtheilung dieser Frage beizuschaffen und namentlich auch um über die bei der Einwirkung des Silbers auf α -Brompropionsäure beobachtete Pyrocinchonsäurebildung, welche entweder in der schon in der Abhandlung von Rothberg und mir (diese Berichte 22, 65) angedeuteten Weise durch die Abspaltung von Brom und Wasserstoff, die an einem und demselben Kohlenstoffatom sich befinden, oder durch eine der oben dargelegten Anschauung entsprechenden nur in doppelter Weise sich vollziehenden Abspaltung von Bromwasserstoff aus zwei Molekülen α -Brompropionsäure nach dem Schema



erklärt werden kann, noch weiteren Aufschluss zu erhalten, war es nothwendig, die Reaction auch bei solchen Säuren zu untersuchen,

bei denen die Abspaltung von Brom- und Wasserstoff an benachbarten Kohlenstoffatomen von vornherein ausgeschlossen zu sein schien. Eine solche Säure war in der α -Bromphenyllessigsäure vor auszusehen, und ich habe daher es unternommen in Gemeinschaft mit S. Wein-zweig die Einwirkung des Silbers auf den α -Bromphenyllessigsäure-ester näher zu studiren. Ueber die Ergebnisse dieser Untersuchung wird die folgende Mittheilung nähere Angaben bringen.

Stuttgart, September 1895.

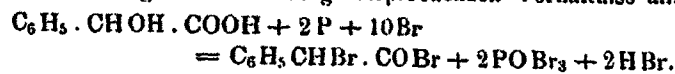
Technische Hochschule, Laboratorium für allg. Chemie.

485. Carl Hell und S. Wein-zweig: Ueber die Einwirkung des fein vertheilten Silbers auf Phenylbromessigsäureester.

(Eingegangen am 5. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. v. Döbner.)

Im Anschluss an die theoretischen Erwägungen der vorhergehenden Abhandlung theilen wir in Nachfolgendem die Resultate mit, die wir bei der Einwirkung des Silbers auf die Phenylbromessigsäure bzw. deren Aethylester erhalten haben.

Zur Darstellung der Phenylbromessigsäure gingen wir wie Glaser und Radziszewski¹⁾ von der Mandelsäure aus, nur versuchten wir, die Anwendung starker Bromwasserstoffsäure, die ein Arbeiten in zugeschmolzenen Röhren verlangt, zu umgehen, und mittels Phosphorbromid auf einfacherem Wege und in offenen Gefässen zum Ziel zu gelangen. Da bei der Reaction des Phosphorbromids auf die Mandelsäure zuerst Phenylbromacetylbromid sich bildet, so war es möglich, nach Belieben durch Zersetzung des Reactionsproductes durch Wasser die freie Phenylbromessigsäure oder durch Zersetzung mit Alkohol den Ester derselben darzustellen. Zuerst wandten wir die Ingredienzien Mandelsäure, Phosphor und Brom in einem der folgenden Gleichung entsprechenden Verhältniss an.



Es zeigte sich jedoch, dass dieses Verhältniss nicht unbedingt nothwendig ist, und dass auch mit einer viel geringeren Phosphor- und Brommenge befriedigende Ausbeuten erhalten werden. Die Reaction selbst führten wir in folgender Weise aus. Die Mandelsäure wurde mit dem Phosphor durch Zusammenreiben möglichst innig gemischt, und die Mischung in einen mit Rückflusskühler verbundenen Kolben gebracht; am Ausgangsende des Kühlers war ein Absorptions-

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868, 142.

apparat angebracht, um die sich reichlich entwickelnde Bromwasserstoffsäure aufzufangen. Das Brom wurde mittels eines Tropftrichters sehr langsam und vorsichtig zugetropft. Die ersten Tropfen wirkten äusserst heftig ein, sodass eine starke Abkühlung des Kolbens nöthig wurde; nach und nach nahm die Heftigkeit der Reaction ab, und nachdem ungefähr die Hälfte der berechneten Brommenge eingetragen war, war eine Temperaturerhöhung beim Zugeben des Broms kaum mehr zu bemerken, sodass der Rest des Broms in rascherem Tempo zufließen gelassen werden konnte. Nachdem die gesammte Menge des Broms in den Kolben eingeführt war, erwärmte man denselben so lange auf dem Wasserbade, bis die Entwicklung von Bromwasserstoff nachliess, und versetzte dann zur Ueberführung in den Aethyl-ester das Einwirkungsproduct mit starkem Alkohol. Auch hier ist grosse Vorsicht nöthig, da die Einwirkung anfangs äusserst heftig und unter starker Wärmeentwicklung von Statten geht. Nachdem etwa die dreifache Menge Alkohol hinzugefügt war, wird das Ganze noch kurze Zeit im Wasserbade erwärmt, ein Theil des Alkohols abdestillirt und schliesslich aus dem Rückstand durch Wasser ein schweres Oel abgeschieden, aus dem durch Destillation im Wasserdampfstrom der reinere Phenylbromessigester als ein schweres, schwach gelblich gefärbtes, anfangs angenehm, später stark riechendes und die Augen zu Thränen reizendes Oel überging.

Da die Ausbeute an dem Phenylbromessigester viel zu wünschen übrig liess, und in der Regel 50 pCt. der theoretischen nicht überstieg, so haben wir uns bemüht, theils durch Abänderung der Verhältnisse zwischen Mandelsäure, Brom und Phosphor, theils durch vorhergehende Reindarstellung des Bromphosphors die Ausbeute günstiger zu gestalten. Da bei der anfänglichen Heftigkeit der Reaction ein Theil des Phosphors zur Entzündung gelangen kann, so ist es zweckmässig, den Kolben vorher mit trockenem Kohlensäuregas anzufüllen, bezw. durch Hindurchleiten eines langsamen Kohlensäurestromes während des Eintragens des Broms die Luft möglichst auszuschliessen.

Es hat sich als zweckmässig erwiesen, durch Zusammenbringen von Brom und Phosphor die nöthige Menge Bromphosphor zuerst darzustellen und dann erst mit der Mandelsäure in Berührung zu bringen. Die Einwirkung auf die Mandelsäure geht dann auch am Anfang viel weniger energisch vor sich, sodass man grössere Quantitäten auf einmal in Reaction bringen kann, wodurch sich neben einer besseren Ausbeute ein erheblicher Zeitgewinn herausstellt.

Um zu erfahren, ob auch die angewandten Mengen von Brom und Phosphor einen merklichen Einfluss auf die Reaction ausüben, und ob nicht schon ein Theil der bei der Reaction frei werdenden Bromwasserstoffsäure auf die Mandelsäure unter Bildung von Phenyl-

bromessigsäure einwirkt, sodass schon mit einer viel geringeren Menge Brom und Phosphor ein günstiges Resultat erreicht werden kann, haben wir vergleichende Versuche angestellt, bei denen nur die Hälfte resp. der vierte und achte Theil der von der obigen Gleichung geforderten Brom- und Phosphormenge zur Anwendung kamen. In einer Reihe von Versuchen wurden 15 g, bei einer anderen 25 bis 30 g Mandelsäure angewandt. Das Ergebniss dieser Versuche ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Anzahl der Versuche	Menge der Mandelsäure in Gramm	Menge des Phenylbromessigesters in Gramm	theoretische Ausbeute in Procenten	sonstige Versuchsbedingungen	
1	15	12	50	Luftzutritt	Auf 1 Mol. Mandelsäure 2 P und 10 Br
2	15	15	62	»	
4	30	19.3	40	»	
2	15	15.5	64	vorher mit Kohlensäure gefällt	
2	25	22.5	56	»	
2	25	23.5	58	PB ₅ vorher dargestellt	
1	15	14	58	die Hälfte PBr ₅	
1	15	13.5	57	ein Viertel »	
1	25	10	50	die Hälfte »	
1	25	9.5	47	ein Viertel »	
1	25	9	44	ein Achtel »	

Wie aus dieser Tabelle zu entnehmen ist, übt die Verringerung der Brom- und Phosphormenge keinen erheblichen Einfluss auf die Ausbeute an Phenylbromessigester aus, während eine Vermehrung der absoluten Menge der Ingredienzien die Ausbeute oft erheblich verringert. Immer wenn die Menge der in Arbeit genommenen Mandelsäure 15 g überstieg, konnte eine Abnahme der procentischen Ausbeute nachgewiesen werden.

Die bei diesen verschiedenen Versuchen erhaltenen und durch Destillation im Wasserdampfstrom vorläufig gereinigten Phenylbromessigsäureestermengen wurden nun vereinigt und der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. In kleinen Quantitäten liess sich derselbe auch unter gewöhnlichem Luftdruck anscheinend ohne Zersetzung zwischen 250 und 255° überdestilliren; bei Anwendung grösserer Mengen trat jedoch stets merkliche Zersetzung unter Abspaltung von Bromwasserstoff ein. Bei einem Vacuum von 25 mm Druck liessen sich jedoch auch grössere Mengen ohne jegliche Zersetzung destilliren, wobei der Siedepunkt ziemlich constant bei 175° lag. Bei der Destillation mittels Wasserdämpfen hinterblieb im Kolben eine zähe, nicht krystallisirende und auch nicht mehr flüchtige Masse, welche einen ziemlich höheren Bromgehalt (48.09 pCt. Brom) besass

und vermuthlich aus dem Ester einer höher bromirten Phenyllessigsäure bestand: Dibromphenyllessigester verlangt 49.69 pCt. Brom.

Der durch Destillation im Vacuum gereinigte Phenylbromessigsäureäthylester stellt eine ganz farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar vom spec. Gewicht $d_{\frac{20}{4}} = 1.4153$.

Zwei Brombestimmungen ergaben:

32.56 und 32.70 pCt. $C_{10}H_{11}BrO_2$ verlangt 32.9 pCt. Br.

Bringt man das durch Einwirkung von Bromphosphor auf Mandelsäure erhaltene Product statt mit Alkohol mit Wasser zusammen, so lässt sich hierbei ebenso leicht die freie Phenylbromessigsäure erhalten, nur ist es hier wegen der Heftigkeit der Reaction angezeigt, das Reactionsproduct in kleinen Portionen in das Wasser einzutragen und nicht umgekehrt zu verfahren. Die Phenylbromessigsäure scheidet sich dabei zunächst als schweres Oel ab, das aber bald beim Stehen krystallinisch erstarrte und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff die Säure vom constanten Schmelzpunkt 83° lieferte.

Die Einwirkung des durch Reduction von Chlorsilber mit Eisenabfällen dargestellten, durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure gereinigten und gut getrockneten Silbers auf den Phenylbromessigester beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie sich an der eintretenden Temperaturerhöhung und Färbung des Silbers leicht wahrnehmen liess. Zur Beschleunigung der Reaction wurde jedoch das Kölbchen mit seinem Inhalt noch 6—8 Stunden am Rückflusskühler im Oelbad auf $170-180^{\circ}$ erhitzt. Das Auftreten von niedriger siedenden Körpern konnte nicht beobachtet werden, dagegen färbte sich der Inhalt dunkelbraun und erstarrte nach dem Erkalten zu einer compacten Masse, welche zur Trennung von dem Bromsilber einer erschöpfenden Extraction mit Aether unterworfen wurde. Nachdem ein Theil des Aethers abdestillirt war, konnte durch Hinzugeben einiger Krystalle, die man vorher durch Verdunsten der ätherischen Lösung auf einem Uhrglas erhalten hatte, eine reichliche Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages herbeigeführt werden, welcher durch Abfiltriren getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen, glanzlosen Nadeln erhalten werden konnte, die constant bei 136° schmolzen, bei der Analyse der Zusammensetzung eines Diphenylbernsteinsäureesters, $C_{20}H_{22}O_4$,

Procente: C 73.35, 73.27 Procente: C 73.62,
 » H 6.50, 6.87 statt H 6.74,

entsprachen, und ihrem Schmelzpunkt, äusserem Aussehen u. s. w. nach vollständig dem von Reimer¹⁾ aus der β -Dibenzylcarbonsäure dargestellten Ester entsprechen.

¹⁾ Diese Berichte 14, 1804.

Nach Abscheidung dieses Esters liess sich aus dem ätherischen Filtrat durch weiteres Verdunsten des Lösungsmittels ein zweiter Ester gewinnen, welcher in seinem Aussehen, seinen Löslichkeitsverhältnissen und seinem Schmelzpunkt nicht unwesentlich von dem vorherigen abwich und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in Form glänzender Nadeln vom constanten Schmelzpunkt von 84° erhalten werden konnte. Seine Analyse ergab auch wieder die Zusammensetzung eines Diphenylbernsteinsäureesters.

Procente: C 73.51 und 73.39 73.62.
 » H 6.54 » 6.57 statt 6.74.

Seine Eigenschaften stimmen mit denjenigen überein, welche Reimer durch Esterification seiner α -Dibenzylcarbonsäure erhalten hatte.

Nachdem die beiden krystallisirten Ester aus der Aetherlösung sich abgeschieden hatten, hinterblieb beim weiteren Verdunsten der ätherischen Mutterlauge schliesslich noch eine dickflüssige, braun gefärbte Masse, welche auch bei längerem Stehen nicht krystallisirte und aus welcher durch Destillation mit Wasserdämpfen unverändert gebliebener Phenylbromessigester abdestillirt werden konnte, während nur noch ein geringer, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger Theil zurückblieb. Derselbe bildet eine zähe Masse, die auch nach langem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirte und auch beim Verseifen mit alkoholischem Kali eine nicht krystallisirende ölige Säure lieferte. Wir haben versucht, durch Darstellung eines Silbersalzes noch weiteren Einblick in die Zusammensetzung dieser Verbindung zu erhalten, jedoch ohne nennenswerthen Erfolg. Das Silbersalz fällt in Form schmutziger, unlöslicher Flocken aus, welche beim Glühen 38.24 und 39.37 pCt. Silber hinterliessen, während diphenylbernsteinsaures Silber 44.6 pCt. Silber verlangt.

Abgesehen von dieser übrigens nur in geringer Menge entstehenden, einer weiteren Reinigung unzugänglichen Substanz verläuft die Einwirkung des Silbers auf den Phenylbromessigsäureäthylester im Wesentlichen glatt unter Bildung der zwei isomeren Diphenylbernsteinsäureester.

Zur weiteren Charakterisirung und Identificirung der entstandenen Producte haben wir noch die Verseifung dieser Ester ausgeführt und stiessen hierbei auf eigenartige interessante Verhältnisse.

Wie schon erwähnt stimmte der eine in Alkohol leichter lösliche, bei 84° schmelzende Ester in seinem Verhalten mit dem von Reimer¹⁾ durch Esterificirung der von Franchimont²⁾ mittels Cyankalium aus Phenylbromessigsäure und von dem Erstgenannten durch Reduction des Stilbendicarbonsäureanhydrids erhaltenen α -Dibenzylcarbonsäure

¹⁾ Diese Berichte 14, 1804.

²⁾ Diese Berichte 5, 1048.

erhaltenen Ester, der in Alkohol schwerer lösliche bei 136° schmelzende dagegen mit dem von Reimer¹⁾ aus der β -Dibenzylidicarbonsäure gewonnenen Ester überein. Man hätte daher erwarten sollen, dass bei der Verseifung des bei 84° schmelzenden Esters die bei 183° schmelzende α -Dibenzylidicarbonsäure, bei der Verseifung des bei 136° schmelzenden Esters die bei 229° schmelzende β -Dibenzylidicarbonsäure entstehen soll. Diese Vermuthung hat sich jedoch nicht bestätigt.

Verseifung des bei 84° schmelzenden Esters.

Die Verseifung des Esters vom Schmp. 84° ging ohne Schwierigkeit von statten. Bei Anwendung von etwa der doppelten Menge alkoholischen Kalis, als zur Verseifung nothwendig war, trat schon nach kurzer Zeit die Abscheidung des in dem Alkohol unlöslichen Kalisalzes der neuen Säure ein, das abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt wurde. Die durch Schwefelsäure daraus abgetriebene Säure wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und bildete so farblose dicke Prismen, die noch 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Sie schmilzt zuerst bei 183°, wird dann wieder fest, um gegen 222° sich wieder zu verflüssigen. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform ist sie leicht löslich, etwas schwerer in Petroläther. Sie stimmt in ihrem Verhalten vollständig überein mit der α -Diphenylbernsteinsäure.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_4 + H_2O$

Procente: C 66.67, H 5.55.

Gef. » » 66.23, » 5.71.

Wir haben auch noch einige Salze dieser Säure dargestellt und näher untersucht. Das Baryumsalz wird aus der neutralen Lösung des Ammonsalzes durch Chlorbaryum als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt, der im lufttrockenen Zustand noch $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser einschliesst, das er jedoch schon beim Stehen über Schwefelsäure vollständig verliert. Eine Löslichkeitsbestimmung ergab: 100 Thle. Wasser von 15° lösen 0.098 Thle. Salz²⁾. Baryumgehalt: gef. 33.56, ber. 33.82 pCt. Ba. Das Zinksalz lässt sich auf analoge Weise als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten, der lufttrocken noch etwas Wasser ($\frac{1}{2}$ Mol.) enthält, das jedoch über Schwefelsäure entweicht. Löslichkeit: 100 Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen 0.046 Thle. Salz. Zinkgehalt: gef. 19.28, ber. 19.51 pCt. Zn.

Verseifung des bei 136° schmelzenden Esters.

Man hätte nun erwarten sollen, dass aus dem bei 136° schmelzenden Ester die bei 229° schmelzende β -Dibenzylidicarbonsäure er-

¹⁾ Diese Berichte 14, 1804

²⁾ R. Anschütz und Bendix (Ann. d. Chem. 259, 69) fanden als Krystallwassergehalt 2 Mol., als Löslichkeit 1 g in 312 ccm H_2O .

halten wird, allein es zeigte sich, dass hierbei auch die α -Dibenzyl-dicarbonensäure resultirte. Die Verseifung lässt sich auch hier ohne nennenswerthe Schwierigkeit ausführen. Schon nach zweistündigem Erhitzen mit alkoholischem Kali hatte sich eine erhebliche Menge des Kalisalzes krystallinisch ausgeschieden und nach 4—5 Stunden konnte die Verseifung, da keine Zunahme der Salzabscheidung mehr erfolgte, als beendet angesehen werden.

Das ausgeschiedene Kaliumsalz zeigte bezüglich der Löslichkeit und Aussehen keinen Unterschied von dem Salze der α -Säure. Auch das Baryumsalz zeigte die grösste Uebereinstimmung mit dem beschriebenen Salz der α -Säure, es war namentlich in Wasser nahezu unlöslich, während nach Reimer das Baryumsalz der β -Säure in Wasser löslich sein soll. Die aus diesen Salzen abgeschiedene freie Säure erwies sich als völlig identisch mit der α -Dibenzyl-dicarbonensäure, sie bildete aus Wasser krystallisirt dicke farblose Prismen, die sich in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser und in Alkohol leicht lösten, bei 183° schmolzen, dann wieder erstarrten und gegen 222° aufs Neue schmolzen. Der aus dieser Säure durch Behandeln mit Schwefelsäure und Alkohol gewonnene Ester zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 84° und nicht mehr 136° wie vor der Verseifung.

Um festzustellen, ob die α -Säure das einzige Product der Verseifung ist, wurde das Ammonsalz der gesammten durch Zersetzung der verseiften Masse mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnenen Säure mit Chlorbaryum versetzt, das ausgeschiedene unlösliche Baryumsalz abfiltrirt, das Filtrat wieder mit Salzsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten keinen nennenswerthen Rückstand, so dass sich hieraus die Abwesenheit einer zweiten Säure, besonders der ein leichter lösliches Baryumsalz gebenden β -Diphenylbernsteinsäure, ergibt.

Wir konnten uns diese eigenthümlichen Verhältnisse, dass beim Verseifen zweier in ihren Schmelzpunkten und im Aussehen so verschiedener Ester eine und dieselbe Dicarbonensäure gebildet werde, anfänglich nicht recht erklären, und fassten zunächst die Möglichkeit ins Auge, ob der bei 136° schmelzende Ester nicht etwa der saure Ester der α -Dibenzyl-dicarbonensäure wäre, dessen Schmelzpunkt nach Franchimont bei 140° , also sehr nahe dem von uns beobachteten 136° liegen soll. Allein diese Möglichkeit erschien ausgeschlossen, nachdem sich bei unseren Versuchen herausstellte, dass die bei 136° schmelzende Verbindung weder in Ammoniak noch in Sodalösung löslich war, und auch die Elementaranalyse, wie schon oben mitgetheilt, zu der Formel eines neutralen Esters der Diphenylbernsteinsäure sehr gut gestimmt hatte, zu der Formel eines sauren Esters dagegen viel schlechter stimmen würde.

Es muss daher als zweifellos angenommen werden, dass die bei 136° schmelzende Verbindung zwar dem β -Diphenylbernsteinsäureester entspricht, dass aber bei der Verseifung die β -Diphenylbernsteinsäure durch das überschüssige Alkali eine Umwandlung in die isomere α -Säure erfährt. Die Annahme erscheint um so zulässiger als schon von Reimer beobachtet wurde, dass die β -Säure beim Erhitzen mit Barytwasser auf 200° in die α -Säure umgewandelt wird.

Andererseits hatte Reimer die Beobachtung gemacht, dass die freie α -Säure beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure auf 200° in die β -Säure übergeführt werden kann.

Es schien daher von Interesse die Verseifung der beiden Ester mittels starker Bromwasserstoffsäure zu bewerkstelligen, weil man auf diese Weise eher hoffen konnte, zur freien β -Diphenylbernsteinsäure zu gelangen.

Zu diesem Zweck wurde zunächst der Ester der β -Säure mit etwa dem 4fachen Volumen einer Bromwasserstoffsäure von 1.67 spec. Gewicht in Röhren eingeschmolzen und, da beim Erhitzen im Wasserbade noch keine Einwirkung stattfand, auf $120-130^{\circ}$ erhitzt. Bei dieser Temperatur war nach einigen Stunden die Verseifung grösstentheils eingetreten, und der Röhreninhalt löste sich, nachdem durch Auswaschen mit Wasser die Bromwasserstoffsäure beseitigt war, bis auf einen kleinen Rückstand in verdünntem Ammoniak auf.

Aus der Ammonsalzlösung schied sich auf Zusatz von Salzsäure die organische Säure als gelatinöser Niederschlag aus, der sich schon durch sein Aussehen als verschieden von der stets krystallinisch ausfallenden α -Säure erwies. Die Säure wurde hierauf zur weiteren Reinigung in das Baryumsalz verwandelt, welches in Wasser löslich war, wie es das der β -Säure sein sollte. Die aus dem Baryumsalz wieder abgeschiedene und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Säure stellte sich in der Form kleiner Nadeln dar und schmolz constant bei 229° . Die Zusammensetzung war die einer Diphenylbernsteinsäure.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_4$.

Procente: C 71.11, H 5.18.

Gef. » » 70.72, 71.39, » 5.35, 5.00.

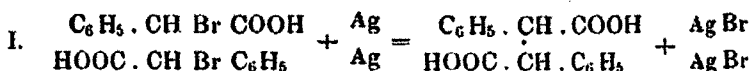
In derselben Weise wurde nun auch die Verseifung des bei 84° schmelzenden Esters der α -Diphenylbernsteinsäure vorgenommen. Auch hier erwies sich die Temperatur des Wasserbades als unzureichend für die Zersetzung, aber auch bei $120-130^{\circ}$ blieb die Reaction noch sehr unvollständig, eine merkliche Einwirkung trat erst bei $150-160^{\circ}$ ein. Der Röhreninhalt wurde in derselben Weise behandelt und lieferte genau dieselbe Säure wie der β -Ester, die bei 229° schmelzende β -Diphenylbernsteinsäure. Das Auftreten von α -Diphenylbern-

steinsäure war nicht nachzuweisen, die Umwandlung durch die Bromwasserstoffsäure war eine vollkommene¹⁾.

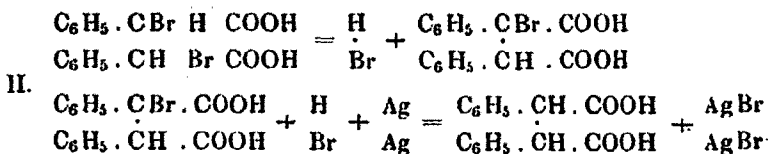
Durch die vorstehende Untersuchung ergibt sich, dass ähnlich wie bei allen bis jetzt studirten Einwirkungen des fein vertheilten Silbers auf α -halogenirte Säureester, die Ester zweier isomerer Diphenylbernsteinsäuren gebildet werden, welche gegenseitig in einander umgewandelt werden können.

Aber während bei den früheren Versuchen mit den halogenirten Fettsäureestern die Reaction sich stets dadurch complicirte, dass neben den isomeren symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren in zum Theil oft überwiegender Menge die Ester einer ungesättigten Säure der Acrylsäurereihe bezw. deren Polymerisationsproducte und wieder zurückgebildeter Fettsäuren auftreten, sind bei der Phenylbromessigsäure derartige Nebenproducte entweder gar nicht oder jedenfalls nur in sehr untergeordneter Menge aufzufinden.

Die Reaction verläuft hier fast ausschliesslich entweder nach dem Schema



oder nach dem gleichfalls möglichen Schema



Wie bei der Constitution der Phenylbromessigsäure zu erwarten war, hat dagegen die Abspaltung von Bromwasserstoff zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen in einem und demselben Molekül gar nicht stattgefunden, d. h. nicht stattfinden können, und damit im Zusammenhang ist auch das Auftreten von reducirter Phenylessigsäure unterblieben. Auch die Möglichkeit, welche in der vorhergehenden Abhandlung discutirt wurde, dass eine Abspaltung von Brom und Wasserstoff, die sich an demselben Kohlenstoffatom befinden, bezw. eine doppelte Abspaltung von Bromwasserstoff aus zwei Molekülen in der dem obigen Schema II entsprechenden Weise und Zusammen-

¹⁾ Die hier mitgetheilten Resultate sind schon im Jahre 1839/90 gefunden und in einer der Universität Bern 1890 vorgelegten Inaugural-Dissertation ausführlich mitgetheilt worden. Inzwischen erschienen die interessanten Untersuchungen von Anschütz und Bendix über die beiden Diphenylbernsteinsäuren in den Annalen 259, 61. Ich habe daher die Untersuchung der beiden Säuren nicht weiter verfolgt, obgleich das Studium ihrer Umwandlungsbedingungen manche interessanten Gesichtspunkte dargeboten hätte. C. H.

treten der frei gewordenen Säurereste zu einer ungesättigten Dicarbonsäure scheint angesichts der Unmöglichkeit, unter den Producten der Einwirkung des Silbers auf Phenylbromessigsäureester Stilbendicarbonsäure oder das Diphenylmaleinsäureanhydrid aufzufinden, gleichfalls ausgeschlossen zu sein.

Unter allen Umständen bestätigen aber die bei der Einwirkung des Silbers auf Phenylbromessigsäureerhaltenen Resultate, die in der vorhergehenden Mittheilung ausgesprochene Ansicht, dass die bei den gebromten Säuren der aliphatischen Reihe beobachtete Bildung von Acrylsäurehomologen nichts zur Entstehung der Dicarbonsäuren beitragen kann, und dass daher auch die von V. Meyer und Anwers gemachten Voraussetzungen in Bezug auf die Bildung von Trimethylglutarsäure bei der Einwirkung von Silber auf α -Monobromisobuttersäure nicht ganz zutreffend sein werden.

Stuttgart, September 1895.

Technische Hochschule, Laborat. für allgem. Chemie.

486. A. Pinner: Ueber die Existenz der aus der Blausäure entstehenden Imidoäther.

Bemerkungen zu der Abhandlung von Nef: Ueber das zweiwerthige Kohlenstoffatom.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

In der letzten seiner ausführlichen Abhandlungen über das zweiwerthige Kohlenstoffatom beschreibt Hr. J. U. Nef¹⁾ auch eine Wiederholung meiner Angaben über Darstellung des salzsauren Form-

imidoäthers, $\text{CH}^{\text{NH}} \cdot \text{O}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$, und stellt die Behauptung auf,

»salzsaures Formimidoäthyl existirt nicht«. Vielmehr soll das von mir erhaltene Salz ein Gemisch von nicht weniger als fünf Salzen sein, obwohl, wie er selbst hervorhebt, die Krystalle durchsichtige lunge Nadeln sind: »sie machen alle den Eindruck eines vollkommen homogenen Körpers«. Es müssen also recht zwingende Gründe sein, welche Hrn. Nef zu seiner so zweifelfrei aufgestellten Behauptung, dass diese so homogen aussehenden Krystalle ein Gemenge von fünf Substanzen darstellen, geführt haben. Aber schon wenn man die Abhandlung etwas sorgfältig durchliest, ist man erstaunt über die schwachen Stützen, welche er für seine Behauptung beibringen vermag. Wer aber den Chemismus der Bildung der Imido-

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 328.

äther aus den Nitrilen und die Eigenschaften der Salze der Imidoäther genauer kennt, gewinnt sofort die Ueberzeugung, dass Hr. Nef in seinem Bestreben, die Blausäure unter keinen Umständen als Nitril der Ameisensäure gelten zu lassen, den festen Boden verloren hat. Wie auch Hr. Nef angiebt, zeigen die Krystalle schon durch ihr Aussehen ihren einheitlichen Charakter. Hr. Nef hat lediglich den Aethyläther dargestellt. Hätte er auch die Methyl-, Propyl-, Amyl- u. s. w. Aether bereitet (vergl. meine Monographie »Die Imidoäther«, S. 16 u. f.), so würde er beobachtet haben, dass bei den höheren Alkyläthern die Krystallform eine ganz andere, immer aber eine vollkommen einheitliche ist, wenn man von der geringen Menge Salmiak, die sich fast stets bei diesen Reactionen bildet, absieht. Es ist doch aber nicht anzunehmen, dass »in dem Gemenge von fünf Salzen« die Krystallformänderung stets genau in gleichem Sinne verläuft, so dass stets ananeinander einheitliche Krystalle erscheinen.

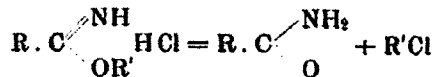
Als Beweis für seine Behauptung führt Hr. Nef folgende an:

1. Die von mir ausgeführte Analyse des salzsauren Formimidoäthers hat nicht scharf mit der Theorie übereinstimmende Zahlen ergeben. Er selbst hat bei einer, wie er glaubt, recht sorgfältig behandelten Probe Chlor und Stickstoff bestimmt und den Chlorgehalt um 3, den Stickstoffgehalt um 3.7 pCt. zu hoch gefunden. Aber diese That-sachen sind in keiner Weise im Staude, die Existenz der salzsauren Formimidoäther in Frage zu stellen. Sämmtliche Imidoäthersalze gehören zu den sehr leicht zersetzlichen Verbindungen, und die niedrigsten Glieder der Klasse sind überhaupt nur unter besonderen Vorsichtsmaassregeln zu gewinnen. Sie zersetzen sich durch Wasser und schon bei ganz mässigem Erwärmen vollständig. Nun hat Hr. Nef seine Analysesubstanz mit absolutem Aether gewaschen, zerrieben, nochmals mit Aether gewaschen, erst auf Thontellern, dann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Es ist für jeden, der die ausserordentliche Labilität der salzsauren Formimidoäther kennt, sofort klar, dass sowohl durch Wasseranziehung beim Waschen mit Aether ein Theil des Salzes in Salmiak und Ameisenäther, als namentlich durch das Liegenlassen der gepulverten Substanz ein viel grösserer Theil in Salmiak, salzsaures Formamidin, Chloräthyl und Ameisenäther (vergl. Pinner, Imidoäther, S. 17) zersetzt worden ist und die von Hrn. Nef analysirte Substanz war nichts anderes als salzsaurer Formimidoäther, welcher in recht erheblichem Maasse Salmiak und salzsaures Formamidin beigemischt enthielt, weshalb auch das Atomverhältniss zwischen Stickstoff und Chlor in der analysirten Substanz nicht genau 1:1, sondern etwas zu Gunsten des Stickstoffs verschoben ist¹⁾. Hr. Nef bestreitet nicht die Existenz der

¹⁾ Dass die salzsauren Formimidoäther schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Stehen über Schwefelsäure sich zersetzen, habe ich sehr früh-

salzsauren Imidoäther der übrigen Nitrile, trotzdem nur von wenigen (abgesehen von den aromatischen) überhaupt Analysen ausgeführt werden konnten und alle Analysen wenig mit der Theorie übereinstimmende Zahlen ergeben haben. Es ist aber sehr häufig unmöglich, völlig reine trockne aliphatische Imidoäthersalze darzustellen.

Als weiteren Beweis führt Hr. Nef die von mir früher untersuchte eigenthümliche Zersetzung der salzsauren Formimidoäther beim Erwärmen an. Während nämlich die salzsauren Imidoäther ganz allgemein nach der Gleichung



in Alkylchlorid und Säureamid zerfallen, erhält man aus den salzsauren Formimidoäthern neben Alkylchlorid Ameisensäureester, salzsaures Formamidin und Salmiak. Allein auch das ist kein Beweis gegen die Existenz der salzsauren Formimidoäther. Denn abgesehen davon, dass sie in allen übrigen Punkten sich genau so verhalten, wie die Imidoäther der anderen Nitrile, zeigen bekanntlich die Verbindungen der C₁-Reihe häufig ein abweichendes Verhalten gegenüber den homologen Verbindungen. Um nur ein Beispiel anzuführen, gelingt die sonst so ausserordentlich leichte und stets quantitativ erfolgende Umwandlung des Formamidins in die entsprechenden Pyrimidine nicht. Vielmehr findet eine sehr verwickelte Reaction zwischen Formamidin und Acetessigester statt. Ausserdem ist, freilich unter etwas anderen Bedingungen, auch der Zerfall des Benzimidoäthers in Benzoësäureäther und Benzamidin constatirt worden, also vollkommen analog der Zersetzung der Formimidoäther.

Als dritten Beweis für die Nichtexistenz der salzsauren Formimidoäther führt Hr. Nef die Zersetzung mittels Natron an. Ich habe seinerzeit das Salz des Aethyläthers mit Natronlauge zersetzt, aber da die Reaction nicht normal verlief und unter den damals gewählten Bedingungen nur geringe Ausbeute an fassbaren Substanzen möglich schien, die Reaction nicht weiter untersucht. Jetzt hat Hr. Nef statt Natronlauge gepulvertes Natriumhydrat zur Zersetzung angewendet und den Versuch so ausgeführt, wie ich es seinerzeit bei der Darstellung des Oxalimidoäthers gethan habe, und dabei keinen freien Imidoäther erhalten, sondern ein Gemisch mehrerer Substanzen, unter

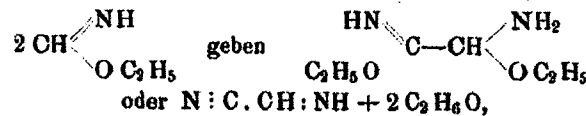
zeitig zu beobachten Gelegenheit gehabt (verg. z. B. Imidoäther, S. 16). Uebrigens erleiden, wie ich wiederholt bekannt gegeben habe, die Salze aller aliphatischen Imidoäther, wenn auch nicht so schnell, beim Aufbewahren Zersetzung.

denen mit Sicherheit nur Imidoformylcyanid $\text{CH} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{CN} \end{matrix}$ nachgewiesen worden ist ¹⁾.

Die Nichtdarstellbarkeit der freien Formimidoäther in reinem Zustande nach der von Nef benutzten Methode ist durchaus kein Beweis gegen die Existenz der Salze derselben. Auch das freie Formamidin ist nicht darstellbar und Hr. Nef leugnet trotzdem nicht die Existenz der Salze desselben. Bei der äusserst leichten Zersetzbarkeit der Verbindungen der C₁-Reihe, welche hier in Betracht kommen, ist sowohl die Polymerisirung der freien Imidoäther als auch die Entstehung von Imidoformylcyanid leicht zu erklären. Dass gerade bei den Formimidoverbindungen Polymerisationen sehr leicht eintreten, beweist schon der Umstand, dass salzsaurer Formimidoäther mit Aethylamin lediglich das symmetrische Diäthylformamidin $\text{CH} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$, dagegen mit Diäthylamin neben dem erwarteten un-

symmetrischen Diäthylformamidin $\text{CH} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$ die Base C₂NH

[N(C₂H₅)₂]₂ entsteht, d. h. dass zwei Moleküle Diäthylformamidin zusammentreten und dann ein Mol. Ammoniak sich abspaltet. Ebenso können zwei Mol. Formimidoäther unter den von Nef innegehaltenen Bedingungen zusammentreten eventuell unter Abspaltung von Alkohol:



so dass im ersten Fall das sogenannte Imidoformylcyaniddialkoholat, im zweiten Fall Imidoformylcyanid entstehen. Dass thatsächlich bei den Formimidoäthern sehr leicht derartige Polymerisationen eintreten, geht ausserdem aus der eigenartigen Wirkung von Salzsäure auf Blausäure und Alkohol bei nicht niederen Temperaturen hervor, da hierbei Glyoxylsäurederivate entstehen. Die Erklärung dieser Reaction habe ich in dem wiederholt erwähnten Buche »Imidoäther« S. 18 gegeben.

Dazu kommt, dass durch Aetzalkalien die aliphatischen Imidoäther sehr leicht zersetzt werden, so dass zu ihrer Darstellung es sich empfiehlt, eine concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat mit Aether zu übergiessen und in diese Flüssigkeit in kleinen Antheilen unter starkem Schütteln und unter Vermeidung jeglicher Erwärmung das salzsaure Salz des Imidoäthers einzutragen.

¹⁾ Die Annahme von Nef, dass das unter 15 mm Druck bei 104° siedende Oel ein Gemisch von Imidoformylcyaniddialkoholat und Diäthoxyorthoamidoglyoxylsäureäther ist, entbehrt der sicheren Begründung.

Endlich ist bekannt, dass der Benzimidoäther, also ein verhältnissmässig noch recht beständiger Körper, beim Aufbewahren allmählich in Alkohol und polymeres Benzonitril (Kyanphenin) zerfällt. Warum sollte der Formimidoäther nicht in Alkohol und polymere Blausäure (Imidoformylecyanid) zerfallen? Beiläufig sei erwähnt, dass alle Imidoäther welche ich bisher in freiem Zustande bereitet habe, beim Aufbewahren vollkommen sich zersetzen.

Wenn man sich vergewissert, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Alkohol und Blausäure genau dieselben Erscheinungen eintreten, wie bei dem Einleiten von Salzsäure auf ein Gemisch von Alkohol und Acetonitril, nur dass bei der Blausäure die Reaction eine ungleich energischere ist, dass in beiden Fällen allmählich die Addition der drei Componenten zu einer Verbindung erfolgt, dass ferner die Bildung der salzsauren Imidoäther um so rascher erfolgt, und in gleicher Weise die Zersetzung der salzsauren Imidoäther um so schneller und bei um so weniger hoher Temperatur eintritt, je kleiner das Molekül des Nitrils und des Alkohols ist, so dass die salzsauren Imidoäther der Blausäure die empfindlichsten der ganzen Körperklasse sind, so begreift man, wie wenig fundirt die Gründe sind, welche Hrn. Nef zur Leugnung der Existenz der salzsauren Formimidoäther bestimmt haben.

Hr. Nef glaubt ferner, dass die Heftigkeit der Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Alkohol und Blausäure von der Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser abhängt. Das ist nicht richtig. Wenn die Ingredienzien nicht mit grosser Sorgfalt getrocknet sind, entstehen Salmiak und Ameisensäureester. Die mehr oder minder rasche Bildung der salzsauren Imidoäther aller Nitrile hängt lediglich von der Temperatur ab und erfolgt niemals sofort, sondern stets erst nach einiger Zeit unter Wärmeentwicklung. Wegen der grossen Zersetzlichkeit der aus der Blausäure entstehenden Imidoäther muss die Temperatur möglichst niedrig gehalten und die Reaction verlangsamt werden. All das habe ich bereits früher auseinandergesetzt.

Der von Hrn. Nef mit so grosser Bestimmtheit aufgestellte Satz: »Salzsaures Formimidoäthyl existirt nicht« hat selbst absolut keine Existenzberechtigung.

487. A. Töhl: Ueber die Synthese einiger
Benzolkohlenwasserstoffe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte enthaltene Mittheilung von Jannasch¹⁾ und Wiguer »Ueber das Monoäthyltrimethylbenzol« lässt es mir zweckmässig erscheinen, einige Angaben über die in letzter Zeit im hiesigen Institut nach der Fittig'schen Methode ausgeführten Synthesen von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu machen.

Das von genannten Herren dargestellte Monoäthyltrimethylbenzol ist das Aethylmesitylen. Ueber den in der citirten Abhandlung nicht erwähnten isomeren Kohlenwasserstoff, das dem Durolo analog constituirte Aethylpseudocumol²⁾, habe ich im Jahre 1892 gemeinschaftlich mit D. von Karchowsky berichtet. Nachdem ich vorher die Fittig'sche Synthese zur Gewinnung des *p*-Propyltoluols³⁾ und des *p*-Isopropyltoluols angewandt und dann gemeinschaftlich mit A. Geyger⁴⁾ das symmetrische Aethylmetaxylole dargestellt hatte, habe ich vor einiger Zeit zusammen mit Hrn. Tripke das von mir dargestellte Jodmesitylen⁵⁾ welches leicht das Jod austauscht, auf seine Verwendbarkeit für die Fittig'sche Reaction untersucht. Bekanntlich ist es Fittig⁶⁾ bei Anwendung von Brommesitylen nicht gelungen, »durch Einführung von Alkoholradicalen die Homologen des Mesitylens darzustellen«, während Jannasch⁷⁾ 1875 das Isodurolo so gewann. Da ich bei der Synthese des *p*-Propyltoluols⁸⁾ beobachtet hatte, dass das Propylbromid zum Unterschied von dem Jodid sich so vorzüglich für die in Rede stehende Reaction eignet, habe ich mit Hrn. Tripke zunächst den Versuch gemacht, das Propylmesitylen aus Jodmesitylen und Propylbromid zu gewinnen. Der gute Erfolg führte uns auch zu Versuchen mit Brommesitylen und in beiden Fällen erhielten wir befriedigende Ausbeute an Kohlenwasserstoff. 200 g Jodmesitylen ergaben 12 g und 200 g Brommesitylen 20 g des bei 220—221° siedenden Propylmesitylens. Die Reaction wurde in jedem Falle während der ersten 24 Stunden durch Eiskühlung gehemmt und erst dann das Wasserbad zur Vollendung der Einwirkung zum Sieden des Aethers erhitzt.

Ebenso haben wir das Aethylmesitylen dargestellt und zwar aus Jodmesitylen und Aethylbromid, aus Brommesitylen und Aethylbromid und Brommesitylen und Aethyljodid, haben allerdings bei Verwendung

¹⁾ Diese Berichte 28, 2027.

²⁾ Diese Berichte 25, 1530.

³⁾ Diese Berichte 24, 1649.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 1533.

⁵⁾ Diese Berichte 25, 1522.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 147, 7.

⁷⁾ Diese Berichte 8, 355.

⁸⁾ Diese Berichte 24, 1649.

von Aether als Lösungsmittel nur die geringe, von Jannasch unter gleichen Bedingungen beobachtete Ausbeute (6 g Kohlenwasserstoff aus 150 g Brommesitylen) erhalten, während nach Jannasch¹⁾ unter Verwendung von Jodäthyl in Xylol-Lösung und Steigerung der Temperatur auf 180° 50 g Brommesitylen 8 g Kohlenstoff liefern.

Bevor ich kurz die Resultate der Untersuchungen des Hrn. Tripke über das Propyl- und Aethylmesitylen angebe, will ich noch bemerken, dass ich mit Hrn. Damm auch das Propylpseudocumol dargestellt habe. Es veranlasste mich hierzu besonders die Beobachtung, dass beim Nitriren des Propylmesitylens ausser dem zu erwartenden Mono- und Dinitro-Product noch in geringer Menge ein dritter Körper von constantem Schmelzpunkt erhalten wurde, den ich bis jetzt noch nicht identificirt habe, der aber nach der Analyse nicht ein Gemenge oder eine Verbindung des Mono- und Dinitro-productes sein kann, auch nicht von etwa noch als Verunreinigung den Kohlenwasserstoff begleitendem Mesitylen herrührt. Auch beim Propylpseudocumol haben wir ein ähnliches Verhalten beobachtet und hoffe ich demnächst über die Natur dieser Producte Mittheilung machen zu können.

Erwähnen will ich noch, dass es mir auch gelungen ist, durch die Fittig'sche Reaction die Isopropyl-Gruppe unter Anwendung von Isopropylbromid in den Benzolkern einzuführen. Gemeinschaftlich mit Hrn. Passow habe ich aus *p*-Bromtoluol, Isopropylbromid und Natrium das Cymol erhalten, welches bisher so noch nicht aufgebaut wurde, und bin ich mit genanntem Herrn jetzt beschäftigt, in gleicher Weise das *o*-Isopropyltoluol darzustellen.

Propylmesitylen, $C_6H_2(CH_3)_3C_3H_7$.

bearbeitet von Hrn. Tripke.

Der wie oben angegebene Kohlenwasserstoff erstarrte bei -20° noch nicht und siedete constant bei $220-221^\circ$ uncorr. Spec. Gew. bei $20^\circ = 0.8773$.

Analyse: Ber. Proc.: C 88.88, H 11.11.

Gef. » » 88.78, » 11.60.

Durch Oxydation mit verd. Salpetersäure lieferte der Kohlenwasserstoff eine bei 151° schmelzende Säure, die Mesitylencarbonsäure (vergl. Jannasch und Weiler, diese Berichte 27, 3447).

Dibrompropylmesitylen, $C_6Br_2(CH_3)_3C_3H_7$

ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in langen feinen, sehr spröden Nadeln, die bei 56° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 50.00.

Gef. » » 49.67.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2027.

Die Propylmesitylensäure

entsteht durch Lösen des Kohlenwasserstoffes in kalter schwach rauchender Schwefelsäure, und lässt sich aus dieser Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Eisstückchen krystallinisch abscheiden.

Das Bariumsalz, $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Ba + 2H_2O$

scheidet sich aus heisser wässriger Lösung in kleinen glänzenden Blättchen ab. Beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man wohl ausgebildete Krystalle.

Analyse: Ber. für obige Formel Proc.: H_2O 5.50 Ba 20.91
Gef. » » » » 5.81 » 20.65.

Das Natriumsalz, $C_{12}H_{17}SO_3Na + 2H_2O$

ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten der heissen gesättigten Lösung in kleinen spitzen Kryställchen. Es verliert im Exsiccator über Schwefelsäure sein Krystallwasser.

Analyse: Ber. für obige Formel Procente: H_2O 12.00, Na 7.66.
Gef. » » » » 11.87, » 7.67.

Das Calciumsalz, $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Ca + H_2O$

bildet, aus Wasser krystallisiert, warzenförmige Aggregate.

Analyse: Ber. für obige Formel Procente: H_2O 3.33, Ca 7.40.
Gef. » » » » 3.02, » 7.26.

Das Magnesiumsalz, $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Mg + 2H_2O$

ist leicht löslich in Wasser und bildet kleine Nadelchen.

Analyse: Ber. für obige Formel Procente: H_2O 6.63, Mg 4.42.
Gef. » » » » 6.20, » 4.17.

Das Kupfersalz, $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Cu$

ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus der gesättigten Lösung beim langsamen Erkalten in grünlichen Warzen ab.

Analyse: Ber. Procente: Cu 11.64.
Gef. » » » 11.31.

Das Propylmesitylsulfamid, $C_{12}H_{17}SO_2NH_2$

wurde durch Eintragen des aus dem sulfonsauren Natrium durch Verreiben mit Phosphorpentachlorid erhaltenen flüssigen Sulfochlorids in starkes wässriges Ammoniak erhalten. Es scheidet sich aus verdünnter alkoholischer Lösung in feinen glänzenden Blättchen, aus conc. Lösung in kleinen Nadeln aus. Schmp. 98—99°.

Analyse: Ber. Procente: N 5.81, S 12.45.
Gef. » » » 5.78, » 12.56.

Die bisher aufgeführten Derivate sind aus der durch Schwefelsäure erhaltenen Sulfonsäure dargestellt. Das Schwefelsäurechlorhydrin giebt bei der Einwirkung auf den Kohlenwasserstoff unter stürmischer Reaction sowohl Sulfonsäuren, wie Sulfochlorid. Das so gewonnene sulfonsaure Barium, sowie das auf eben erwähnte Weise

dargestellte und in das Sulfamid übergeführte Sulfochlorid entsprechen den oben angeführten Verbindungen.

Von conc. Salpetersäure wird das Propylmesitylen in der Kälte kaum angegriffen, dagegen durch kalte rauchende Säure glatt gelöst. Bei der Krystallisation des durch Eintragen der Salpetersäurelösung in Eiswasser erhaltenen Productes wurde neben dem schon oben erwähnten, bei 135° schmelzenden, in kaltem Alkohol und Petroläther fast unlöslichen Körper, dessen Analysen weder für Mono- noch Diniproduct stimmten, und dessen weitere Untersuchung mich noch beschäftigt, das

Dinitropropylmesitylen, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_3C_3H_7$
erhalten. Dasselbe ist in kaltem Alkohol schwer, in siedendem leicht löslich und krystallisirt daraus in langen, feinen weissen Nadeln, die bei 93—94° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 57.14, H 6.35, N 11.11.
Gef. » » 57.25, » 6.59, » 11.34.

Das Mononitropropylmesitylen, $C_6H(NO_2)(CH_3)_3C_3H_7$
wurde durch tropfenweises Eintragen von etwa der doppelten der berechneten Menge rauchender Salpetersäure in den kalt gehaltenen Kohlenwasserstoff dargestellt. Bei Eiswasserkühlung verläuft die Reaction ruhig, während beim Aufheben des Kühlens die Einwirkung stürmisch wird. Das mit Wasser abgeschiedene und mit Wasserdämpfen destillirte ölige Mononitroproduct wurde durch Reduction mit Eisen und Essigsäure in das

Amidopropylmesitylen, $C_6H \cdot NH_2(CH_3)_3C_3H_7$
übergeführt. Dieses bildete ein schwach gelb gefärbtes, in Wasser untersinkendes Oel, das mit Essigsäureanhydrid eine gut in Nadeln krystallisirende Acetylverbindung vom Schmp. 161° lieferte.

Das schwefelsaure Salz, $C_6H \cdot NH_2 \cdot (CH_3)_3C_3H_7 \cdot H_2SO_4$
ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln. Es schmilzt bei 117°.

Analyse: Ber. Procente: N 6.19, H_2SO_4 21.68.
Gef. » » 6.07, » 21.45.

Aethylmesitylen, $C_6H_2(CH_3)_3C_2H_5$,
bearbeitet von Hrn. Tripke.

Der wie oben angegeben dargestellte Kohlenwasserstoff wird bei —20° nicht fest und siedet bei 207—209° uncorr. (Nach Jannasch bei 212—214°.)

Analyse: Ber. Procente: C 89.19, H 10.81.
Gef. » » 89.05, » 11.14.

Das Dibromäthylmesitylen, $C_6Br_2(CH_3)_3C_2H_5$
ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in Nadeln, die bei 219° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 52.28.
Gef. » » 51.83.

Dinitroäthylmesitylen, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_3C_2H_5$
wurde durch Lösen des Kohlenwasserstoffes in kalter, stark rauchender Salpetersäure erhalten und bildete aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, schwach gelb gefärbte, lange derbe Nadeln, die bei 123° schmolzen.

Analyse: Ber. Procente: C 55.46, H 5.88, N 11.76.
Gef. » » 55.36, » 5.63, » 12.21.

Die Aethylmesitylensäure, welche durch Schwefelsäure erhalten wurde, lieferte ein

Bariumsalz,

welches in Wasser leichter löslich ist als die entsprechende Propylverbindung, und sich in krustenförmigen Massen beim Eindampfen der Lösung ausschied.

Analyse: Ber. Procente: Ba 23.19.
Gef. » » 22.84.

Das Natriumsalz, $C_{11}H_{15}SO_3Na + H_2O$,

ist in Wasser sehr leicht löslich und verliert über Schwefelsäure allmählich das Krystallwasser.

Analyse: Ber. Procente: Na 8.58, H_2O 6.71.
Gef. » » 8.37, » 6.59.

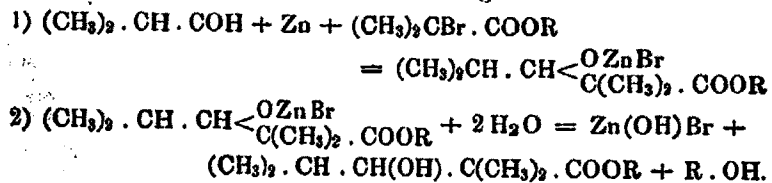
Rostock, den 3. October 1895.

468. Alexander Barylowitsch: Ueber α -Dimethyl- β -oxyisocaproensäure und Diisopropylloxalsäure.

[Mittheilung aus der organischen Abtheilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Kiow.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Prof. Dr. S. Reformatsky, hat bei der Untersuchung der Einwirkung eines Gemenges von Zink und Bromisobuttersäureester auf Isobuttersäurealdehyd α -Dimethyl- β -oxyisocaproensäure erhalten. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



Dabei hat es sich herausgestellt, dass bereits Wohlbrück ¹⁾ und Prof. Hantzsch ²⁾ eine Säure von derselben Constitution dargestellt haben. Indessen zeigte diese Säure ganz abweichende Eigenschaften. Die von dem Prof. Dr. S. Reformatzky erhaltene Säure schmilzt bei 92°, während Hantzsch den Schmelzpunkt seiner Säure zu 111–112° angiebt. Auch weitere Eigenschaften der beiden Säuren stimmen nicht überein ³⁾. In Anbetracht dieser Widersprüche veranlasste mich Prof. Dr. S. Reformatzky die Arbeiten der genannten Autoren unter seiner Leitung zu prüfen. Die Ergebnisse meiner Untersuchung weichen von den Angaben von Wohlbrück und Hantzsch ab: es hat sich nämlich gezeigt, dass die von den letztgenannten erhaltene Säure mit der bereits von W. Markownikow im Jahre 1870 entdeckten Diisopropyloxalsäure identisch ist. Genau nach den Angaben der genannten Autoren verfahren, habe ich die von ihnen beschriebene Säure durch die Einwirkung von Natrium auf Isobuttersäureester dargestellt. Nach dem Einführen des bei der Reaction gewonnenen Productes in Wasser wurden zwei Schichten erhalten: die obere war ölig, die untere alkalisch reagirende Schicht enthielt die Natriumsalze der Fettsäuren.

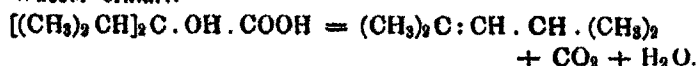
Die alkalische Flüssigkeit scheidet nach der Behandlung mit Salzsäure ca. 35 pCt. eines sehr dickflüssigen Productes ab. Aus 35.0 g des letzteren gelingt es 2.0 g fester, zwischen 111–112° schmelzender Säure auszuscheiden. Es ist dies die Säure, die von Wohlbrück und Hantzsch untersucht worden ist. — Da die Einwirkung der Schwefelsäure auf Oxysäure überhaupt eine sehr charakteristische Reaction darbietet, und da diese Reaction in Bezug auf die von dem Prof. Dr. S. Reformatzky erhaltene Säure ausführlich untersucht worden ist, so habe ich die betreffende Prüfung vorgenommen. 2.5 g ganz reiner Säure wurden mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) im geschlossenen Rohr bis auf 135–140° acht Stunden lang erhitzt. Darauf wurde die Röhre nach dem Erkalten geöffnet; hierbei machte sich ein beträchtlicher Druck bemerkbar und es wurde Kohlensäure mittels Kalk nachgewiesen. Die obere Schicht der in der Röhre enthaltenen Flüssigkeit war ölig. Der ganze Inhalt der Röhre wurde in einen Kolben geschüttet und ein Drittel der Flüssigkeit abdestillirt. Nach dem Uebersättigen des Destillats und Neutralisiren mit Kaliumcarbonat wurde 1.5 g eines neutralen Oels abgeschieden, welches ungefähr den Siedepunkt von 85° besass und sich als ein Kohlenwasserstoff erwies, welcher bereits von Markownikow bei dem Erhitzen von Diisopropyloxalsäure

¹⁾ Diese Berichte 20, 2332.

²⁾ Ann. d. Chem. 249, 56.

³⁾ Die diese Frage betreffende Arbeit des Prof. S. Reformatzky wird bald veröffentlicht werden.

$\left(\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{CH} \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH} \end{array}\right) > \text{C} \cdot \text{OH} \cdot \text{COOH}$) und verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr erhalten worden ist¹⁾. Die Entstehung des genannten Kohlenwasserstoffes wird durch die Ausscheidung von Kohlensäure und Wasser erklärt:



Dieser Kohlenwasserstoff siedete in reinem Zustande bei meinen Versuchen zwischen 82–83° (nach Markownikow siedet er bei 81–83°).

Dann blieb es noch übrig, die Eigenschaften der von Hantzsch und Wohlbrück beschriebenen Säure mit derjenigen von Markownikow zu vergleichen. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

Die Säure von Markownikow.

»krystallisirt in farblosen, feinen Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmilzt unter Wasser und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Schmp. 110–111° und bleibt dann oft bis zu 80° noch flüssig. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt sublimirt die Säure in langen Nadeln«.

»Das Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt schlecht«.

»Das Zinksalz fällt als weisser, flockiger Niederschlag beim Erwärmen des Ammoniaksalzes mit Zinksulfat«.

Die Säure von Wohlbrück und Hantzsch.

Die Krystallform ist der Säure von Markownikow vollständig identisch. In heissem Wasser ziemlich leicht löslich, beim Erkalten sich reichlich in Form von Krystallnadeln ausscheidend. In Alkohol und Aether leicht löslich. Schmelzbar und mit Wasserdämpfen sublimirend. Schmilzt bei 111 bis 112°, erstarrt zwischen 96–92°, kann aber auch noch bei 80° flüssig erhalten werden. Die Säure sublimirt bereits bei 100°.

Das Calciumsalz ist in Wasser ausserordentlich löslich. Die Lösung scheidet nur eine geringe Menge von Krystallen ab unter dem die Flüssigkeit bedeckenden Häutchen. —

Idem. — Auf diese Weise ist es mir sogar gelungen, die feste Säure aus einem Gemenge mit Anderen auszuscheiden.

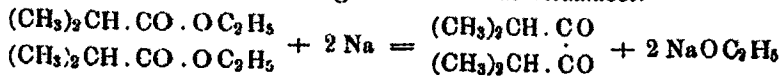
¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 70, 516 und 71, 268. Ein Präparat der eben erwähnten, von Markownikow zuerst dargestellten Säure, war in der Sammlung des organischen Laboratoriums vorhanden, und konnte ich deshalb die beiden Säuren unmittelbar vergleichen.

Das Baryumsalz $(C_8H_{15}O_3)_2Ba + 3H_2O$ krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen prismatischen Nadeln.

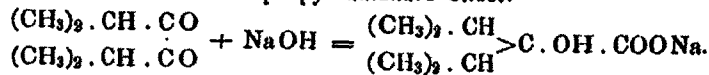
Nach Wohlbrück enthält das Baryumsalz 3, nach Hantzsch $4\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser.

Somit unterliegt es keinem Zweifel, dass es Hantzsch und Wohlbrück mit der Diisopropyloxalsäure zu thun hatten. Es ist schwer, sich das Entstehen einer solchen Säure bei der Einwirkung von Natrium auf Isobuttersäureester vorzustellen.

Indessen dürfen vielleicht folgende Betrachtungen als Ausgangspunkte einer wahrscheinlichen Erklärung dienen. Es ist nämlich möglich, dass das Natrium auf 2 Mol. des Isobuttersäureesters einwirkend, zunächst die Bildung eines Diketons veranlasst:



und dass das entstandene Diketon unter dem Einflusse von Alkali das Natronsalz der Diisopropyloxalsäure bildet:



Zu Gunsten einer solchen Auffassung spricht zunächst die Angabe Brüggenmann's, der die Reaction von Wohlbrück wiederholt hat, betreffend das Vorwalten der Ketone und Diketone in den Producten der Reaction. Uebrigens ist es eine längst bekannte Thatsache, dass die Diketone (freilich aber diejenigen der aromatischen Reihe) bei der Einwirkung von Alkalien α -Oxysäuren liefern. —

Kiew, 31. August 1895.

489. A. Hantzsch und L. Mai: Ueber Imidokohlensäureäther und die sogen. normalen Cyansäureäther.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Diese bereits vor längerer Zeit ausgeführte Untersuchung stellt eine Fortsetzung unserer Arbeit über Phenylimidokohlensäureäther dar und hat in einem Punkte zu demselben Resultate geführt, zu welchem J. U. Nef¹⁾ in seiner inzwischen publicirten grossen Arbeit über die Cyanverbindungen gekommen ist; nämlich, dass die von Cloez²⁾ aus Chlorcyan und Natriumalkoholaten angeblich erhaltenen normalen Cyansäureäther oder Cyanäthole, $RO.C:N$, aus der Literatur zu streichen sind. Bei dieser Reaction entstehen in letzter Linie vor-

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 310.

²⁾ Compt. rend. 44, 432; Ann. d. Chem. 102, 355.

wiegend Imidokohlensäureäther, $(RO)_2C:NH$, welche als Additionsproducte von Alkoholen an die Cyansäureäther aufgefasst werden können, und untergeordnet kleine Mengen von normalen Cyanursäureäthern. Mit Rücksicht auf die Nef'sche Publication können wir unsere Arbeit, namentlich auch hinsichtlich der Kritik der Angaben von Cloez, Gal¹⁾ Hofmann und Olshausen²⁾, Mulder und Ponomaref³⁾, jetzt kurz fassen, und uns im Wesentlichen darauf beschränken, über unsere z. Th. abweichenden Versuchsbedingungen sowie über die Imidokohlensäureäther selbst einige ergänzende Mittheilungen zu machen, worauf zum Schluss noch einiges über die polymeren Isocyanate angeführt werden möge.

Als Ausgangspunkt der Untersuchung sollte vor mehr als Jahresfrist aus einem nicht näher anzugebenden Grunde der normale Cyansäurephenylester, $C_6H_5O.C:N$, gewählt werden, den wir aus Bromcyan und Natriumphenolat unter Abänderung der Versuchsbedingungen von Hofmann und Olshausen darstellen wollten. Hierbei entsteht jedoch stets statt dessen in erster Linie Imidokohlensäurephenyläther, $(C_6H_5O)_2C:NH$, welcher ebenfalls wohl als Additionsproduct von Phenol an das normale Phenylecyanat gebildet sein dürfte. Der Imidoäther zersetzt sich allerdings ziemlich leicht, und zwar unter Wiederabspaltung von Phenol, liefert alsdann aber normales Phenylecyanurat; der normale Cyansäurephenyläther ist also auch auf diese Weise nicht fassbar; er polymerisirt sich spontan.

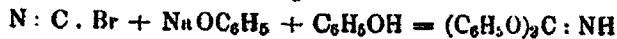
Die Nichtexistenz des aromatischen normalen Cyansäureäthers erregte nunmehr unser Misstrauen gegen die Natur der angeblichen fetten Cyansäureäther, und hat uns in Bestätigung unserer Vermuthung zu demselben Resultate geführt, wie Nef; zudem gelang es uns durch Ermittlung einer quantitativen Bestimmung der fetten Imidokohlensäureäther, in dem Reactionsproduct zwischen Chlor- und Bromcyan und Natriumalkoholaten unter allen möglichen Versuchsbedingungen bis zu 92 pCt. Imidokohlensäureäther nachzuweisen, wobei die fehlenden Procente wohl auf unvermeidliche Verluste, theils auch auf Bildung von etwas Cyanursäureäther zurückzuführen sind; das sogenannte Cyanätholin konnte nie beobachtet werden, die angeblichen normalen Cyansäureäther werden also wohl unreine Gemische von Imidokohlensäureäthern und Cyanursäureäthern in wechselndem Verhältniss gewesen sein. Nach Nef's Ansicht bildet sich übrigens aus Chlorcyan nicht durch Substitution des Chlors durch OC_2H_5 der normale Cyansäureäther, sondern durch die Addition von Alkohol an Chlorcyan ein allerdings noch nicht aufgefundenes Zwischenproduct, $Cl.C(NH)OC_2H_5$; erst aus diesem soll der Imidoäther hervorgehen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 187, 127. ²⁾ Diese Berichte 8, 371.

³⁾ Diese Berichte 15, 515.

Die Einwirkung von Bromcyan auf Natriumphenolat hat Nef in wässrig-alkalischer Lösung ausgeführt¹⁾; wir arbeiteten in der Hoffnung, normalen Cyansäurephenylester zu gewinnen, wenigstens anfangs unter möglichstem Ausschuss von Wasser und Alkohol; allein hierbei wurde stets, auch bei Abwesenheit von freiem Phenol, nicht Phenylcyanäthol, sondern

Imidokohlensäurephenylester, $(C_6H_5O)_2C:NH$,
 bezw. Cyanursäureäther erhalten. Der Imidoäther entsteht am glattesten, wenn man gemäss der Gleichung:



ausser Phenolnatrium auch gleichzeitig 1 Mol. freies Phenol mit der entsprechenden Menge Bromcyan in Reaction bringt. Während sich reines Phenolnatrium in absolutem Aether kaum löst, ist es bei Anwesenheit eines zweiten Moleküls Phenol darin löslich. Die Lösung, welche man aus 1 Atom Natrium und 2 Mol. Phenol in Aether erhält, wird zur Darstellung des Imidoäthers unter guter Kühlung mit Bromcyan versetzt, wobei sofort die Abscheidung des pulverigen Bromnatriums beginnt. Nach 1—2 stündigem Stehen wird die ätherische Lösung durch Waschen mit Wasser und verdünnter Natronlauge gereinigt, alsdann getrocknet und im Vacuumexsiccator verduunstet, wobei man den Imidokohlensäurephenylester als feste, steinharte, weisse Masse vom Schmelzpunkt 54° erhält. Wie auch Nef angiebt, kann man den Imidoäther am besten mittels Ligroin reinigen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}O_2N$.

Procente: C 73.2, H 5.2, N 6.6.

Gef. » » 73.05, 73.3, » 5.4, 5.3, » 6.8, 6.7.

Die Bestimmung des Molekulargewichts, auf kryoskopischem Wege mit der Benzollösung ausgeführt, ergab

215, 222; berechnet 213.

Nef führt bereits an, dass der Imidoäther beim Erhitzen in Cyanursäureäther und Phenol zerfällt. Wir beobachteten dieselbe Zersetzung merkwürdigerweise schon bei gewöhnlicher Temperatur bei dem nach obiger Vorschrift dargestellten Imidoäther, wenngleich nur langsam. Derselbe bildet, wie schon erwähnt, eine harte, feste Masse von schwach aromatischem Geruche, wird aber, wie sehr oft constatirt wurde, beim mehrtägigem Stehen im Schwefelsäureexsiccator allmählich weich und butterartig und verwandelt sich in ein Gemenge von Phenol und Cyanursäureäther. Dabei schmilzt die Substanz nach und nach niedriger, aber immer nur zu einer trüben Masse.

Bei etwa 10stündigem Erwärmen der Ligroinlösung am Rückflusskühler, d. i. auf 70° , konnte völliger Zerfall in Phenol und Cyanur-

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 319.

säureäther constatirt werden; dabei entsteht also nie normaler Cyansäureäther, sondern immer dessen Polymerisationsproduct, der normale Cyanursäureäther.

Den normalen Cyansäureäther erhält man aus Bromcyan und Natriumphenolat bei Abwesenheit von freiem Phenol ebenfalls nicht; obgleich alsdann viel Bromcyan unverbraucht bleibt, entsteht immer Imidoäther oder dessen Zersetzungsproduct, der Cyanursäureäther.

Weil sich *p*-Bromphenolnatrium im Gegensatz zu Phenolnatrium auch bei Abwesenheit von freiem Phenol in Aether löst, wurde auch die Einwirkung von Bromcyan auf Natrium-*p*-bromphenolat untersucht. Die Reaction bleibt hier ebenso wenig bei der Bildung des normalen Cyansäureäthers stehen¹⁾, es entsteht vielmehr der Imidokohlensäure-*p*-bromphenylester, $(C_6H_4BrO)_2C:NH$, vom Schmelzpunkt 129°. Er bildet sich am glattesten bei Anwendung von 2 Mol. *p*-Bromphenol auf 1 Mol. Bromcyan. Der *p*-Bromphenyläther ist schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol und lässt sich vortheilhaft aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9O_2NBr_2$.

Procente: Br 43.1.

Gef. » » 42.9.

Das Molekulargewicht wurde nach der Siedemethode mittels der absolut alkoholischen Lösung bestimmt:

Berechnet 371, gefunden 361.

Bemerkenswerther Weise ist der bromirte Ester viel beständiger als der einfache; selbst nach mehrmonatlichem Aufbewahren zeigt er sich noch unverändert. Vielleicht lässt sich diese Differenz darauf zurückführen, dass unserem bromfreien Ester Spuren einer contactartig wirkenden Verunreinigung hartnäckig angehaftet haben.

Zu der von Sandmeyer und Nef hervorgehobenen leichten Spaltung der Imidokohlensäureäther durch wässrige Säuren in Carbonat und Ammoniak sei bemerkt, dass trockener Chlorwasserstoff aus der ätherischen Lösung ein allerdings zersetzliches Chlorhydrat ausfällt, welches sich für einen Augenblick in Wasser löst, um alsdann Phenylcarbonat abzuscheiden²⁾.

Die fetten Imidokohlensäureäther fanden auch wir sehr beständig, namentlich ist der Imidokohlensäureäthylester viel bestän-

¹⁾ Nach Nef's Ansicht, die wir theilen, ist die Entstehung von Imidoäther hier nur durch Anwesenheit kleiner Mengen Wasser oder durch die Einwirkung des Wassers bei der Isolirung zu erklären.

²⁾ In unserer ersten Mittheilung über Phenylimidokohlensäurephenyläther haben wir als neu erwähnt, dass das sogenannte Isotriphenylguanidin mit gewöhnlichem *s*-Triphenylguanidin identisch ist, jedoch zu unserem Bedauern übersehen, dass Nef dieselbe Beobachtung bereits Ann. d. Chem. 270, 282 veröffentlicht hat.

diger als der Phenylester. Während sich letzterer bereits bei 70° langsam zersetzt, wird der Aethylester erst durch mehrstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 200° in Alkohol und Cyanursäureäther gespalten.

Der reine, vollkommen trockene Imidokohlensäureäthylester lässt sich über Baryumoxyd unzersetzt destilliren, er siedet bei 141° (744 mm Barometerstand, Thermometer ganz im Dampf). Nef giebt den Siedepunkt zu 138—140° bei gewöhnlichem Luftdruck an.

Der Imidoäther lässt sich durch Titration quantitativ bestimmen, indem man ihn in überschüssiger $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure löst und den Ueberschuss derselben zurücktitrirt.

Analyse: 0.1643 g Imidoäther, aufgelöst in 25 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure, verbrauchten 14.0 ccm, berechnet 14.04 ccm, also 99.7 pCt. der Theorie.

Als qualitativer Nachweis des Imidoäthers empfiehlt sich die Ueberführung in Bromimidoäther. Selbst verdünnte wässrige Lösungen des Imidoäthers geben mit einer Lösung von Brom in Alkali einen Niederschlag von

Bromimidokohlensäureäther, $(C_2H_5O)_2C:N.Br$.

Derselbe wurde schon von Seliwanow¹⁾ aus Bromylacetamid und Imidokohlensäureäther ohne nähere Angabe seiner Eigenschaften erhalten. In Aether leicht löslich, krystallisirt er daraus in schönen prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 43°, welche sich jedoch nicht sehr beständig zeigen. Die Analyse wurde durch Titration des mit Jodkalium und Essigsäure frei werdenden Jodes ausgeführt.

Analyse: 0.1963 g Bromimidoäther verbrauchten 19.9 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalthiosulfatlösung, berechnet 20.03 ccm; demnach ergab die Titration 99.3 pCt. der Theorie.

Die Einwirkung von Bromcyan auf Natriumäthylat wurde in der verschiedensten Weise ausgeführt, theils nach den Angaben von Cloez, bezw. Hofmann und Olshausen, theils unter Ausschluss von Wasser in ätherisch alkoholischer Lösung und unter Vermeidung eines Ueberschusses von Natriumäthylat. Während Nef den Imidoäther als solchen abschied, destillirte und wegen der hierbei unvermeidlichen Verluste etwa 70—80 pCt. reines Product erhielt, constatirten wir zunächst qualitativ durch Ueberführung in den Bromimidoäther, dass von vornherein Imidoäther vorlag und bestimmten ihn sodann annähernd quantitativ folgendermaassen:

Wir schüttelten das in ätherischer Lösung enthaltene Reactionsproduct aus bekannten Mengen Bromcyan und Natriumäthylat direct mit einer bestimmten Menge Normalsalzsäure und titrirt den Ueberschuss derselben zurück.

¹⁾ Diese Berichte 26, 425.

Es wurden so fast 92 pCt. der Theorie an Imidoäther nachgewiesen; also können erhebliche Mengen anderer Substanzen, so namentlich auch Aethylcyanurat geschweige denn Aethylcyanat, überhaupt nicht gebildet worden sein.

In der verdünnt salzsauren Lösung hält sich der Imidoäther bei niedriger Temperatur einige Zeit, so dass wir ihn auch noch in der titrirten Lösung als Bromimidoäther abscheiden konnten.

Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich indess beim Stehen der salzsauren Lösung des Imidoäthers bald öliger Kohlensäureäther und Chlorammonium. Die merkwürdigen Salze, welche Cloez aus sogen. Cyanätholin mit Säuren erhielt, dürften wohl im Wesentlichen aus Ammoniumsalzen bestanden haben.

Die Einwirkung von Bromcyan auf Natriummethylat verläuft, ähnlich modificirt, zwar im Allgemeinen ganz analog wie bei Natriumäthylat, liefert aber doch gleichzeitig neben dem Imidoäther auch Cyanursäuremethyläther, der häufig bereits direct krystallisirte.

Es scheint bei höherer Temperatur mehr Cyanursäureäther, bei niedriger Temperatur mehr Imidoäther zu entstehen, entsprechend der Angabe von Nef, dass auch in der Aethylreihe bei höherer Temperatur Aethylcyanurat auftritt.

Auch hier ist also nur der triplirte Aether, nie der monomolekulare Cyansäureäther nachweisbar. Immerhin wurden bei der quantitativen Bestimmung bis zu 70 pCt. Imidoäther durch Titration bestimmt; der Rest war reines Cyanurat vom Schmp. 132°.

Chlorcyan, mit welchem Cloez vorwiegend gearbeitet hatte, reagirt ebenso wie Bromcyan; so entstanden in der Aethylreihe ebenfalls 90 pCt. der Theorie an Imidoäther.

Zur Darstellung des nöthigen Chloreycans wurde, in Anlehnung an die Vorschrift von Scholl zur Darstellung von Bromcyan, bei 0° gesättigtes Chlorwasser vorsichtig unter Kühlung mit Cyankalium versetzt, bis alles Chlor verbraucht war, was man am Verschwinden der gelben Farbe erkennt. Die Lösung sättigten wir alsdann nochmals mit Chlor bis zum Krystallisiren von Chlorhydrat und versetzten hierauf wieder mit Cyankalium. Ueberschüssiges Cyankalium ist zu vermeiden, denn dasselbe zerstört das gebildete Chloreycan unter Braunfärbung, weshalb man auch durch Einleiten von Chlor in Cyankaliumlösung selbst bei guter Kühlung kein Chloreycan isoliren kann. Aus der wässrigen Lösung wird das Chloreycan durch Erhitzen im Wasserbad ausgetrieben und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium verdichtet, wobei z. B. aus 1—1½ L Flüssigkeit etwa 20 g Chloreycan gewonnen werden.

Wie schon Nef mittheilte, polymerisirt sich reines Chloreycan nicht, sondern erst bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff zu Cyanurchlorid.

25 g Chloreyan wurden mit 5 ccm bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigtem Aether unter guter Kühlung versetzt und eingeschmolzen. Nachdem sich die Masse auf Zimmertemperatur erwärmt hatte, trat starke Wärmeentwicklung auf, welche ca. 12 Stunden anhielt; alsdann war alles Chloreyan in Cyanurchlorid umgewandelt.

Im Anschluss an diese Versuche über normale Cyanverbindungen seien noch einige Beobachtungen über die polymeren Isocyanursäureäther der Phenylreihe erwähnt.

Wir liessen Phenylisocyanat mit Natriumphenolaten reagieren in der Absicht, auf diese Weise ein Additionsproduct beider zu erhalten. In der That wirkt sowohl Natriumphenolat als auch Natrium-p-bromphenolat in ätherischer Suspension bezw. Lösung auf Phenylisocyanat unter starker Wärmeentwicklung ein; aber in beiden Fällen entsteht dasselbe Reactionsproduct; die Natriumphenolate hatten nur als Contactsubstanzen gewirkt, und zwar in ähnlicher Weise wie Kaliumacetat¹⁾ Phenylisocyanat in das Cyanurat umgewandelt. Das gebildete Product war zufolge seines Schmelzpunkts 275° Isocyanursäuretriphenylester.

Von diesem trimolekularen Ester ist bekanntlich merkwürdiger Weise das Polymerisationsproduct, welches Hofmann²⁾ aus Phenylisocyanat und Triäthylphosphin erhielt, verschieden, und durch sein chemisches Verhalten als dimolekulares Phenylisocyanat charakterisirt. Da jedoch möglicherweise die Verschiedenheit der beiden Polymerisationsproducte des Phenylisocyanats auch auf Stickstoffisomerie nach Ladenburg³⁾ hätte zurückgeführt werden können, bestimmten wir die Molekulargewichte beider nach Raoult. Hiernach ist aber in der That die erste Substanz trimolekular, die zweite dimolekular.

Das dimolekulare Product wurde durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt und in dieser Lösung ebenso wie das Triphenylcyanurat untersucht.

Die Chloroformlösung des dimolekularen Phenylisocyanats ergab nach der Siedemethode das Molekulargewicht:

I. 229.9 II. 250.1; berechnet 238.

Das Molekulargewicht von Triphenylcyanurat ergab nach derselben Methode:

324.2, berechnet 357.

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 18, 765.

²⁾ Ann. d. Chem. 1, 57.

³⁾ Monatsber. der Berl. Academie 1892.

490. Emil Fischer und Lorenz Ach: Neue Synthese der Harnsäure und ihrer Methyl-derivate¹⁾.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 9. October; vorgelegt in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Nachdem schon Liebig und Wöhler²⁾ den vergeblichen Versuch unternommen hatten, die Harnsäure aus Uramil und Cyansäure aufzubauen, gelang es Schlieper und Baeyer³⁾ durch Anwendung von cyansaurem Kali, die um ein Molekül Wasser reichere Pseudoharnsäure zu bereiten.

Diese in Harnsäure umzuwandeln, ist ein so nahe liegender Gedanke, dass sich gewiss schon manche Chemiker experimentell damit beschäftigt haben.

Wenn der Erfolg bisher gefehlt hat, so liegt es an dem Umstande, dass die gewöhnlichen Mittel der Wasserentziehung hier versagen. Inzwischen ist die Harnsäure bekanntlich auf anderem Wege zuerst durch Horbaczewski⁴⁾ und später von Behrend und Roosen⁵⁾ synthetisch erhalten worden. Obschon das Problem dadurch den Hauptreiz verloren hat, so schien es uns doch für den systematischen Ausbau der Harnsäuregruppe, insbesondere für die Bereitung ihrer Methyl-derivate von Werth, eine Synthese aus der Pseudoharnsäure zu besitzen. Das für diesen Zweck geeignete wasserentziehende Mittel haben wir in der schmelzenden Oxalsäure gefunden.

Durch Anwendung des Verfahrens auf die kürzlich von Techow beschriebene Dimethylpseudoharnsäure⁶⁾, welche die beiden Methyl- im Alloxankern enthält, oder auch durch Erhitzen derselben mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink erhielten wir ferner eine neue Dimethylharnsäure, welche später als γ -Verbindung beschrieben ist. Durch weitere Methylierung entsteht daraus eine ebenfalls neue Trimethylharnsäure und schliesslich als Endproduct die schon bekannte Tetramethylverbindung.

Die neue Bildung der Harnsäure ist das Endglied einer Reihe von leicht verständlichen und glatt verlaufenden Reactionen, welche uns deshalb besonders geeignet erscheinen, didaktisch den synthetischen Aufbau dieser wichtigen Verbindung darzustellen. Derselbe vollzieht sich in folgenden Phasen. Harnstoff und Malonsäure geben Malonylharnstoff; dieser erzeugt mit salpetriger Säure die Isonitrosoverbindung (Violursäure), welche durch Reduction in Uramil verwandelt wird.

¹⁾ Vergl. vorläufige Mittheilung, Sitzungsberichte der Berliner Akademie 14. März 1895.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 24, 284. ³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 127, 3.

⁴⁾ Wiener Monatshefte 6, 356; 8, 584.

⁵⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 251, 248. ⁶⁾ Diese Berichte 27, 3082.

Letzteres liefert mit Kaliumcyanat die Pseudoharnsäure, welche endlich durch Wasserentziehung in Harnsäure übergeht.

Harnsäure.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Pseudoharnsäure ist es nöthig, einen grossen Ueberschuss von Oxalsäure anzuwenden. Man verfährt daher zur Bereitung der Harnsäure folgendermaassen.

In einem Kolben aus gut gekühltem Glas werden 300 g käufliche Oxalsäure am besten im Oelbad zum Schmelzen erhitzt und nun 3 g fein verriebene Pseudoharnsäure auf ein Mal in die Schmelze eingetragen. Man erhitzt nun möglichst rasch über freiem Feuer. Wenn das in der Schmelze befindliche Thermometer 145° zeigt, ist eine klare Lösung entstanden. Ist die Temperatur der Reaktionsmasse auf 185° gestiegen, so wird die Operation, die vom Eintragen der Pseudoharnsäure an gerechnet ungefähr 10 Minuten beansprucht, unterbrochen.

Der grösste Theil der Oxalsäure hat sich während des Erhitzens verflüchtigt. Zur Entfernung des Restes kocht man den wenig gefärbten Kolbeninhalt mit Alkohol aus, filtrirt auf der Pumpe und wäscht mit Aether nach. Man erhält so die Harnsäure nur schwach röthlich gefärbt und nahezu rein. Die Ausbeute beträgt 65 pCt. der Theorie.

Zur Entfärbung und völligen Reinigung wurde die Lösung in verdünnter Natronlauge mit einigen Tropfen einer Permanganatlösung versetzt, mit Thierkohle gekocht und das Filtrat in heisse, verdünnte Salzsäure eingegossen. Dabei fällt die Harnsäure als feines Krystallpulver aus. Für die Analyse wurde das Präparat bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_5H_4N_4O_3$.

Procente: C 35.71, H 2.38, N 33.33.

Gef. » » 35.68, » 2.34, » 33.10.

Das so erhaltene Product zeigt in allen Eigenschaften und Reactionen völlige Uebereinstimmung mit der natürlichen Harnsäure. Es ist selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich und fällt daraus beim Erkalten in mikroskopischen Tafelchen. Es reducirt Fehling'sche und Silberlösung und giebt die Murexidreaction. Das neutrale Natronsalz krystallisirt in feinen Nadelchen und ist in überschüssiger starker Natronlauge sehr schwer löslich. Aus der Lösung in Kalilauge wird durch Kohlensäure das saure Kalisalz zunächst als Gallerte gefällt, die rasch krystallinisch wird.

Um den Unterschied von der Pseudoharnsäure aufs Prägnanteste darzuthun, wurde die Verwandlung in Allantoin benutzt und die Oxydation im Wesentlichen nach der von Claus¹⁾ gegebenen Vorschrift ausgeführt.

¹⁾ Diese Berichte 7, 226.

1.5 g des Rohproductes wurden in 75 ccm 2 proc. Kalilauge gelöst, die Flüssigkeit auf 2–3° abgekühlt und dazu eine ebenfalls gekühlte Lösung von 0.825 g Kaliumpermanganat in 75 ccm Wasser auf einmal gegeben. Die nach wenigen Minuten entfärbte Lösung wurde vom Braunstein abfiltrirt, mit Essigsäure angesäuert und auf etwa 15 ccm eingeeengt. Im Verlauf mehrerer Stunden schied sich das Allantoin nahezu farblos ab. Die Ausbeute betrug 1.05 g, während die Theorie 1.4 g verlangt.

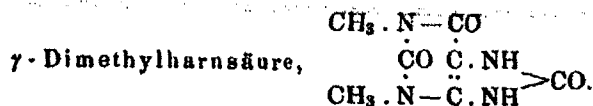
Zur Controlle wurde der Versuch auch mit natürlicher Harnsäure ausgeführt und dabei aus 1 g reinem Product 0.8 g Allantoin erhalten. Beide Präparate zeigten dieselbe Krystallform und Löslichkeit.

Die Analyse des Allantoins aus künstlicher Harnsäure ergab:

Analyse: Ber. für $C_4H_6N_4O_3$.

Procente: N 35.44.

Gef. » » 35.21.



Die Dimethylpseudoharnsäure wurde nach der Angabe von Techow¹⁾ aus Dimethyluramil dargestellt.

Man löst 20 g Dimethylpseudoharnsäure in 60 g geschmolzener käuflicher Oxalsäure, genau so wie es zuvor bei der Harnsäure beschrieben, und erhitzt die Lösung über freier Flamme möglichst rasch auf 170°.

Dabei verflüchtigt sich der grösste Theil der Oxalsäure. Giebt man nun zu der noch heissen, wenig gefärbten Schmelze vorsichtig 4 Theile Alkohol, so erstarrt die Masse rasch zu einem Krystallbrei

¹⁾ Diese Berichte 27, 3088. Um das Dimethyluramil bequemer aus dem Caffein zu gewinnen, haben wir folgenden abgekürzten Weg benutzt.

Die auf früher beschriebene Weise (E. Fischer, Ann. d. Chem. 215, 258) aus Caffein durch Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltene Dimethylalloxanlösung wird durch vorsichtigen Zusatz von schwefliger Säure vom Chlor befreit und dann mit festem Ammoniumcarbonat neutralisirt. Die neutrale Flüssigkeit wird in einen Ueberschuss einer conc. Lösung von Ammoniumsulfid (d. h. 33 proc. Ammoniak mit Schwefeldioxyd gesättigt und mit festem Ammoniumcarbonat neutralisirt) eingegossen und das Gemisch 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Der nach dem Erkalten entstandene Krystallbrei wird in möglichst wenig conc. Salzsäure (spec. Gew. 1.19) aufgelöst, die Lösung mehrere Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und dann von dem ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt. Die eventuell mit Wasser etwas verdünnte Flüssigkeit scheidet bei vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniumcarbonatlösung das Dimethyluramil als hübsche Nadelchen ab. Die Ausbeute ist etwas besser, als wenn die einzelnen Zwischenproducte isolirt werden.

von Dimethylharnsäure, während die Oxalsäure und ein später beschriebenes Nebenproduct in Lösung gehen. Die Masse wird auf der Pumpe filtrirt und mit Alkohol und Aether nachgewaschen.

Man erhält so 50—60 pCt. der angewandten Dimethylpseudoharnsäure an Dimethylharnsäure als völlig farbloses Präparat, das zur weiteren Reinigung aus 60—70 Theilen kochendem Wasser umkrystallisirt wird.

Aus Wasser krystallisirt dieselbe in schön ausgebildeten Nadeln oder Prismen, die noch 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Das Letztere entweicht bei 110°.

0.4667 g Substanz verloren 0.0387 g H₂O.

Analyse: Ber. für C₇H₈N₄O₃ + H₂O.

Procente: H₂O 8.41.

Gef. » » 8.29.

Die getrocknete Substanz hat die Zusammensetzung C₇H₈N₄O₃.

Analyse: Ber. Procente: C 42.85, H 4.08, N 28.57.

Gef. » » 42.72, » 4.40, » 28.54.

Die Verbindung schmilzt gegen 370° (uncorr.) unter Zersetzung.

Sie ist in heissem Wasser verhältnissmässig leicht löslich, recht schwer dagegen in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton. Nahezu unlöslich ist sie in Chloroform, während sie von Aether gar nicht mehr aufgenommen wird.

In Ammoniak ist sie leicht löslich; wenn die Lösung concentrirt ist, fällt beim Abkühlen das Ammoniaksalz in feinen glänzenden Nadelchen aus. Beim Wegkochen des Ammoniaks scheidet sich indessen die Dimethylharnsäure wieder aus. Von verdünnter Natronlauge und auch von Sodalösung wird sie leicht aufgenommen, auf Zusatz von concentrirter Natronlauge wird das Natronsalz als weisse gallertige Masse, welche aus äusserst feinen Nadeln besteht, ausgefällt.

Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat versetzt ein gallertiges Silbersalz, das in der Kälte allmählich sich unter Abscheidung von Silber zersetzt, rascher tritt dies beim Erwärmen ein. Sie zeigt die Amalinsäurereaction sehr stark.

Wie bereits oben bei der Darstellung der Dimethylharnsäure erwähnt ist, geht in den alkoholischen Auszug ein weiteres Reactionsproduct und scheidet sich daraus neben etwas Oxalsäure im Verlauf mehrerer Tage in derben Krystallen ab. Zur Entfernung der Oxalsäure wird die Krystallmasse mit Wasser ausgelaugt. Man erhält so 15—20 pCt. der angewandten Dimethylpseudoharnsäure an nahezu reinem Product. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper in Natronlauge gelöst, durch Salzsäure wieder abgeschieden und für die Analyse bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für C₁₂H₁₄N₄O₆.

Procente: C 46.45, H 4.52, N 18.06.

Gef. » » 46.58, 46.56, » 4.91, 4.81, » 18.28.

Die Substanz ist selbst in siedendem Wasser, Alkohol, Aether recht schwer löslich, leicht wird sie dagegen von Eisessig und Chloroform aufgenommen. Sie schmilzt bei 260° zu einer klaren Flüssigkeit und destillirt bei höherer Temperatur in kleiner Menge unzersetzt. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Hitze und zeigt die Amalinsäurereaction stark.

Die Substanz hat die gleiche Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften wie die von E. Fischer und L. Reese ¹⁾ durch trockene Destillation der Amalinsäure dargestellte Desoxyamalinsäure und ist zweifellos damit identisch.

Recht charakteristisch für diese Verbindung ist das Natronsalz: Es wird in hübsch ausgebildeten Nadeln oder Prismen erhalten, wenn man die heisse Lösung in verdünnter Natronlauge mit einem Ueberschuss von concentrirter Natronlauge versetzt und erkalten lässt. Nach einigen Stunden wird filtrirt und mit Alkohol nachgewaschen. Durch nochmaliges Lösen in wenig heissem Wasser und Füllen mit Alkohol wird es von der anhaftenden Natronlauge befreit. Im Vacuum getrocknet hat es die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_4O_6Na_2$.

Analyse: Ber. Procente: Na 12.99.

Gef. » » 12.93.

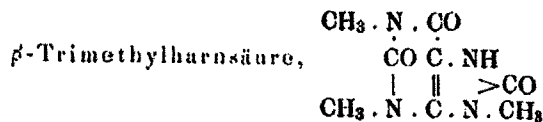
Ganz im Einklang mit der von obigen Autoren aufgestellten Constitutionsformel ist auch die leichte Verwandlung in Murexoin. Zu dem Zweck übergiesst man die Verbindung oder versetzt deren Lösung in Chloroform mit Brom und verdampft zur Trockne. Es hinterbleibt ein wenig gefärbtes Bromproduct, das mit wässrigem Ammoniak heftig reagirt und in ein rothes Pulver verwandelt wird. Letzteres löst sich in Wasser mit der charakteristischen tief purpurrothen Färbung.

Gewinnung der γ -Dimethylharnsäure mittels Essigsäureanhydrid und Chlorzink. 20 g Anhydrid wurden mit trockenem Chlorzink bis zur Sättigung gekocht, dann 10 g Dimethylpseudoharnsäure eingetragen, welche sich in der Wärme bald löst, und von Neuem Chlorzink bis zur Sättigung zugegeben. Nachdem die dunkle Flüssigkeit noch 20 Minuten am Rückflusskühler gekocht war, gab sie beim Eingiessen in das 10fache Volumen absoluten Alkohol einen krystallinischen Niederschlag, der nach dem völligen Erkalten abgesaugt und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle unkrystallisirt wurde. Das Product zeigte alle Merkmale der γ -Dimethylharnsäure, seine Menge betrug aber nur 25 pCt. der Pseudosäure, so dass dieses Verfahren als Darstellungsmethode nicht zu empfehlen ist.

Das Hauptproduct der Reaction bleibt in der alkoholischen Mutterlauge und wird daraus beim Verdampfen als krystallinische

¹⁾ Ann. d. Chem. 221, 310.

Masse gewonnen. Es krystallisirt aus Wasser in feinen, meist büschelartig vereinigten Nadeln und ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Es wurde nicht näher untersucht.



Durch Methylierung der vorher beschriebenen Dimethylharnsäure gelangt man zu einer neuen Trimethylverbindung und zwar erwies sich für diesen Zweck ebenso wie bei der Bereitung der isomeren Säure das Bleisalz als recht geeignet.

Löst man 10 g Dimethylharnsäure in 100 ccm Normal-Natronlauge, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, und setzt zu der heissen Flüssigkeit eine Lösung von 17.5 g Bleinitrat, so fällt das Bleisalz als weisser, feinkrystallinischer Niederschlag, der gut gewaschen und bei 120° scharf getrocknet wird. Das staubfein zerriebene Product wird mit der je gleichen Menge Jodmethyl und Aether im Rohr 12 Stunden auf 120° im Luftbad erhitzt. Den gelben Röhreninhalt kocht man mit viel Wasser (etwa 600 ccm Wasser) aus, fällt die geringen Mengen des gelösten Bleis mit Schwefelwasserstoff und engt das mit Ammoniak übersättigte Filtrat stark ein. Die concentrirte Lösung scheidet beim Erkalten das Methylproduct in feinen weissen Nadelchen ab, die durch Krystallisation aus ungefähr 30 Theilen Wasser völlig gereinigt werden. Man erhält so 7 g der Trimethylharnsäure, welcher aber noch kleine Mengen der ursprünglichen Dimethylharnsäure beigemischt sein können. Zur Analyse wurde sie mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 110° getrocknet, wobei sie aber sehr wenig an Gewicht verlor.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$.

Procento: C 45.72, H 4.76, N 26.66.

Gef. » » 45.54, » 4.95, » 27.02.

Sie schmilzt nicht ganz constant gegen 315—320° (uncorr.) unter langsamer Zersetzung und Gasentwicklung und destillirt bei höherer Temperatur in kleiner Menge. Die Trimethylharnsäure ist in ungefähr 30 Theilen kochendem Wasser löslich, recht schwer dagegen in kaltem Wasser und siedendem Alkohol. Von Chloroform wird sie nur wenig aufgenommen; ganz unlöslich ist sie in Aether.

In Ammoniak ist sie viel leichter löslich als in Wasser. Von verdünnter Natronlauge wird sie ebenfalls sehr leicht aufgenommen. Aus dieser Lösung wird aber durch einen geringen Ueberschuss von Natronlauge das Natronsalz in feinen weissen Nadelchen ausgefällt, die noch Krystallwasser enthalten. Das letztere scheint schon theilweise im Vacuum zu entweichen, vollständig geht es bei 130° weg. Ein während mehrerer Stunden im Vacuum getrocknetes Präparat

verlor bei 130° noch 12.33 pCt. an Gewicht, während die Theorie für 2 Moleküle Wasser 13.4 und für 1 Molekül 7.2 pCt. verlangt. Das getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $C_2N_4O_3H_9Na$.

Analyse: Ber. Procente: Na 9.91,

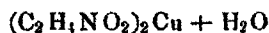
Gef. » » 9.89.

Die Trimethylharnsäure giebt mit Chlorwasser die Murexid-reaction stark und reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Kochen. Sie unterscheidet sich durch letztere Reaction von der isomeren Säure¹⁾, welche von nun die α -Verbindung heissen soll.

Von Chlorphosphor wird die β -Trimethylharnsäure viel schwerer angegriffen als die Dimethylverbindung. Sie geht erst bei 2stündigem Erhitzen auf 165—170° mit 2 Theilen Phosphorpentachlorid und 4 Theilen Phosphoroxychlorid in Lösung und wird dabei in ein leicht lösliches Product verwandelt, das schwer zu reinigen ist.

Structur der β -Trimethylharnsäure. Die in der obigen Formel angenommene Vertheilung der 3 Methyl- folgt einerseits aus der Structur der β -Dimethylharnsäure und andererseits aus der Spaltung in Kohlensäure, Methylamin und Glycocoll, welche durch folgenden Versuch festgestellt wurde.

2 g Trimethylharnsäure wurden mit 40 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 im geschlossenen Rohr 4 Stunden auf 150° erhitzt, und die klare Flüssigkeit, welche viel Kohlensäure enthielt, verdampft. Dabei krystallisirte eine sehr kleine Menge von Chlorammonium aus, welche wahrscheinlich von etwas beigemengter Dimethylharnsäure herrührte. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit Bleihydroxyd so lange gekocht, bis alles Methylamin, welches in grosser Menge vorhanden war, verschwunden und zugleich alles Chlor als basisches Bleichlorid gefällt war. Die Mutterlauge hinterliess nach dem Ausfällen des Bleis mit Schwefelwasserstoff beim Verdampfen das Glycocoll als fast farblose Krystallmasse. Dasselbe wurde durch Kochen der wässrigen Lösung mit gefälltem Kupferoxyd ins Kupfersalz verwandelt. Von letzterem wurden 0.7 g reines, aus Wasser krystallisiertes Material erhalten, während theoretisch 1.1 g entstehen könnten. Die Analyse entsprach der Formel



Ber. Procente: H_2O 7.86, Cu 27.51.

Gef. » » 7.69, » 27.42.

Verwandlung der β -Trimethylharnsäure in Tetramethylharnsäure. Das bei der α -Verbindung für die Methylierung benutzte Silbersalz ist hier nicht brauchbar. Statt seiner diente das Bleisalz. Dasselbe fällt als weisser krystallinischer Niederschlag, wenn man 1.3 g Trimethylharnsäure in 9.25 ccm ($1\frac{1}{2}$ Mol.) Normal-

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 17, 1782.

natronlauge löst und mit einer heissen Lösung von 1.36 g Bleinitrat versetzt.

Nach scharfem Trocknen betrug seine Menge 1.65 g. Dasselbe wurde mit der je gleichen Menge Jodmethyl und Aether 10 Stunden im Luftbad auf 100—110° erhitzt. Durch Auskochen der Reaktionsmasse mit Wasser, Verdampfen der wässrigen Lösung und Krystallisation des Rückstandes aus Alkohol liess sich die Tetramethylharnsäure in sehr guter Ausbeute erhalten. Dieselbe wurde durch ihre Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aether, durch die Unlöslichkeit in Alkali und durch ihren Schmelzpunkt mit der schon bekannten Verbindung identificirt.

491. Emil Fischer: Verwandlung des Theobromins in methylierte Harnsäuren.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

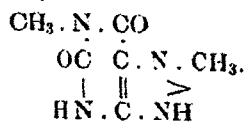
Nachdem die Ueberführung der γ -Dimethylharnsäure in Chlortheophyllin durch Phosphorpentachlorid, welche die Synthese des Caffeins ermöglicht hat und demnächst ausführlich beschrieben werden soll, aufgefunden war, lag es nahe, den umgekehrten Uebergang von den Halogenxanthinen zu der Harnsäure und ihren Homologen zu suchen. Das ist mir zunächst bei dem Bromtheobromin gelungen; wird dasselbe längere Zeit mit verdünnter Kalilauge erhitzt, so entsteht in reichlicher Menge die bisher unbekannte δ -Dimethylharnsäure.

Etwas anders verläuft die Wirkung des wässrigen Alkalis beim Chlorcaffein; es verliert zwar das Halogen auch recht schnell, giebt aber neben anderen leicht löslichen Producten das schon bekannte, noch der Xanthinreihe angehörige Hydroxycaffein.

Ungleich beständiger ist das Bromxanthin, denn es wird von überschüssiger Kalilauge selbst bei 120° sehr langsam angegriffen und scheint dadurch nicht in Harnsäure verwandelt zu werden.

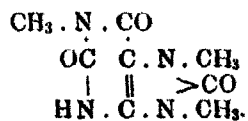
Diese Beobachtungen sind ein neuer Beweis für die schon früher gemachte Erfahrung, dass der Verlauf mancher Reactionen bei den Xanthinen durch die Zahl der Methylgruppen ausserordentlich stark beeinflusst wird.

Die oben erwähnte δ -Dimethylharnsäure ist nach ihren Beziehungen zum Theobromin folgendermaassen zu formuliren

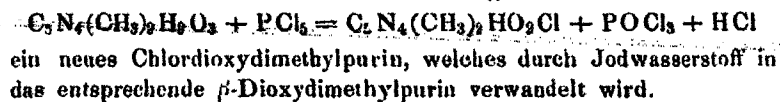


Bei weiterer Methylierung liefert sie die von mir früher beschriebene Trimethylharnsäure und schliesslich die Tetramethylharnsäure¹⁾.

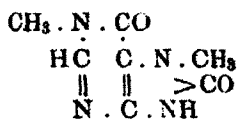
Für die Trimethylharnsäure, von welcher schon bekannt ist, dass sie zwei Methyl in dem fünfgliedrigen Ringe enthält, folgt aus der neuen Bildung die Formel



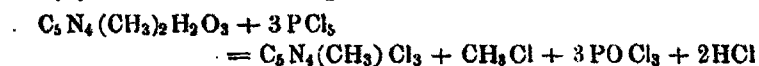
Meine Hoffnung, dass die δ -Dimethylharnsäure durch Chlorphosphor in das Chlortheobromin zurückgeführt werden könne, hat sich nicht erfüllt. An Stelle des letzteren bilden sich Chlorderivate des Purins²⁾, und zwar je nach der Temperatur verschiedene Producte. Bei 130—140° entsteht, nach der Gleichung



Letzteres hat wahrscheinlich die Structur



Steigert man aber die Temperatur auf 170° und vermehrt die Menge des Pentachlorids auf mindestens 3 Moleküle, so resultirt als Hauptproduct eine Verbindung $\text{C}_5\text{N}_4\text{H}_3\text{Cl}_3$, welche nach der Gleichung



entsteht. Dieselbe ist isomer mit dem bekannten Trichlormethylpurin³⁾ und soll als β -Verbindung davon unterschieden werden. Bequemer wird sie direct aus dem Theobromin ebenfalls durch Chlorphosphor gewonnen und endlich bildet sie sich auch, allerdings in viel geringerer Menge, bei der gleichen Behandlung des Caffeins. In letzterem Falle entsteht, wie aus meinen älteren Versuchen bekannt ist, zuerst Chlorcaffein, welches dann bei fortgesetzter Wirkung des Chlorphosphors 2 Methyl verliert und Trichlormethylpurin liefert.

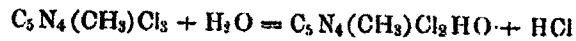
Dieselbe Abspaltung von Methyl aus dem Alloxankern durch Phosphorpentachlorid wurde auch noch bei der Trimethylharnsäure beobachtet, welche bereits bei 140° in das schon bekannte Dichlordinoxydimethylpurin übergeht.

¹⁾ Diese Berichte 17, 1782.

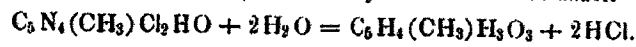
²⁾ Diese Berichte 17, 328.

³⁾ Diese Berichte 17, 331.

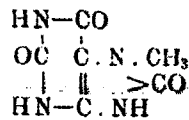
Das β -Trichlormethylpurin verliert schon beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren ein Atom Chlor und giebt β -Dichloroxymethylpurin.



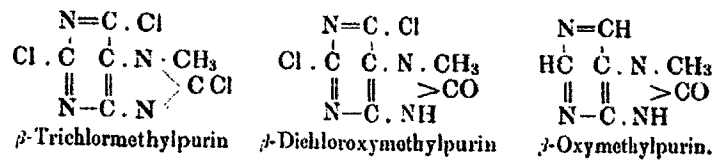
Dieses geht durch Methylierung in das bekannte Dichloroxydimethylpurin über, ferner wird es durch Jodwasserstoff zum β -Oxymethylpurin reducirt und endlich durch längeres Erhitzen mit Salzsäure auf 130° in die ebenfalls neue γ -Monomethylharnsäure verwandelt



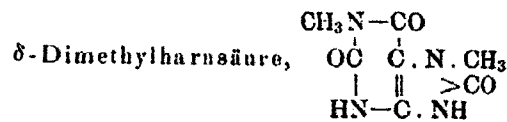
Da letztere durch oxydirende Mittel in Alloxan und Monomethylharnstoff gespalten wird und ferner bei der Zerlegung durch Salzsäure Sarkosin liefert, so entspricht ihre Structur dem Schema



Daraus folgen für die anderen oben erwähnten Verbindungen die Formeln:



Die lange vergeblich gesuchte Verknüpfung der Xanthingruppe mit der Harnsäure ist nunmehr bei den Dimethylderivaten durch zwei einander entgegengesetzte Reactionen möglich geworden. Leider fehlen die entsprechenden Uebergänge noch für die Stammsubstanzen. Ich werde mich aber weiter bemühen, dieselben zu finden; denn die Verwandlung des Xanthins in Harnsäure scheint mir interessant, weil manche Physiologen einen solchen Vorgang im Thierkörper annehmen und die umgekehrte Reaction ist nicht minder wichtig, weil sie die Grundlage einer technischen Gewinnung der Xanthinbasen werden könnte.



Um dieselbe darzustellen, werden 50 g Bromtheobromin mit 580 ccm Normal-Kalilauge (3 Mol. KOH) 8 Stunden im Wasserbade erhitzt. Dabei ist es vorthellhaft, den freien Zutritt der Luft möglichst zu erschweren, da die Harnsäure und ihre Derivate bekanntlich in alkalischer Lösung leicht oxydirt werden. Die etwas gelb gefärbte Flüssigkeit wird noch heiss mit Salzsäure übersättigt, wobei etwas

Kohlensäure entweicht, und die Dimethylharnsäure sofort als fast farbloses krystallinisches Pulver ausfällt. Ihre Menge beträgt etwa 55 pCt. des angewandten Bromkörpers, während nach der Theorie 76 pCt. entstehen müssten. Das Rohproduct enthält noch eine bromhaltige Substanz, welche trotz ihrer verhältnissmässig geringen Menge durch Krystallisation oder durch längere Behandlung mit Alkali nicht entfernt werden konnte. Sicher gelingt dagegen ihre Beseitigung durch Reduction mit Jodwasserstoff. Zu dem Zwecke löst man das Rohproduct in der vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.96 durch Erwärmen auf dem Wasserbade und fügt dann unter häufigem Umschütteln so lange gepulvertes Jodphosphonium zu, bis die anfänglich durch den Reducionsvorgang tiefbraun gefärbte Flüssigkeit nur mehr eine schwach gelbe Farbe besitzt. Versetzt man jetzt die klare heisse Lösung mit dem gleichen Volumen heissem Wasser, so scheidet sich die Dimethylharnsäure sofort als schwach gelb gefärbtes Krystallpulver ab. Man lässt erkalten, filtrirt und wäscht mit Wasser, Alkohol und Aether. Dieses Präparat muss jetzt nochmals zur völligen Entfernung von Basen der Xanthinreihe mit der doppelten Menge 20procentiger Salzsäure ausgekocht werden, wobei auch die gelbe Farbe verschwindet. Das abfiltrirte, mit Wasser gewaschene und getrocknete Product ist dann so gut wie rein. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. der Theorie vom Bromtheobromin an gerechnet.

Zur Analyse wurde die Verbindung nochmals in Natronlauge gelöst, mit Salzsäure heiss gefällt und über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_4O_3$.

Procente: C 42.85, H 4.08, N 28.57.

Gef. » » 42.60, » 4.23, » 28.35.

Bei hoher Temperatur zersetzt sich die Säure grösstentheils unter Entwicklung von stechend riechenden Dämpfen und liefert dabei in kleiner Menge ein farbloses Sublimat. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, von kochendem Wasser verlangt sie 250—300 Theile und scheidet sich daraus beim Erkalten in sehr kleinen farblosen vierseitigen Plättchen ab. Von siedendem Alkohol genügen noch nicht 2000 Th. zur Lösung. In Ammoniak ist sie leicht löslich, aber beim längeren Kochen der Lösung wird das Ammoniumsalz zerlegt und die Säure wieder ausgeschieden. Das Natrium- und Kaliumsalz sind auch in kaltem Wasser leicht löslich, werden aber durch sehr starke Alkalien daraus gefällt, das erstere in mikroskopischen ziemlich derben Prismen, das zweite, welches leichter löslich ist, in äusserst feinen Nadeln. Die ammoniakalische Lösung der Säure scheidet auf Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz als farblosen amorphen Niederschlag ab; dasselbe löst sich in viel warmem verdünnten Ammoniak, wird aber beim Wegkochen des Ammoniaks als schwach graues körniges Pulver wieder gefällt. Beim Verdampfen

mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade giebt die δ -Dimethylharnsäure recht stark die Murexidreaction.

Verwandlung der δ -Dimethylharnsäure in Trimethylharnsäure.

Um das für die Methylierung am meisten geeignete Bleisalz zu gewinnen, werden 10 g der δ -Dimethylharnsäure in 102 ccm Normal-Kalilauge (2 Mol.) und der gleichen Menge Wasser gelöst und in der Siedehitze mit einer Lösung von 17.5 g Bleinitrat gefällt. Der nach dem Erkalten filtrirte, mit Wasser, Alkohol und Aether sorgfältig gewaschene und bei 130° scharf getrocknete Niederschlag wird mit der gleichen Menge Jodmethyl und der doppelten Menge trockenem Aether im geschlossenen Rohr 15 Stunden lang, am besten im Oelbad auf $165-170^{\circ}$ erhitzt. Die Methylierung verläuft ohne Entwicklung von Gasen. Der gelbe Röhreninhalt wird zunächst durch Verdunsten von Aether und Jodmethyl befreit und dann mit der 60fachen Gewichtsmenge Wasser etwa $\frac{1}{2}$ Stunde ausgekocht. Aus dem Filtrat entfernt man in der Hitze das Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt abermals, übersättigt mit Ammoniak und verdampft die Lösung auf ein kleines Volumen. Dabei scheidet sich die Trimethylharnsäure als farbloses krystallinisches Pulver ab. Ihre Menge betrug 60 pCt. der angewandten Dimethylsäure. In der Mutterlauge befindet sich neben Jodammonium in geringer Menge ein Product, welches in warmem Wasser sehr leicht löslich ist und daraus in ziemlich derben Krystallen in der Kälte herauskommt.

Die Trimethylharnsäure wurde für die Analyse aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 110° getrocknet, wobei sie kaum an Gewicht abnimmt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_4O_3$.

Procente: C 45.72, H 4.76, N 26.67.

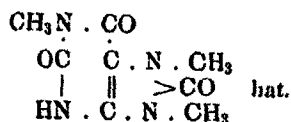
Gef. » » 45.47, » 4.78, » 26.52.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadelchen, welche unter dem Mikroskop als feine Prismen erscheinen, und ist dadurch leicht von der δ -Dimethylharnsäure zu unterscheiden. Sie löst sich in ungefähr 130 Theilen siedendem Wasser. In Alkohol ist sie äusserst schwer löslich, dagegen wird sie von rauchender Salzsäure verhältnissmässig leicht aufgenommen. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich, werden aber daraus durch starke Alkalien gefällt. In Ammoniak ist die Säure auch ziemlich leicht löslich, wird aber daraus beim Verdampfen gefällt, weil das Ammoniumsalz in der Wärme nicht beständig ist. Um das schön krystallisirende Silbersalz zu bereiten, löst man 1 Theil der Säure in 50 Theilen Wasser, unter Zusatz von möglichst wenig Ammoniak und fügt in der Wärme eine Lösung von 1 Theil Silbernitrat hinzu. Sofort scheidet sich ein

weisser Niederschlag ab, der sich alsbald in feine farblose Nadeln verwandelt. Das Salz färbt sich am Licht in feuchtem Zustand dunkel. Wird es dagegen gleich filtrirt und mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, so hält es sich in trockenem Zustand recht gut. Beim Erhitzen auf 105° verliert es anscheinend 2 Moleküle Wasser. Als 1 Theil des trockenen Salzes mit 0,6 Theilen Jodmethyl und 4 Theilen trockenem Aether 15 Stunden auf 100° erhitzt wurde, entstand eine reichliche Menge von Tetramethylharnsäure, welche durch den Schmelzpunkt $218-219^{\circ}$, die Löslichkeit in Wasser und Chloroform, die Fällbarkeit durch Alkalien u. s. w. mit der bekannten Verbindung identificirt wurde.

In allen diesen Eigenschaften zeigt die vorliegende Verbindung völlige Uebereinstimmung mit der früher beschriebenen Trimethylharnsäure, wovon ich mich durch directen Vergleich überzeugt habe. Das gilt auch für das Verhalten in der Hitze. Die frühere Angabe, dass die Säure bei 345° schmelze, ist insofern richtig, als bei dieser Temperatur die Schmelzung beginnt und auch vollständig wird, wenn man längere Zeit darauf erhält. Da aber zugleich eine Zersetzung eintritt, so besitzt die Säure in Wirklichkeit keinen constanten Schmelzpunkt. Beim raschen Erhitzen fängt sie erst gegen 350° an zu erweichen und schmilzt vollständig zwischen $370-380^{\circ}$ unter Gasentwicklung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Trotz dieser partiellen Zersetzung lässt sie sich im Reagensglas beim raschen Erhitzen einer kleinen Quantität über freiem Feuer grösstentheils, wie früher schon angegeben, destilliren.

Wie schon oben erwähnt ist, führt die Identität der aus β - wie aus δ -Dimethylharnsäure entstehenden Trimethylverbindung zu dem Schluss, dass letztere die Formel:



Selbstverständlich gilt diese aber nur unter der übrigens recht wahrscheinlichen Voraussetzung, dass bei den Reactionen, welche vom Theobromin bis zur Trimethylharnsäure hinführen, keine Wanderung der Methylene von einem Stickstoff zum andern stattfindet.

Verhalten des Chlorcaffeins und Bromxanthins gegen Alkali.

Während das Chlorcaffein beim Erwärmen mit alkoholischem Kali gerade so wie die Bromverbindung leicht und in ziemlich glatter Weise Aethoxycaffein liefert, verläuft die Wirkung des wässrigen Alkalis viel complicirter. Der Hauptmenge nach entstehen dabei leicht lösliche Producte, welche nicht mehr der Caffeinreihe ange-

hören; ist das Alkali concentrirt, so scheint sich gar kein Hydroxyc Coffein zu bilden, wenigstens wurde dasselbe bei einem älteren Versuche mit Bromcaffein vergeblich gesucht ¹⁾. Bei Anwendung von verdünnter Base entsteht dasselbe, allerdings aber auch nur in untergeordneter Quantität.

Als 5 g Chlorcaffein mit 44 cem Normal-Kalilauge auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln erwärmt wurden, trat nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde klare Lösung ein. Nach 4stündigem Erwärmen roch dieselbe stark nach Methylamin. Sie wurde nun mit Salzsäure angesäuert und auf 0° abgekühlt, wobei das Hydroxyc Coffein langsam krystallisirte. Von diesem wurden bei 2 gleichen Versuchen 18 und 14 pCt. des Chlorcaffeins erhalten.

Ungleich beständiger ist das Bromxanthin. Beim 48stündigen Erwärmen mit der für 3 Mol. berechneten Menge Normalkalilauge blieb dasselbe fast ganz unverändert, denn die Lösung enthielt nur Spuren von Bromkalium und schied beim Ansäuern grosse Mengen der ursprünglichen Substanz wieder ab. Nach 6stündigem Erhitzen mit 4 Mol. Normalkalilauge auf 135—140° war zwar etwas mehr Halogen abgespalten, aber der grösste Theil des Bromxanthins befand sich auch jetzt noch unverändert in der alkalischen Lösung. Harnsäure war bei beiden Versuchen in nachweisbarer Menge nicht entstanden.

Chlordioxydimethylpurin.

Zur Bereitung desselben werden $1\frac{1}{2}$ Theile sehr fein gepulverte δ -Dimethylharnsäure mit 2 Theilen Phosphorpentachlorid und 4 Theilen Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr im Oelbade $\frac{1}{2}$ Stunden auf 140—145° erhitzt, wobei es vorthellhaft ist, den Rohrinhalt mehrmals umzuschütteln. Trotzdem während der ganzen Operation keine klare Lösung erfolgt, findet doch die Verwandlung der Dimethylharnsäure vollständig statt. Nach dem Erkalten wird die schwach braun gefärbte Flüssigkeit von den reichlich ausgeschiedenen Krystallen abgesaugt und mit Aether vollends gewaschen. Die Ausbeute an Rohproduct beträgt ebenso viel wie die angewandte Dimethylharnsäure. Dasselbe wird nach dem Trocknen über Schwefelsäure in etwa 15 Theilen heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheidet es sich in kleinen farblosen, meist sternförmig verwachsenen Nadeln ab, deren Menge ungefähr 60 pCt. des Rohmaterials beträgt.

Für die Analyse wurde das Product mit Alkohol und Aether gewaschen und bei 115° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_4O_2Cl$.

Procente: C 39.16, H 3.26, N 26.1, Cl 16.54.

Gef. » » 39.42, » 3.55, » 25.95, » 16.30.

¹⁾ E. Fischer, Ann. d. Chem. 215, 266.

Beim Erhitzen im Capillarrohr zersetzt sich die Substanz gegen 280° (corr. 290°) unter Braunfärbung und lebhafter Gasentwicklung.

β -Dioxydimethylpurin.

Die vorhergehende Chlorverbindung wird mit der 6fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.96 unter Zusatz von gepulvertem Jodphosphonium auf dem Wasserbade erwärmt und gleichzeitig stark umgeschüttelt. Hierbei entsteht zunächst ein rothbraunes Product, welches allmählich in Lösung geht. Wenn das geschehen und das freigewordene Jod wieder völlig reducirt ist, verdampft man den Jodwasserstoff, löst das zurückbleibende Jodhydrat in wenig Wasser und übersättigt mit Ammoniak. Dabei färbt sich die Flüssigkeit blau und scheidet beim Erkalten die Base in feinen Nadeln ab, welche filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Die Ausbeute betrug 50 pCt. des Chlorkörpers. Das Rohproduct wird in 30 Theilen heissem Wasser gelöst, mit wenig Thierkohle aufgeköcht und das Filtrat langsam abgekühlt. Dabei scheidet sich das reine β -Dioxydimethylpurin in farblosen langen Nadeln ab, welche für die Analyse bei 110° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_4O_2$.

Procente: C 46.67, H 4.44, N 31.11.

Gef. » » 46.37, » 4.59, » 30.96.

Die Verbindung schmilzt beim raschen Erhitzen zwischen 360 und 370° unter totaler Zersetzung. Aus heisser wässriger oder alkoholischer Lösung scheidet sie sich bei raschem Abkühlen als gallertige Masse ab, während beim langsamen Erkalten die oben erwähnten Nadeln erscheinen. Sie löst sich leicht in Alkalien, ihre wässrige Lösung giebt mit ammoniakalischer Silberlösung ein amorphes Silbersalz, das sich in überschüssigem Ammoniak löst und beim Wegkochen des Ammoniaks wieder ausfällt. Die Base löst sich ferner leicht in verdünnten Mineralsäuren. Von ihren Salzen ist das Aurochlorat am schönsten. Dasselbe fällt aus der nicht zu verdünnten salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Goldchlorid, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist, in feinen gelben Nadeln aus. Dasselben lösen sich ziemlich leicht in heissem Wasser und beim Erkalten scheiden sich dann feine Blättchen ab, welche unter dem Mikroskop als rechteckige Tafeln erscheinen. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet hat das Salz die Zusammensetzung:

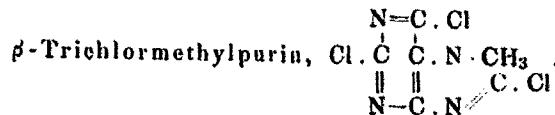
Analyse: Ber. für $C_7H_8N_4O_2, HAuCl_4$.

Procente: Au 37.74.

Gef. » » 38.0.

Das Chloroplatinat ist ebenfalls in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und bildet feine gelbe Nadeln. Eine angesäuerte Lösung von Jodwismuth-Jodkalium giebt mit der salzsauren Lösung der Base alsbald einen rothen Niederschlag.

Zum Unterschied von den Xanthinbasen giebt das β -Dioxydimethylpurin gerade so wie die isomere α -Verbindung bei der Behandlung mit Chlorwasser kein Alloxanderivat und zeigt in Folge dessen auch nicht die Murexidreaction.



Die Verbindung entsteht, wie oben schon erwähnt wurde, als Endproduct durch die Wirkung des Chlorphosphors sowohl aus der δ -Dimethylharnsäure, wie aus dem Theobromin oder Caffein. Obschon der mittlere Weg für die praktische Darstellung der Substanz vorzuziehen ist, so will ich doch die erste Bildungsweise zunächst schildern, weil sie nicht allein früher aufgefunden wurde, sondern auch in den einzelnen Phasen besser verfolgt werden konnte. Beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 170° lässt sich die δ -Dimethylharnsäure zwar direct in das Trichlorproduct verwandeln, aber die Ausbeute wird besser und das Präparat reiner, wenn man zuerst das Chlordioxydimethylpurin bereitet und das mit Aether gewaschene und getrocknete Rohproduct mit der 4fachen Menge Phosphoroxychlorid und der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 170° erhitzt. Die Substanz bläht sich zunächst stark auf und geht allmählich in Lösung, welche auch nach Beendigung der Operation nur schwach gelb gefärbt ist. Da durch die Reaction Methyl abgespalten wird, so ist in dem Rohr ziemlich starker Druck. Beim langsamen Erkalten der Flüssigkeit fällt das Trichlormethylpurin in grossen farblosen Krystallen aus, welche auf Glaswolle filtrirt, mit Aether und dann mit kaltem verdünntem Ammoniak gewaschen werden. Die Ausbeute an diesem Product betrug 60 pCt. der angewandten δ -Dimethylharnsäure. Dasselbe wurde aus heissem Alkohol unkrystallisirt und für die Analyse bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_3\text{Cl}_3$.

Procente: C 30.31, H 1.26, N 23.58, Cl 44.85.

Gef. » » 30.45, » 1.48, » 23.45, » 45.20.

Das β -Trichlormethylpurin ist in heissem Alkohol und Benzol leicht, in heissem Wasser dagegen sehr schwer löslich, von Aether wird es verhältnissmässig leicht aufgenommen, besonders gut löst es sich in Aceton und warmem Chloroform. Es krystallisirt fast immer in feinen farblosen Nadeln, welche bei $155\text{--}157^\circ$ (corr. $159\text{--}161^\circ$), mithin 18° niedriger als die isomere Verbindung, schmelzen, und in kleiner Menge rasch weiter erhitzt grösstenteils unzersetzt destilliren. In Ammoniak und kalten Alkalien ist es nicht löslich, von heissen verdünnten Alkalien wird es dagegen ziemlich rasch gelöst und in

eine Säure verwandelt. Ebenso verändert es sich beim längeren Kochen mit starker Salzsäure. Von rauchender Jodwasserstoffsäure wird es endlich beim Erwärmen gelöst und reducirt.

Darstellung des β -Trichlormethylpurins aus Theobromin. 1 Th. käufliches Theobromin wird mit 5 Th. Phosphor-pentachlorid und $7\frac{1}{2}$ Th. Phosphoroxychlorid gemischt und im verschlossenen Gefäss 3 Stunden auf $150-155^{\circ}$ erhitzt. Dabei ist es nöthig, die Masse öfters umzuschütteln oder umzurühren. Anfangs entsteht ein dicker Brei, der bei längerem Erhitzen klar in Lösung geht. Hat man für gute Mischung gesorgt, so ist die Lösung hellgelb. Beim Abkühlen erfolgt sofort die Krystallisation des Trichlormethylpurins. Das Gefäss muss mit Vorsicht geöffnet werden, da viel Salzsäure dabei entweicht. Nach völligem Erkalten wird das Trichlormethylpurin abfiltrirt und ebenso gereinigt, wie zuvor beschrieben. Demselben haftet hier hartnäckig eine schwach gelbe Farbe an, welche durch Umkrystallisiren nicht zu entfernen ist, aber weder auf die procentische Zusammensetzung, noch auf den Schmelzpunkt Einfluss hat. Der letztere wurde bei $155-157^{\circ}$ (corr. $159-161^{\circ}$) gefunden und die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_6N_4H_2Cl_3$.

Procente: C 30.31, H 1.26, N 23.58, Cl 44.85.

Gef. » » 30.21, » 1.50, » 23.3, » 44.7.

Die Ausbeute an umkrystallisirtem Product betrug 60 pCt. des angewandten Theobromins. Das Verfahren ist mithin nicht allein viel bequemer sondern auch ergiebiger, als die Darstellung aus δ -Dimethylharnsäure.

Entstehung des β -Trichlormethylpurins aus Caffein. Die Reaction, welche die Ablösung von 2 Methyl voraussetzt, erfordert höhere Temperatur als beim Theobromin. Deshalb wurde 1 Th. trocknes Caffein mit 5 Th. Phosphor-pentachlorid und 8 Th. Phosphoroxychlorid 3 Stunden lang auf $175-180^{\circ}$ erhitzt, und die Mischung öfters bewegt. In der Hitze entstand allmählich eine nahezu farblose klare Lösung, welche beim Erkalten das Trichlormethylpurin abschied. Aus Alkohol umkrystallisirt war das Product ganz farblos. Der Schmelzpunkt wurde bei $155-157^{\circ}$ gefunden und die Zusammensetzung durch eine Chlorbestimmung controllirt.

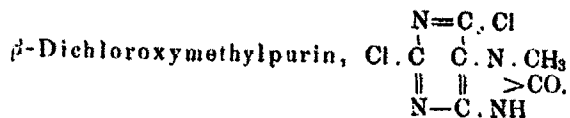
Analyse: Ber. für $C_6N_4H_2Cl_3$.

Procente: Cl 44.85.

Gef. » » 45.19.

Die Ausbeute betrug nur 16 pCt. des angewandten Caffeins, so dass das Verfahren trotz des billigen Rohmaterials für die Darstellung des Trichlormethylpurins nicht zu empfehlen ist. Das Hauptproduct der Reaction ist eine andere Substanz, welche im Phosphoroxychlorid

gelöst bleibt. Sie besitzt keine schönen Eigenschaften und wurde deshalb nicht weiter untersucht.



Wird das β -Trichlormethylpurin mit der 40fachen Menge 20procentiger Salzsäure 10–15 Minuten gekocht, so geht es anfangs klar in Lösung und nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des Dichloroxymethylpurins, welches nach dem Erkalten filtrirt wird. Die Ausbeute beträgt etwa 90 pCt. der Theorie und das Product ist schon sehr rein. Will man dasselbe vollständig farblos erhalten, so wird es in stark verdünnter Natronlauge gelöst, mit Thierkohle gekocht, durch Schwefelsäure ausgefällt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Für die Analyse war es bei 105° getrocknet.

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

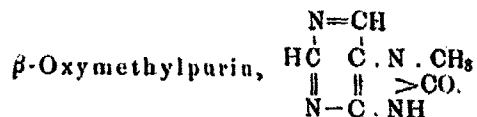
Procente: C 32.9, H 1.83, N 25.57, Cl 32.41.

Gef. » » 33.21, » 2.02, » 25.34, » 32.54.

Die Verbindung bildet feine farblose Nadeln, welche beim raschen Erhitzen nicht ganz constant gegen 268° (corr. 278°) unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Sie löst sich leicht in heissem Aceton, etwas schwerer in heissem Alkohol und Essigäther und schon recht schwer in Chloroform. Im Allgemeinen ist ihre Löslichkeit geringer als diejenige des Trichlormethylpurins. Von letzterem unterscheidet sie sich scharf durch ihre saueren Eigenschaften, denn sie löst sich leicht in kalten Alkalien und Ammoniak. Versetzt man die stark ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat, so scheidet sich entweder sofort oder beim Wegkochen des Ammoniaks das Silbersalz in feinen Nadeln ab.

Methylierung des β -Dichloroxymonomethylpurins. Dieselbe lässt sich sowohl mit dem Silber- wie mit dem Bleisalz ausführen und führt in beiden Fällen zu dem bekannten Dichloroxydimethylpurin. Der Versuch mit dem Bleisalz, welcher bezüglich der Ausbeute die besseren Resultate gab, wurde genau so ausgeführt, wie die Methylierung des α -Dichloroxymethylpurins¹⁾. Die Ausbeute an Dimethylproduct betrug 40 pCt. Das durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigte Präparat zeigte den früher angegebenen Schmelzpunkt 183°. Zur weiteren Identificirung wurde es noch durch Erwärmen mit alkoholischem Natron in das Diäthoxyoxydimethylpurin verwandelt, dessen Schmelzpunkt in Uebereinstimmung mit den früheren Beobachtungen bei 126° gefunden wurde.

¹⁾ Diese Berichte 17, 333.



Erwärmt man das β -Dichloroxymethylpurin mit der 10 fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.96 unter Zusatz von Jodphosphonium auf dem Wasserbade, so vollzieht sich die Bildung der chlorfreien Base im Laufe von 10—15 Minuten und das Ende der Reduction ist an der völligen Entfärbung der Lösung leicht zu erkennen. Beim Verdampfen der saueren Lösung bleibt das Jodhydrat des Purins krystallinisch zurück. Dasselbe wird in wenig Wasser gelöst, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, wobei die Flüssigkeit sich röthlich färbt und die Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniaks auf dem Wasserbade verdampft. Beim Erkalten scheidet sich dann die Base in feinen, meist zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln ab, für deren völlige Reinigung einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol genügt. Die Ausbeute an reiner Base betrug 50 pCt. des angewandten Chlorkörpers. Für die Analyse war dieselbe bei 105° getrocknet.

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

Procente: C 48.00, H 4.00, N 37.33.

Gef. » » 47.74, » 4.15, » 37.18.

Das β -Oxymethylpurin schmilzt ohne Zersetzung bei 258—259° (corr. 266—267°). Die Verbindung ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser erheblich schwerer löslich. In heissem Alkohol ist sie etwas schwerer löslich als in Wasser. In Alkalien und überschüssigem Ammoniak ist sie ebenso leicht löslich, wie in verdünnten Mineralsäuren, weil sie sowohl mit Basen als mit Säuren Salze bildet. Das Chloroplatinat scheidet sich aus der nicht zu verdünnten wässrigen Lösung langsam in gelben, schön ausgebildeten, rhombenähnlichen Krystallen ab. Eine salzsaure Lösung von Jodkalium-Jodwismuth giebt einen rothen Niederschlag, welcher aus heisser, sehr verdünnter Salzsäure in lebhaft rothen glänzenden Tafeln krystallisirt.

Das Aurochlorat, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$, HAuCl_4 , krystallisirt aus der nicht zu verdünnten salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Goldchlorid langsam in grossen gelben Blättern, welche für die Analyse aus wenig heisser 10 procentiger Salzsäure umkrystallisirt wurden. An der Luft getrocknet enthält das Salz kein Wasser mehr.

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

Procente: Au 40.20.

Gef. » » 40.16.

In warmer Salzsäure löst sich das Aurochlorat leicht und ohne Zersetzung; von heissem Wasser wird es dagegen in ein gelbes unlösliches Pulver verwandelt, welches 43.06 pCt. Gold enthält und vielleicht die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$, AuCl_3 hat.

Letzteres wird durch Salzsäure in das ursprüngliche lösliche Salz zurückverwandelt.



Für ihre Bereitung diene genau das gleiche Verfahren, welches früher für die Darstellung der β -Methylharnsäure aus α -Dichloroxymethylpurin benutzt wurde. Das Trichlormethylpurin wurde nämlich mit der 8-fachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 im verschlossenen Rohr 4 Stunden auf 130° erhitzt. In der Wärme trat bald klare Lösung ein, und die Flüssigkeit war auch nach Beendigung der Reaction farblos. Obschon die gebildete Methylharnsäure beim Erkalten theilweise krystallisirt, so ist es doch vorthailhaft, die Gesamtlösung zu verdampfen und den Rückstand mit Wasser zu waschen. Die rohe Methylharnsäure enthält noch in kleiner Menge ein chlorhaltiges Product, welches durch Krystallisation schwer abgetrennt werden kann. Um dasselbe zu zerstören, wurde deshalb das Präparat mit der 5-fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas Jodphosphonium auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine klare, farblose Lösung entstanden ist. Man fällt dann die warme Flüssigkeit mit der gleichen Menge heissem Wasser, lässt erkalten und filtrirt die abgeschiedene Methylharnsäure. Dieselbe wird zur völligen Reinigung in warmer verdünnter Natronlauge gelöst, mit Thierkohle entfärbt und durch Schwefelsäure gefällt. Die Ausbeute an diesem ganz reinen Product betrug 55 pCt. des angewandten Trichlormethylpurins oder 72 pCt. der Theorie.

Für die Analyse wurde die Säure nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Säure enthält im lufttrocknen Zustand, wenn sie aus der rasch abgekühlten, wässrigen Lösung krystallisirt ist, 1 Mol. Krystallwasser, welches durch Erhitzen auf 140° bestimmt wurde.

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

Procente: H_2O 9.00.

Gef. " " 8.81.

Erfolgt dagegen die Krystallisation durch langsames Abkühlen der wässrigen Lösung, so scheint ein Gemisch von wasserfreier und wasserhaltiger Säure zu entstehen. Die bei 140° getrocknete Verbindung besass die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$.

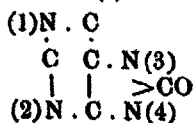
Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$.

Procente: C 39.55, H 3.29, N 30.78.

Gef. " " 39.39, " 3.51, " 30.55.

Die krystallwasserhaltige Säure löst sich, wenn sie fein gepulvert ist, schon in etwa 80 Theilen kochendem Wasser rasch auf, unter denselben Bedingungen verlangt die getrocknete mehr als das Doppelte.

Sie krystallisirt aus Wasser in feinen farblosen langgestreckten Blättchen, welche beim raschen Erhitzen im Capillarrohr zwischen 370 und 380° sich unter Schwärzung zersetzen, ohne zu schmelzen. Mit Salpetersäure verdampft, giebt sie sehr schön die Murexidprobe. In überschüssiger Natronlauge ist die Säure sehr leicht löslich. Das Ammoniumsalz löst sich in warmem, überschüssiges Ammoniak enthaltendem Wasser ziemlich leicht, scheidet sich aber daraus in der Kälte, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, zum grösseren Theil in feinen farblosen Nadeln ab. Versetzt man die ammoniakalische Lösung der Säure mit wenig Silbernitrat, so entsteht entweder sofort oder beim Wegkochen des Ammoniaks eine fast farblose Gallerte, welche auch beim Kochen nicht zersetzt wird. Hat man dagegen einen Ueberschuss von Silbernitrat angewandt, so scheidet die Lösung unter denselben Bedingungen Silber ab. Die Reduction erfolgt aber nicht so rasch wie bei der Harnsäure oder den isomeren Monomethylderivaten. Offenbar ist daran die Stellung des Methyls schuld. Da bei den Dimethyl- und Trimethylharnsäuren das Silbersalz nur dann beständig ist, wenn der Stickstoff (3) der Harnsäure,



methylirt ist, so durfte man das Gleiche für die vorliegende Monomethylverbindung annehmen. Zu demselben Schlusse führte die Spaltung der Säure in Alloxan und Monomethylharnstoff durch Chlor, sowie ihre Verwandlung in Sarkosin.

Letztere wurde durch 5stündiges Erwärmen mit der 8fachen Menge rauchender Salzsäure auf 170° bewerkstelligt. Dabei entstand Kohlensäure, Ammoniak und Sarkosin, welches nach den bekannten Methoden isolirt wurde. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigte es den Schmelzpunkt, die schöne Kupferverbindung und die Zusammensetzung des Sarkosins.

Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$.

Procente: C 40.45, H 7.86.

Gef. » » 40.08, » 7.95.

Für die Spaltung in Alloxan und Methylharnstoff wurde die Monomethylharnsäure in bekannter Weise mit Salzsäure und chloresurem Kali oxydirt und das Alloxan durch Schwefelwasserstoff als Alloxantin abgeschieden. Letzteres zeigte nach dem Trocknen über Schwefelsäure die bekannte Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$.

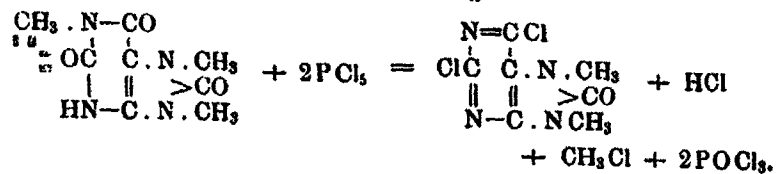
Procente: C 29.81, H 3.1.

Gef. » » 29.51, » 3.09.

Der Monomethylharnstoff wurde ebenfalls in bekannter Weise als Nitrat isolirt und aus dem letzteren regenerirt.

Verhalten der Trimethylharnsäure gegen Chlorphosphor.

Je nach der Temperatur nimmt die Reaction ganz verschiedenen Verlauf. Erhitzt man 1 Theil der fein gepulverten Trimethylharnsäure mit 2 Theilen Phosphorpentachlorid und 4 Theilen Phosphoroxychlorid während 3 Stunden unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade, so verwandelt sich das Gemisch in einen steifen Brei. Derselbe wurde nach dem Erkalten filtrirt, mit Aether gewaschen und solange an der Luft stehen gelassen, bis der grösste Theil des beigemengten Pentachlorids verändert war. Das Product löste sich dann recht leicht in warmem Wasser, schied aber beim längeren Kochen damit plötzlich eine grosse Menge von Trimethylharnsäure ab, und ist also wahrscheinlich eine Phosphorverbindung der letzteren. Wird dagegen genau die gleiche Operation in dem Temperaturintervall 130—150° ausgeführt, so ist das Product Dichloroxydimethylpurin, dessen Bildung durch die Gleichung



dargestellt werden kann. Am besten ist das Resultat, wenn man auf 145—150° erhitzt. Dabei ist es anfangs vortheilhaft, öfter umzuschütteln, bis nach etwa einer halben Stunde eine klare schwach bräunliche Lösung eingetreten ist. Nach 3 Stunden lässt man erkalten, worauf das Dichloroxydimethylpurin sich bald in schönen langen Nadeln aus der Flüssigkeit abscheidet. Dieselben wurden auf der Pumpe filtrirt und mit Aether gewaschen. Ihre Menge betrug ungefähr 50 pCt. der angewandten Trimethylharnsäure. Weitere 35 pCt. erhält man, wenn die Mutterlauge verdampft und der amorphe bräunliche Rückstand zur Entfernung der Phosphorverbindungen mit kaltem Wasser behandelt wird. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ist das Rohproduct leicht zu reinigen, wobei die Gesamtausbeute auf 60 pCt. der Theorie zurückgeht. Die Substanz hat nicht allein die Zusammensetzung, sondern auch den Schmelzpunkt des früher auf anderem Wege dargestellten Dichloroxydimethylpurins¹⁾.

Analyse: Ber. für C₇N₄OCl₂H₆.

Procante: C 36.05, H 2.57, N 24.04, Cl 30.47.

Gef. » » 36.10, » 2.77, » 23.76, » 30.83.

¹⁾ Diese Berichte 17, 333.

Um aber ihre Identität damit vollends zu beweisen, wurde sie einerseits durch Reduktion mit Jodwasserstoff in Oxydimethylpurin, und andererseits, gleichfalls auf bekannte Weise, durch Erhitzen mit Salzsäure in β -Dimethylharnsäure¹⁾ übergeführt.

Das Oxydimethylpurin zeigte den früher gefundenen Schmelzpunkt 112°, gab das aus heissem Wasser in feinen gelben Nadeln krystallisierende Goldsalz und verhielt sich auch gegen Lösungsmittel der früheren Beschreibung genau entsprechend. An der letzteren habe ich nur einen kleinen Fehler zu verbessern.

Die ganz reine Base reagirt nämlich nicht, wie angegeben, alkalisch, sondern neutral. Dem damals geprüften Präparat muss eine Spur freien Alkalis angehaftet haben.

Die Dimethylharnsäure wurde mit einem Präparat, welches auf dem früheren Wege dargestellt war, in Bezug auf Löslichkeit, Beständigkeit des Silbersalzes und des Ammoniumsalzes verglichen und kein Unterschied gefunden. Bezüglich des Ammoniumsalzes habe ich auch hier eine kleine Ergänzung der früheren Angabe zu machen. Wenn die Säure ganz rein ist, so scheidet sich beim Verdampfen ihrer ammoniakalischen Lösung auf dem Wasserbade das Salz nicht als Gallerte, sondern in sehr feinen Nadelchen ab, welche als Kruste an den Wandungen der Schale anhaften. Dasselbe löst sich auch in warmem Wasser verhältnissmässig schwer. Wie früher erwähnt, ist dasselbe durch seine Beständigkeit charakterisirt. Es kann in der That in wässriger Lösung längere Zeit gekocht werden, ohne eine wesentliche Veränderung zu erfahren; erst wenn man die ammoniakalische Lösung der β -Dimethylharnsäure bis zur Trockne verdampft, wird ein sehr geringer Theil des Salzes, etwa einige Procente, in freie Säure verwandelt.

Bei obigen Versuchen habe ich mich der eifrigen und geschickten Beihilfe des Hrn. Dr. Paul Hunsalz erfreut, wofür ich demselben auch hier besten Dank sage.

¹⁾ Diese Berichte 17, 1780.

492. Emil Fischer: Ueber Glucose-Aceton.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. October.)

Traubenzucker, Arabinose und Fructose fixiren nach meinen früheren Versuchen ¹⁾ unter dem Einflusse von verdünnter Salzsäure 2 Moleküle Aceton, Rhamnose gab dagegen eine Verbindung mit 1 Molekül des Ketons. Neuerdings ist es nun auch gelungen, das entsprechende einfache Derivat des Traubenzuckers darzustellen. Dasselbe entsteht als Zwischenproduct bei der Bereitung des Glucose-di-Acetons und hat die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_6 : C(CH_3)_2$. Obschon seine Bildung derjenigen der Alkoholglucoside entspricht, so unterscheidet es sich von diesen doch durch die Indifferenz gegen Emulsin und die Enzyme der Hefe so auffallend, dass es wahrscheinlich eine andere Structur besitzt. Ich nenne es deshalb nach den Componenten einfach Glucose-Aceton.

Für seine Bereitung verfährt man genau in der früher angegebenen Weise, indem man zunächst den Traubenzucker in der Kälte mit Methylalkohol verbindet und dieses Product mit Aceton, welches $\frac{1}{2}$ pCt. Salzsäure enthält, schüttelt. Statt des reinen Acetons wurde hier das käufliche Präparat (Siedepunkt $56-58^\circ$), welches mit Kaliumcarbonat getrocknet war, benutzt. Anstatt nun die so erhaltene Lösung längere Zeit bei 33° stehen zu lassen, wobei die Addition des zweiten Moleküls Aceton erst erfolgt, wird dieselbe sofort mit Bleicarbonat und zuletzt mit Silbercarbonat von der Salzsäure befreit, durch Schütteln mit reiner Thierkohle geklärt und auf dem Wasserbade verdampft. Beim Abkühlen erstarrt der hierbei bleibende Syrup; um kleine Mengen von Glucose-di-Aceton zu entfernen, kocht man die zerkleinerte Masse mit der 20 fachen Menge Aether längere Zeit am Rückflusskühler, filtrirt und krystallisirt den Rückstand mehrmals aus heissem Essigäther. Dabei resultirt das Glucose-Aceton in farblosen feinen verfilzten Nadeln, welche bei $156-157^\circ$ (corr. $160-161^\circ$) schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{16}O_6$.

Procente: C 49.09, H 7.27.

Gef. » » 48.85, » 7.31.

Eine wässrige Lösung, die 9.22 pCt. Substanz enthielt und das specifische Gewicht 1.024 besass, drehte bei 20° im 2-Decimeterrohr 2.08 nach links, woraus sich berechnet:

$$[\alpha]_D^{20} = -11.0^\circ.$$

Eine zweite Bestimmung ergab genau denselben Werth.

Das Glucose-Aceton schmeckt bitter. Zum Unterschiede von Glucose-di-Aceton löst es sich leicht in Wasser, wird daraus durch

¹⁾ Diese Berichte 28, 1162.

Natronlauge nicht gefällt und sublimirt auch bei 100° noch nicht. In kleiner Menge rasch höher erhitzt, destillirt es dagegen fast unersetzt. In Alkohol und Aceton ist es ebenfalls leicht löslich. Von heissem Essigester verlangt es ungefähr 20 — 25 Theile. Es verändert die Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht, dagegen wird es von verdünnten Säuren ausserordentlich leicht gespalten. So genügt einstündiges Erwärmen mit der 10 fachen Menge Salzsäure von 0.1 pCt. auf 100°, um völlige Hydrolyse zu bewirken.

Die Indifferenz gegen Enzyme wird durch folgende Versuche bewiesen:

1. 1 Theil Glucose-Aceton in 20 Theilen Wasser gelöst und mit 0.2 Theilen frischem Emulsin versetzt, gab nach 20 stündiger Behandlung bei 35° keine nachweisbare Menge von Glucose.

2. 1 Theil Glucose-Aceton in 20 Theilen Wasser gelöst und mit 0.5 Theilen kräftiger Brauereihefe und 0.2 Theilen Toluol zur Vermeidung der Gärung versetzt, war nach 20 stündiger Einwirkung bei 35° ebenfalls unverändert. Bei Anwendung von getrockneter reiner Froberghefe wurde das gleiche Resultat erhalten.

Der letzte Versuch beweist, dass die neue Acetonverbindung weder von der Hefemaltase noch vom Invertin in merklicher Menge gespalten wird. Man darf daraus vielleicht den Schluss ziehen, dass sie nicht allein von den Glucosiden, sondern auch von dem Rohrzucker in Structur oder Configuration erheblich abweicht.

Nach den Erfahrungen beim Traubenzucker zweifle ich nicht daran, dass aus der Arabinose und Fructose ebenfalls zuerst Monoacetonderivate gebildet werden. Ich habe aber auf ihre Isolirung verzichtet, weil ich der Kenntniss derselben vorläufig kein besonderes Interesse schenken kann.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Rehländer für die mir gewährte Hilfe besten Dank.

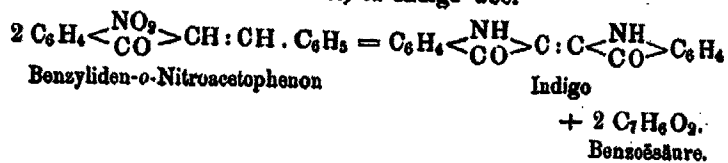
498. C. Engler und K. Dorant: Eine Indigobildung unter der Wirkung des Sonnenlichtes.

(Eingegangen am 10. October.)

Beim näheren Studium der Bildung des Indigoblaus aus Ortho-nitroacetophenon¹⁾ haben wir einige Indigobildungen aus Condensationsproducten dieser Nitroverbindung mit Aldehyden beobachtet, deren ein besonderes Interesse dadurch beanspruchen dürfte, dass sie in Folge eines unter der Wirkung des Sonnenlichtes eintretenden

¹⁾ Diese Berichte 3, 885 und 28, 309.

innermolekularen Oxydationsprocesses vor sich geht. Das Benzyliden-Orthonitroacetophenon, ein farbloser Körper, färbt sich im directen Sonnenlichte ziemlich rasch blau und geht unter Abspaltung von Benzoesäure (und Bittermandelöl) in Indigo über



Benzyliden-*o*-Nitroacetophenon, C₆H₄(NO₂)CO.CH:CH.C₆H₅, erhält man durch Condensation von *o*-Nitroacetophenon und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung mittels wässriger verdünnter Natronlauge. Der dabei sich bildende Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether in farblosen langen seiden-glänzenden Nadeln erhalten, die bei 124° schmelzen.

Analyse: Ber. für C₁₆H₁₁NO₃.

Procente: C 71.14, H 4.35.

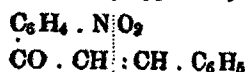
Gef. » » 70.55, » 4.56.

Das Hydrazon dieses Körpers schmilzt bei 146—147°.

Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, auch unter Anwendung ganz verdünnter Natronlauge das Aldolproduct zu erhalten und wir schliessen daraus, dass die von Baeyer und Drewsen¹⁾ beobachtete Regel, nach welcher die Nitrogruppe die Conservirung der anfänglich entstehenden Aldolkörper bei Condensation von Aldehyden und Ketonen bedingt, nur dann zutrifft, wenn die Aldehyde nitriert sind, sodass in dem entstandenen Product Aldolgruppe und Nitrogruppe an denselben Benzolrest gebunden sind, während bei Vertheilung der beiden Gruppen auf zwei verschiedene Benzolreste, wie solches bei Condensation nitrirter Ketone mit nicht nitrirten Aldehyden der Fall ist, jene conservirende Wirkung nicht mehr statt hat. So haben wir gelegentlich von Untersuchungen im hiesigen Laboratorium bei Condensation von Ortho-, Meta- und Paranitrobenzaldehyd mit Acetophenon sowie von Ortho- und Metanitrobenzaldehyd mit Naphtylmethylketon gemäss der Baeyer'schen Regel die entsprechenden Aldole erhalten, während Ortho- und Metanitroacetophenon weder mit Benzaldehyd noch mit Zimmtaldehyd bis jetzt Aldole ergeben haben. Das Brom scheint eine gleich conservirende Wirkung wie die Nitrogruppe nicht auszuüben, wenigstens giebt Ortho-Brombenzaldehyd mit Aceton und mit Acetophenon keine Aldolkörper, sondern direct die Benzylidenderivate. Ueber alle diese Verbindungen werden wir demnächst eingehender berichten.

¹⁾ Diese Berichte 15, 2856, 16, 1968.

Umwandlung in Indigo. Lässt man eine ätherische Lösung des Benzyliden-Orthonitroacetophenons in einer flachen Schale — wir bedienten uns gewöhnlicher tiefer glasierter Porzellanteller — verdunsten, so hinterbleibt zunächst eine dünne aus farblosen Kryställchen bestehende Schicht des Körpers in farblosem Zustande, die im Dunkeln auch farblos bleibt. Setzt man dieselbe aber dem directen Sonnenlichte aus, so färben sich die Kryställchen unter Beibehaltung ihrer Form schon nach etwa einer Stunde grünlich, alsdann grünblau und zuletzt schwarzblau und nehmen dabei den charakteristischen Kupferschimmer an. Wäscht man die Masse nachher mit Alkohol und mit Aether aus, wobei missfarbige Lösungen entstehen, so hinterbleibt das Indigoblau in körniger Form und lässt sich durch seine Löslichkeit in Chloroform, das Absorptionsspectrum und die Bildung der violetten Dämpfe ohne Weiteres identificiren. Dass es chemische Lichtwirkung ist, wodurch hierbei der Indigo gebildet wird, haben wir dadurch constatirt, dass eine gleiche Reaction durch bloße Erwärmung im Dunkeln nicht zu erzielen war, sowie durch gleichzeitig ausgeführte Parallelversuche, bei denen das auf Tellern vertheilte Material mit verschieden gefärbten Glasplatten bedeckt, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wurde. Unter der Wirkung des rothen Lichtes blieb dasselbe farblos, gelbes Licht bewirkte ganz schwache, grünes eine erheblich stärkere Färbung, während die Masse unter dem blauen Glase dunkel-blauschwarz war. Dass ferner bei dieser Indigobildung der Sauerstoff der Luft keine Rolle spielt, geht daraus hervor, dass das Benzyliden-Orthonitroacetophenon in mit Kohlensäure angefüllten zugeschmolzenen Glaskölbchen dem Sonnenlichte ausgesetzt, sich ebenfalls rasch dunkel färbt und schliesslich dunkel-blauschwarz wird. Beim Oeffnen des Kölbchens macht sich der Geruch nach Bittermandelöl bemerklich und in der umgewandelten Masse lässt sich Benzoesäure nachweisen. Die Bildung des blauen Farbstoffs erfolgt also unter Oxydation des Benzylidenrestes auf Kosten des Sauerstoffs der Nitrogruppe hauptsächlich zu Benzoesäure:



wobei zufolge der wiederholt constatirten Beweglichkeit des Wasserstoffatoms der Indogruppe dasselbe vom Kohlenstoff an den Stickstoff tritt.

Innere molekulare Oxydationen ähnlicher Art sind schon verschiedenes beobachtet. Wir erinnern nur an die Bildung des Indigo nach Baeyer aus der *o*-Nitrophenyloxyacrylsäure ¹⁾, der *o*-Nitrocinnamylameisensäure und dem *o*-Nitrophenylmilchsäure-Methylketon ²⁾,

¹⁾ Diese Berichte 13, 2262.

²⁾ Diese Berichte 15, 2813.

an die Bildung von Isatin aus *o*-Nitrophenylpropionsäure¹⁾ und andere Reactionen aus der Indigogruppe. Auch P. Friedländer hat in neuester Zeit²⁾ gelegentlich seiner Mittheilung über die Bildung von Nitronaphtoldisulfosäure aus Nitronaphtalindisulfosäure auf einige Oxydationsvorgänge dieser Art hingewiesen. Alle diese Reactionen verlaufen indessen unter Mithilfe noch anderer chemischer Agentien, eine Inneroxydation unter der Wirkung allein des Lichtes ist uns bis jetzt nicht bekannt.

Benzyliden-Orthoamidoacetophenon, $C_6H_4(NH_2)CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, entsteht aus der Nitroverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure; es bildet gelbe prismatische Kryställchen vom Schmp. 147°.

Analyse: Ber. Procente: C 80.72, H 5.83,
Gef. " " 80.45, " 6.12.

Mit Säuren bildet das Amid tiefroth gefärbte Salze, mit Essigsäureanhydrid eine bei 165° schmelzende Acetylverbindung, die ihrerseits mit Phenylhydrazin das bei 154° schmelzende Hydrazon, mit Brom eine bei 159—160° schmelzende Bromverbindung liefert. Die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes des Amides färbt sich bei längerem Durchleiten von Luft unter Bildung von etwas Indigo grün bis grünblau. Oxydation mit Eisenchlorid und Salzsäure ergibt ein aus feinen Nadelchen bestehendes Oxydationsproduct, das durch Lösen in Natronlauge und Wiederausscheiden mit Salzsäure gereinigt werden kann. Schmp. 214—216°. Daneben entstehen aber noch zwei andere Körper, von denen der eine in Natronlauge und in Salzsäure, der andere nur in Alkali unlöslich ist, so dass sich alle drei verhältnissmässig leicht von einander trennen lassen. Die Untersuchung dieser drei Producte ist noch nicht abgeschlossen.

Reducirt man mit Zinkstaub und kochendem Wasser, so bildet sich neben dem Amidproduct eine geringe Menge einer bei 68° schmelzenden, gut krystallisirenden Verbindung, die aber ihrer Zusammensetzung (Gef.: C 79.35, H 7.15 pCt.) und ihrem Verhalten nach nicht das erwartete Hydroxylaminderivat ist. Vielleicht ist es die Verbindung $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CHOH \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$ d. h. Amid, dessen Ketogruppe sich in die Alkoholgruppe umgewandelt hat (Berechnet: C 80.0, H 6.6 pCt.), doch bedarf dies noch näherer Untersuchung.

An eine praktische Ausbeutung des vorstehend beschriebenen Verfahrens der Gewinnung von Indigo aus Benzyliden-Nitroacetophenon war von vornherein nicht zu denken, theils weil nach bisheriger Erfahrung das Sonnenlicht wegen seiner Ungleichmässigkeit sich als ein zu kostspieliges Agens für die chemische Fabrikindustrie erwiesen hat, theils aber auch weil die Ausbeute selbst im schönsten Sonnen-

¹⁾ Diese Berichte 13, 2259. ²⁾ Diese Berichte 28, 1535.

licht eine noch ungenügende ist, indem die innersten Theile der Kryställchen der Lichtwirkung nur ungenügend unterliegen und unreine Nebenproducte entstehen. Versuche mit noch einer Reihe ähnlicher Condensationsproducte, wie z. B. denjenigen aus *o*-Nitroacetophenon mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Zimtaldehyd, Salicylaldehyd bezw. dessen Methyläther etc. ergaben durchweg noch schlechtere Ausbeuten als das Benzylidenderivat, einige lieferten überhaupt bis jetzt keinen Indigo. Wir erinnern dabei an die auffallende Verschiedenheit in den von Baeyer aufgefundenen Indigobildungen aus Orthonitrozimtsäure-Verbindungen, von denen z. B. die Orthonitrocinnylameisensäure mit Alkali leicht den blauen Farbstoff giebt, während er nicht entsteht aus der Orthonitrozimtsäure und auch nicht aus deren Methylketon. Die Wasseraufnahmefähigkeit der $-C:C-$ Gruppe unter Bildung des Aldols, wie es in letzteren Reactionen der Fall zu sein scheint, kann die Ursache der Verschiedenheit in unseren Fällen nicht sein; wir müssen vielmehr vorläufig annehmen, dass es lediglich die mehr oder weniger grosse Oxydationsfähigkeit des anhängenden Complexes ist, wodurch die grossen Verschiedenheiten bedingt sind. Wir behalten uns vor, über eine Reihe von Versuchsergebnissen, die in vorstehender Mittheilung nur kurz mitgetheilt oder angedeutet sind, demnächst eingehender zu berichten.

Chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Karlsruhe.

494. C. Engler und L. Jezioranski: Ein Beitrag zur Kenntniss der elementaren Zusammensetzung der Erdöle.

(Eingegangen am 10. October.)

Die Bestimmung der chemischen Natur der Bestandtheile des Erdöls verschiedenen Vorkommens erfolgte bis jetzt hauptsächlich auf Grund von Untersuchungen, die sich auf seine bis zu 150—160°, ausnahmsweise auch bis etwa 200° siedenden Theile erstreckten. Ausserdem liegen nur Panchalanalysen einer grösseren Zahl von Roherdölen vor, die aber ein Gesamtbild von der Zusammensetzung der verschieden hoch siedenden Theile nicht gewähren, weil mit den summarischen Analysen gleichzeitig nicht auch die Analysen von Einzelfractionen durchgeführt wurden. In der Hauptsache nehmen wir deshalb, eben auf Grund der Resultate mit den niedriger siedenden Theilen, an, dass die amerikanischen, galizischen, elsässischen u. a. Erdöle aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen der Sumpfgaareihe,

die Erdöle von Baku und von Oelheim aus Naphtenkohlenwasserstoffen bestehen, ohne jedoch dabei in den einzelnen Oelarten vice versa jeweils auch das Vorkommen der entsprechenden anderen Kohlenwasserstoffreihen auszuschliessen. Auch wissen wir, dass selbst in den unter 150° siedenden Theilen stets mehr oder weniger grosse Mengen durch conc. Schwefelsäure absorbirbarer, also ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthalten sind. Aus den höher siedenden Theilen wurden zwar wiederholt geringe Mengen einzelner ungesättigter Kohlenwasserstoffe: Acetylene, Benzolkohlenwasserstoffe, Naphtalin etc., selbst Kohlenwasserstoffe mit noch erheblich geringerem relativem Wasserstoffgehalt als Acetylen und Naphtalin isolirt, indessen können diese ihrer geringen Menge nach nur als accesorische Bestandtheile betrachtet werden und man ist geneigt anzunehmen, dass die Natur der hochsiedenden Theile im Grossen und Ganzen derjenigen der niedriger siedenden entspreche. Dies ist aber ohne Zweifel nicht der Fall, vielmehr nimmt, wie die untenstehende Zusammenstellung der Analysen einer Reihe von natürlichen Erdölsorten zeigen, der Gehalt an Kohlenstoff gegenüber dem Wasserstoff, also auch der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit steigendem Kochpunkt der Fractionen ganz allgemein zu. Die Menge der gesättigten Kohlenwasserstoffe in den hochsiedenden Fractionen kann nach dem relativen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff jedenfalls nur gering sein. Darauf deutet auch das in der Tabelle aufgeführte Verhalten der über 200° siedenden Theile gegenüber conc. Schwefelsäure, sowie die daraus meist nur in relativ geringer Menge ausscheidbaren festen Paraffine.

Elementarzusammensetzung des Rohpetroleums und seiner Hauptfractionen.

Galizien.

	Rohöl		bis 150°		150—200°		Rest über 200°	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Gefundene Procente C	86.33	86.23	85.40	85.25	85.60	85.20	87.20	87.29
„ „ H	13.51	14.16	14.61	14.65	14.59	14.49	12.62	12.66
Mittel auf 100 berechnet	C		H		C		H	
	86.18		85.35		85.45		87.35	
	13.82		14.65		14.55		12.65	
	„		„		„		„	
Von conc. Schwefelsäure.	absorbirt nicht Vol. %		absorbirt Vol. %		absorbirt Vol. %		absorbirt Vol. %	
	49.8		17		23		fast alles	
	50.2		83		77		Spur	
Menge der Fraction ccm	100		41		21		88	

Sumatra.

	Rohöl		bis 150°		150—200°		über 200°	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Gefundene Procente C	85.60	85.72	85.02	84.98	86.25	86.13	87.10	87.11
» » H	14.16	14.23	14.98	14.89	14.00	13.95	12.85	12.67
Mittel auf 100 berechnet	C 85.78 H 14.22		C 85.00 H 15.00		C 86.04 H 13.96		C 87.20 H 12.80	
Von conc. Schwefelsäure	absorbirt Vol. %		16		28		36	
	nicht absorbirt Vol. %		76.2		72		64 ¹⁾	
Menge der Fraction ccm	100		54		18		28	

Baku (Bibi-Ribat).

	Rohöl		bis 150°		150—200°		über 200°	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Gefundene Procente C	86.23	86.20	85.62	—	86.07	—	86.97	—
» » H	13.48	13.49	14.36	—	14.11	—	12.76	—
Mittel auf 100 berechnet	C 86.21 H 13.49		C 85.64 H 14.36		C 85.92 H 14.08		C 86.97 H 12.76	
Von conc. Schwefelsäure	absorbirt Vol. %		77		18		24	
	nicht absorbirt Vol. %		23		82		76	
Menge der Fraction ccm	100		15		14		71	

Elsass (Pechelbronn).

	Rohöl		bis 150°		150—200°		über 200°	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Gefundene Procente C	85.34	85.42	85.10	—	85.14	—	86.10	—
» » H	12.66	12.69	15.08	—	14.87	—	12.34	—
Mittel auf 100 berechnet	C 85.38 H 12.68		C 84.95 H 15.05		C 85.14 H 14.67		C 86.10 H 12.34	
Von conc. Schwefelsäure	absorbirt Vol. %		85		14		16	
	nicht absorbirt Vol. %		15		86		84	
Menge der Fraction ccm	100		7		10.5		82.5	

¹⁾ Die Analyse dieses Theils ergab 85.47 pCt. Kohlenstoff und 14.53 pCt. Wasserstoff.

Amerika (Pennsylvanien).

	Rohöl		bis 150°		150—200°		über 200°	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
	Gefundene Procente C	86.06	—	85.31	85.10	85.33	—	86.80
» » H	13.89	—	14.9	14.8	14.65	—	13.19	—
Mittel auf 100 berechnet	C		H		C		H	
	86.10		85.13		85.35		86.80	
	13.90		14.87		14.65		13.20	
Von conc. Schwefelsäure	absorbirt Vol. %		absorbirt Vol. %		absorbirt Vol. %		absorbirt Vol. %	
	28		16		18		35	
	72		84		82 ¹⁾		66	
Menge der Fraction ccm	100		14		26		60	

Berücksichtigt man, dass die unter 150° siedenden Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe (etwa C_4H_{10} — C_9H_{20}) 83.3—84.4 pCt. Kohlenstoff und 16.7—15.6 pCt. Wasserstoff enthalten, die von 150—200° (etwa C_9H_{20} — $C_{12}H_{26}$) 84.4—84.7 pCt. Kohlenstoff und 15.6—15.3 pCt. Wasserstoff, die über 200° siedenden (etwa $C_{12}H_{26}$ — $C_{22}H_{46}$) 84.7 bis 85.3 pCt. Kohlenstoff und 15.3—14.7 pCt. Wasserstoff, während alle Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe 85.7 pCt. Kohlenstoff und 14.3 pCt. Wasserstoff aufweisen, so darf man aus den obigen Analysen den Schluss ziehen, dass im Allgemeinen wohl die unter 150°, auch noch die bis 200° siedenden Theile der verschiedenen Erdölsorten vorwiegend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen, dass aber in den über 200° siedenden Theilen der Hauptsache nach ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten sind, womit auch das Verhalten gegen conc. Schwefelsäure übereinstimmt. Es müssen sogar, da der Kohlenstoffgehalt dieser schwersiedenden Theile durchweg nicht unerheblich über denjenigen der Aethylenreihe (85.7 pCt.) steigt (durchschnittlich auf ca. 87 pCt.) nicht unerhebliche Mengen wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe als die der Aethylenreihe vorhanden sein. Dabei sind wir uns sehr wohl bewusst, dass durch eine geringe Menge sehr wasserstoffarmer Kohlenwasserstoffe der Gesamtwasserstoffgehalt entsprechend stark herabgedrückt wird, so dass auf die Natur der vorhandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus der Elementarzusammensetzung kein sicherer Schluss zulässig ist. Nur das erachten wir als erwiesen, dass die schwersiedenden Theile des Erdöls, im Gegensatz zu den leichtsiedenden, vorwiegend aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen.

Auf eine nähere Betrachtung der Zusammensetzung höher siedender Theile des Erdöls wurden wir geführt durch die bei der künst-

¹⁾ Die Analyse dieses Theiles ergab 84.73 pCt. Kohlenstoff und 15.27 pCt. Wasserstoff.

lichen Darstellung von Petroleum aus Fetten gemachte Wahrnehmung, dass jede Druckdestillation nicht unerhebliche Mengen Wassers ergab. Nur wenn die Zersetzung der Fettstoffe bezw. Fettsäuren unter blosser Abspaltung von Kohlendioxyd vor sich geht, können sich blos gesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltende Gemische bilden. Spaltet sich auch Wasser ab, so müssen — was ja auch von dem Einen von uns constatirt wurde — ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen. Da ferner die summarische Zusammensetzung der rohen Erdöle viel mehr mit der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} übereinstimmt als mit C_nH_{2n+2} , so muss auch der natürliche Bildungsprozess unter erheblicher Wasserabspaltung vor sich gegangen sein. Dass nebenbei auch noch andere Prozesse verlaufen können und thatsächlich verlaufen, ist schon bei verschiedenen Gelegenheiten betont worden und soll hier nur wiederholt werden, um neuen in dieser Frage schon so oft entstandenen Missverständnissen vorzubeugen. Wie sich aus den ursprünglich vorhandenen spezifisch leichteren Kohlenwasserstoffen mit niederer Atomzahl spezifisch schwerere, also solche mit hoher Atomzahl gebildet haben, ist einstweilen noch eine so viel wie offene Frage. Möglich, dass wie schon Le Bel¹⁾ bei Polymerisation von Aethylenen mittels conc. Schwefelsäure ausführte, eine Polymerisirung auch der Kohlenwasserstoffe des ursprünglichen Erdöls durch irgend welche äusseren Einwirkungen statthatte, ein Vorgang auf den der Eine von uns schon vor längerer Zeit hingewiesen hat²⁾, möglich aber auch, dass sie sich, wenigstens theilweise, schon von vornherein gebildet haben. Für letzteres spricht die Thatsache, dass in dem »künstlichen Erdöl« aus Thran schon Schmieröle enthalten sind³⁾.

Vorstehende Untersuchung wird weiter fortgesetzt und es ist insbesondere auch beabsichtigt, im Vacuum destillirte Einzel fractionen der hochsiedenden Oele näher zu untersuchen. Die zahlreichen im Handel zu habenden Schmieröle, von denen wir auch schon eine grössere Anzahl elementaranalytisch geprüft haben, eignen sich für vorstehende Zwecke nicht, weil ihre Darstellung im Grossbetrieb immer unter starker Dissociation vor sich geht und wir in denselben also weitergehende Zersetzungsproducte vor uns haben.

Chem. Laboratorium d. Technischen Hochschule Karlsruhe.

¹⁾ Compt. rend. 78, 499.

²⁾ Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefleisses 1887, Novemberheft.

³⁾ Engler und Singer, diese Berichte 26, 1449.

495. F. Röhm ann und J. Lappe: Ueber die Lactase
des Dünndarms.

(Eingegangen am 12. August.)

Nachdem durch verschiedene Untersuchungen festgestellt war, dass sowohl der Rohrzucker wie die Maltose bei ihrer Resorption im Darne durch Fermente (Invertin, Maltase) gespalten werden, lag die Frage nahe, ob das Gleiche auch für den Milchzucker der Fall ist.

Hierüber waren bis vor Kurzem unseres Wissens keine Versuche angestellt worden, und erst während wir uns mit dieser Frage beschäftigten, wurden einige Versuche von W. Pantz und J. Vogel veröffentlicht über die Einwirkung der Magen- und Darmschleimhaut auf einige Blosen und Raffinose¹⁾, unter denen sich auch ein Versuch findet, bei welchem der Dünndarm eines neugeborenen Kindes aus Milchzucker Glycose bildete.

Nach unseren Versuchen lässt sich die Umwandlung des Milchzuckers durch die Schleimhaut des Dünndarms mit Leichtigkeit qualitativ und quantitativ verfolgen.

Die Versuche wurden angestellt mit dem Dünndarm vom Kalb, Rind, jungem und ausgewachsenem Hunde.

Der Darm wurde mit Wasser durchgespült, aufgeschnitten und die Schleimhaut abgekratzt oder der ganze Darm durch die Fleischmaschine geschickt. Von dem so erhaltenen Brei wurden gewogene Mengen direct in eine 1 procentige Milchzuckerlösung unter Zusatz von Thymol oder Fluornatrium eingetragen, oder es wurde die Milchzuckerlösung mit Extracten der Darmschleimhaut versetzt. Letztere wurden dadurch erhalten, dass eine bestimmte Quantität des Darmbreies mit dem etwa vierfachen Gewicht Chloroform- oder Thymolwasser oder 1 procentiger Fluornatriumlösung, während mindestens 24 Stunden extrahirt wurde.

Nach einer Digestion von mehreren Stunden bei 30° C. schieden sich aus den Lösungen beim Erhitzen mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsauerm Natrium Glycosazonkrystalle ab mit Ausnahme des Versuches beim Rinde.

Durch Alkohol liessen sich sowohl aus der Schleimhaut selbst wie aus dem Chloroformextract des Kälberdarmes Niederschläge erhalten, welche beim Eintragen in eine Milchzucker-Fluornatriumlösung ebenfalls eine Spaltung bewirkten. Dieselbe wurde ausser durch die Phenylhydrazinprobe auch noch durch die Gährungsprobe nachgewiesen. In letzterem Falle wurde die Milchzuckerlösung ohne Zusatz von Antisepticiis nur mit Weinsäure schwach angesäuert.

¹⁾ Zeitschr. f. Biologie 1895; diese Berichte 82, 304.

Um eine Vorstellung von der Stärke der Fermentwirkung zu erhalten, wurden die Milchauckerlösungen mit bestimmten Mengen der Extracte versetzt und das Reductionsvermögen unmittelbar nach der Mischung und nach 6- sowie 24-stündiger Digestion bei 30° C. nach Allihn bestimmt, nachdem zuvor die geringen Mengen von Eiweiss mittels essigsäuren Eisens entfernt worden waren.

Die Zunahme der Reduction betrug beim jungen Hunde nach 6 Stunden 13 pCt., nach 24 Stunden 27 pCt. Beim Kalbe ebenso wie beim erwachsenen Hunde war die Zunahme der Reduction geringer, beim Rind war sie in Uebereinstimmung mit der qualitativen Probe nahezu gleich Null.

Physiologisches Institut zu Breslau, August 1895.

496. O. Hesse: Bemerkungen über Phenylcumalin und Pseudodicotoïn.

(Eingegangen am 12. August.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte, S. 1549, publicirten Ciamician und Silber eine Mittheilung über Phenylcumalin und das sogenannte Dicotoïn, welche eine Ergänzung nöthig erscheinen lässt.

Bekanntlich wurde das Dicotoïn von mir als eine Verbindung von Cotoïn mit Phenylcumalin erkannt, was jetzt Ciamician und Silber bestätigen. Allein hinsichtlich des Schmelzpunktes des beiderseitig erhaltenen Phenylcumalins besteht noch eine Differenz, welche Ciamician und Silber damit zu erklären suchen, dass sie behaupten, meine Substanz sei nicht ganz rein gewesen, wie sich aus der betreffenden Analyse (76.08 pCt. C und 4.79 pCt. H anstatt 76.73 pCt. C und 4.65 pCt. H) ergeben soll. Demgegenüber habe ich aber anzuführen, dass die kryoskopische Bestimmung und sonstige Prüfung die absolute Reinheit¹⁾ dieser Substanz ergab, was wohl nicht überraschen darf, da diese Substanz aus einer schön krystallisirten, reinen Verbindung, dem Dicotoïn, dargestellt worden war. Für das Phenylcumalin von Ciamician und Silber finden wir keine Angaben darüber, wie dasselbe gewonnen wurde. Anscheinend erhielt Merck, dem Ciamician und Silber diese Substanz verdankten, das Phenylcumalin aus den Mutterlaugen und Nachproducten des Cotoïns. Um dieses angeblich reine, bei 68° schmelzende Phenylcumalin zu erhalten, habe ich damals, als Ciamician und Silber diese Substanz beschrieben, sofort alle Mutterlaugen und Nach-

¹⁾ Aus diesem Grunde wurde eine Wiederholung der Analyse für überflüssig gehalten.

producte vom Cotoïn, die mir zur Verfügung standen, untersucht und dies bis heute fortgesetzt, jedoch ohne Erfolg. Zwar wurden in einem Falle prächtige Krystalle erhalten, die alle die von Ciamician und Silber für ihr Phenylcumalin angegebenen Eigenschaften zeigten, auch ihren Schmelzpunkt von 68° beim Umkrystallisiren nicht änderten, allein nicht rein waren, indem deren alkoholische Lösung mit wenig Eisenchlorid eine deutlich braunrothe Färbung gab, mithin noch Cotoïn enthielt. Nachdem aber die letzten Reste Cotoïn beseitigt waren, schmolz nun die Substanz ebenfalls bei 61° .

Ciamician und Silber übergehen das Verhalten ihres Phenylcumalins zu Eisenchlorid und es lässt sich nun nicht erkennen, ob ihre Substanz ganz frei von Cotoïn war oder nicht.

Ein zweiter Grund für die fragliche Schmelzpunktsdifferenz könnte die Art der Schmelzpunktsbestimmung sein. Ciamician und Silber bestimmten diesen Punkt im Schwefelsäurebad, ich dagegen im Roth'schen Apparat. Nun habe ich aber an anderem Orte gezeigt, dass nach der ersten Art der Schmelzpunkt nicht immer genau ermittelt werden kann, so dass nicht selten Differenzen von mehreren Graden beobachtet werden, um welche der Schmelzpunkt im Schwefelsäurebad zu hoch gefunden wird. Immerhin möchte ich hier anfügen, dass mein Phenylcumalin beim langsamen Erhitzen ($1.5-1.8^{\circ}$ Temperaturerhöhung pro Minute) im Schwefelsäurebade (Kölbchen, Menge der Säure wie im Roth'schen Apparat) bei $61-62^{\circ}$ schmolz, also gegen 6° niedriger, als Ciamician und Silber für ihr Präparat gefunden haben¹⁾.

Ausser der Verbindung von Cotoïn mit Phenylcumalin, dem Dicotoïn also, wurde von mir noch eine Verbindung von Cotoïn mit Oxyphenylcumalin in Untersuchung genommen, welche ich Pseudodicotoïn nannte. Diese Verbindung war vor längerer Zeit von Tod erhalten, jedoch für Dicotoïn gehalten worden. Ich selbst habe diese Verbindung aus den zur Zeit zur Verfügung stehenden Cotoïnrückständen nachträglich darzustellen versucht, jedoch ohne Erfolg, und befinde mich daher in diesem Punkte vollkommen in Uebereinstimmung mit Ciamician und Silber. Da ich das von Tod dargestellte Präparat zu meinen Versuchen vollständig verbraucht habe und Tod

¹⁾ Ciamician und Silber behaupten, dass der Roth'sche Apparat gegenüber dem üblichen Schwefelsäurebade keinen Vortheil zeige. Ich möchte deshalb anführen, dass Lenz, der beiläufig bemerkt seine bezüglichen Untersuchungen im Auftrag des preussischen Kriegaministeriums machte, die Bestimmung des Schmelzpunktes mittels des Roth'schen Apparates als zweckmässigste und zuverlässigste fand, was ich, soweit ich die betreffenden Angaben controlliren konnte, bestätigen kann. Ciamician und Silber werden es mir daher wohl nicht verübeln, wenn ich ihrem Wunsche betreffs der Vergleichung der Schmelzpunkte nicht entspreche.

inzwischen leider gestorben ist, somit eine Neudarstellung des Pseudodicotoïns von dieser Seite ausgeschlossen ist, so bin ich vorerst nicht in der Lage, die Untersuchung des Pseudodicotoïns fortführen zu können.

So viel mir bekannt, stellte Tod das Pseudodicotoïn (dessen Verschiedenheit vom Dicotoïn er ja nicht kannte) in derselben Weise wie das Dicotoïn dar; nur das Ausgangsmaterial, die Cotorinde, war nicht ganz dasselbe. Es wird also die Gewinnung des Pseudodicotoïns auf die Qualität der angewandten Cotorinde zurückzuführen sein. Wie ich wiederholt angeführt habe und hier nochmals hervorheben möchte, wechselt die Qualität der Cotorinden. Dieser Wechsel wird zweifellos so lange fortbestehen, so lange die von Holmes¹⁾ angegebenen Ursachen andauern. Ob daher wieder Cotorinden zu uns gebracht werden, die Pseudodicotoïn liefern, wird die Zukunft lehren²⁾.

¹⁾ Pharmaceutical Journal and Transactions (4) I, 54.

²⁾ Ciamician und Silber führen als einen Beleg für die Richtigkeit ihrer Kritik meiner in diesen Berichten 27, 1182 ff. enthaltenen Mittheilung zwei Citate (S. 1550) an, denen ich nachzutragen habe, dass nach Citat 1) deshalb kein Acetyldioxyethylphenyleumarin erhalten wurde, weil bei mässiger Temperatur entwässertes Natriumacetat angewendet worden war. Leider war mir damals entgangen, dass Ciamician und Silber zur Darstellung dieser Verbindung frisch geschmolzenes Natriumacetat angewandt hatten. Ich habe später diese Versuche mit frisch geschmolzenem Natriumacetat wiederholt, von welchem ich in Anbetracht des vorerwähnten Resultats verhältnissmässig grosse Mengen nahm; dabei wurde das Cotoïn zum grösseren Theile in Acetyldioxyethylphenyleumarin verwandelt. Ciamician und Silber erhielten von dieser Verbindung bekanntlich nur kleine Mengen. Diese Differenz wird anscheinend durch die Art und die Menge des angewandten Natriumacetats bedingt. Da ich indess der Erledigung dieser Frage kein Interesse abgewinnen konnte, so habe ich mich in den Ann. d. Chem. einfach auf die Bestätigung der betreffenden Angabe von Ciamician und Silber beschränkt. Unrichtig ist also fragliche Stelle in diesen Berichten 27, 1184 nicht, wenn sie auch scheinbar im Widerspruch zu der in den Ann. d. Chem. 282, 193 steht. Die übrigen Bemerkungen von Ciamician und Silber, betreffend meine in diesen Berichten 27, 1184 enthaltene Mittheilung, übergehe ich, da dieselben durch meine in den Ann. d. Chem. 282, 191 niedergelegte Untersuchung gegenstandslos sind.

497. P. Groth: Ueber molekulare Symmetrie und Asymmetrie.

(Eingegangen am 1. October.)

Es sei mir gestattet, zu dem unter dem gleichen Titel im vorigen Hefte dieser Berichte, S. 1995, erschienenen Aufsätze des Hrn. Ladenburg einige Worte hinzuzufügen.

Der von dem Genannten als unrichtig hingestellte Satz, dass ein Körper oder ein Molekül *Enantiomorphie* zeige, d. h. mit seinem Spiegelbilde nicht zur Deckung gebracht werden könne, wenn er keine Symmetrieebene besitzt, ist vollkommen richtig, wenn er correct, d. h. folgendermaassen, formulirt wird:

»Ein Körper zeigt *Enantiomorphie*, wenn er keinerlei Ebene der Symmetrie besitzt.«

Es gibt nämlich zweierlei Ebenen der Symmetrie:

1) Ebenen der einfachen oder directen Symmetrie. Eine solche besitzt ein Körper, wenn er durch Spiegelung nach derselben sich selbst erzeugt (oder, was damit identisch ist, wenn er durch dieselbe in zwei gleiche und entgegengesetzte Hälften getheilt werden kann);

2) Ebenen der zusammengesetzten (indirecten) Symmetrie. Eine derartige Symmetrieebene besitzt ein Körper, wenn er durch Spiegelung nach derselben und gleichzeitige Drehung von 180° um die Normale jener Ebene mit sich selbst zur Deckung gelangt.

Der letztere Fall liegt bei dem *Diacipiperazin* vor, dessen Constitution durch Fig. 2 (l. c. S. 1996) dargestellt wird, wie man auch ohne Modell einsehen kann. Zu dem Zwecke zeichne man auf durchscheinendem Papier das Spiegelbild der Figur in Bezug auf irgend eine zur Zeichnungsebene senkrechte Ebene und drehe diese Zeichnung um 180° um die in der Zeichnungsebene liegende Normale jener Ebene; alsdann ist die durchscheinende Zeichnung identisch mit Fig. 2. Es handelt sich hier um den besonders einfachen speciellen Fall der zusammengesetzten Symmetrie, in welchem das Gebilde ein sogenanntes »Symmetriecentrum« besitzt.

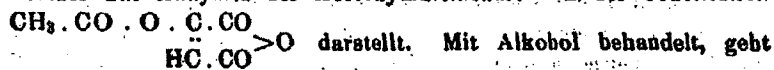
Abgesehen davon, dass der von Hrn. Ladenburg zu Hilfe genommenen (und zum Theil verzeichneten) Fig. 3 jede chemische Bedeutung abgeht, und dass die Symmetrie des betreffenden *Diacipiperazinmoleküls* mit einer »Zwillingsbildung« nicht das Geringste zu thun hat, dürfte es wohl nur dazu geeignet sein, Verwirrung hervorzubringen, wenn die den Geometern wohlbekannteste Art der Symmetrie, welche man »zusammengesetzte Symmetrie« oder »Drehspiegelung« nennt, als etwas Neues und noch dazu mit dem gänzlich unpassenden Namen »Pseudosymmetrie (der übrigens bereits zur Benennung einer ganz anderen Erscheinung vergeben ist) bezeichnet wird.

Allerdings muss bemerkt werden, dass die richtige Auffassung des Begriffes der Symmetrie geometrischer Gebilde bis vor Kurzem fast ganz auf die Kreise der Mathematiker beschränkt war und erst in allerneuester Zeit, besonders durch die Arbeiten von Fedorow, in der Krystallographie zu allgemeinerer Anwendung gelangt ist. Dieselbe hat hier wesentlich beigetragen zu der durchgreifenden Umwälzung, durch welche die genannte Wissenschaft, von einer Masse überflüssigen Ballastes befreit, zu einem einheitlichen Ganzen vereinfacht worden ist, welches sich logisch aus einem einzigen unanfechtbaren Principe ableiten lässt. Da für das Studium der fundamentalen Begriffe über Symmetrie, welche sich direct auf alle Betrachtungen über molekulare Symmetrie anwenden lassen, nunmehr auch ein Lehrbuch der Krystallographie vorliegt, welches keine anderen Anforderungen an die Vorkenntnisse des Lesers stellt, als diejenigen, welche jeder Abiturient eines Realgymnasiums zu erfüllen im Stande ist, so dürfte es jetzt den Chemikern nicht mehr schwer fallen, sich die zum Verständniss der Stereochemie erforderlichen Kenntnisse anzueignen. Da, wie Hr. Ladenburg l. c. sehr richtig bemerkt, von dem Chemiker derartige Kenntnisse »gefordert werden müssen«, so wäre es allerdings eine für die Vollständigkeit des chemischen Unterrichtes nothwendige Forderung, dass auf allen Hochschulen den Studirenden Gelegenheit gegeben würde, die moderne »physikalische Krystallographie« durch Vorlesungen kennen zu lernen, welche mit praktischen Demonstrationen verbunden sind und dadurch Gelegenheit zu der unentbehrlichen Uebung in geometrischer Anschauung geben.

498. Arthur Michael und John E. Bucher:
Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Säuren
der Acetylenreihe.

(Eingegangen am 11. October.)

Durch Erhitzen von Acetylendicarbonsäure und Essiganhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 100° entsteht durch Wasserentziehung und Addition ein krystallinischer Körper mit dem Schmelzpunkt 89—91°, welcher das Anhydrid der Acetoxymaleinsäure von der Constitution



darstellt. Mit Alkohol behandelt, geht dieser Körper in ein Gemisch von Essig- und Oxalessigester über; in der Kälte mit Wasser zusammengebracht, entstehen Essig- und Oxalessigsäure.

Die letztere Säure ist auch aus dem Einwirkungsproduct von Natriumäthylat auf symmetrischen Dibrombernsteinäthylester vom Schmp. 58° gewonnen worden. Dieses Product besteht zu etwa 80 pCt. aus unsymmetrischem Diäthoxybernsteinester und zu 20 pCt. aus Aethoxymalein- oder Fumarester. Bei der Verseifung desselben mit alkoholischem Natron entsteht aus beiden Estern das Natriumsalz

einer Diäthoxybernsteinsäure von der Constitution $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$
 $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOH}$

welche Säure beim längeren Stehen im Vacuum oder rasch beim Erhitzen auf 100° durch Aetherverlust in Oxal-essigsäure übergeht. Auch aus dem sogenannten Aethoxyfumarsäureäther von Nef¹⁾ entsteht bei der Verseifung mit alkoholischem Natron nicht direct Oxal-essigsäure, wie es dieser Chemiker meinte, sondern zunächst durch Addition Diäthoxybernsteinsäure. Hiermit werden einige sonst schwer verständliche Angaben von Nef erklärt.

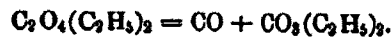
Gänzlich verschieden von obiger Reaction ist das Resultat der Einwirkung von Essig-anhydrid auf Phenylpropionsäure, indem neben Anhydridbildung in diesem Fall Kohlenstoffpolymerisation stattfindet. Die entstehende, bei 253° schmelzende Verbindung besitzt die Zusammensetzung des Phenylpropiolanhydrids, bildet indessen das Anhydrid einer nur in ihren Salzen existirenden Säure, eine Eigenschaft, welche scheinbar eine dreifache Polymerisation der Phenylpropionsäure ausschliesst und die Auffassung der Verbindung als Anhydrid einer zweibasischen Säure sehr wahrscheinlich macht. Bei der Reduction des Körpers in alkalischer Lösung wird eine Säure von der Zusammensetzung der Truxillsäuren gebildet, die aber verschieden ist von den von Liebermann beschriebenen Säuren.

Tufts College, Mass. U. S. A.

499. Hg. Frey: Eine neue Bildungsweise von Nickelkohlenoxyd.

(KINGEGANGEN AM 12. OCTOBER.)

Bekanntlich wird der Diäthylester der Oxalsäure durch Einwirkung von Natrium zum grössten Theile nach folgender Gleichung zerlegt:



Lässt man nun diese Reaction in Gegenwart von Halogenverbindungen des Nickels vor sich gehen, so ist die Möglichkeit vorhanden, auf diese Weise zu dem von Mond, Langer und Quincke²⁾ auf anderem Wege dargestellten Nickelcarbonyl zu gelangen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 276, 226.

²⁾ Journal of the Chemical Society 1890, 749.

Der Versuch bestätigte diese Vermuthung. Man kommt sowohl mit Nickelbromür, wie mit Nickelchlorür zum Ziele, während sich Nickeljodür als nicht geeignet erwies. Nothwendig ist nur, dass die beiden ersten Verbindungen in durchaus wasserfreiem Zustande angewandt werden. Da jedoch beide Salze in Oxalester unlöslich und schwerer als dieser sind, sich also auf dem Boden des Reactiongefässes befinden werden, während das leichte Natrium auf dem Ester schwimmt, so ist es nur durch Einhaltung besonderer Bedingungen möglich, einen gleichmässigen Verlauf der Reaction zu erzielen. Nach vielen Versuchen erwies sich folgendes Verfahren als das beste:

Man übergiesst in einem Kolben mit rundem Boden völlig trockenes, fein gepulvertes NiCl_2 oder NiBr_2 mit Ligroin und fügt dann Natrium in Schrotform hinzu. Auf den Kolben setzt man mittels eines doppelt durchbohrten Stopfens einen Tropftrichter und ein schräg aufsteigendes Ableitungsrohr, das in einer Entfernung von ca. 30—40 cm wieder senkrecht nach unten gebogen ist und durch einen andern doppelt durchbohrten Stopfen in eine Vorlage mündet, die man zur Kühlung in ein Gefäss mit kaltem Wasser stellt. In der andern Durchbohrung des Stopfens befindet sich ein Rohr zur Ableitung des Gases. Statt dieser Vorrichtung den Entwicklungskolben mit einem Rückflusskühler zu verbinden, empfiehlt sich nicht, da dann der gesammte gebildete Kohlensäureester mit dem verdichteten Ligroin wieder zurückfliesst und dadurch die Flüssigkeit im Entwicklungsgefäss bald so verdünnt, dass die Reaction allmählich erlahmt. Nachdem man dieses in ein Wasserbad gesetzt hat, das man auf 90°C . erhitzt, lässt man langsam aus dem Tropftrichter den Oxalester zufließen. Es entwickelt sich dann sofort ein stetiger Strom von Gas, der der Hauptsache nach aus Kohlenoxyd besteht, dem das Nickelcarbonyl in geringer Menge beigemischt ist. Die Anwesenheit des letzteren erkennt man sofort an dem eigenthümlichen Geruch, sowie an der charakteristischen weissen, grüngesäumten Flamme, mit der das Gas brennt; noch deutlicher aber, wenn man die Ableitungsrohre mit der Bunsenflamme erhitzt. Es scheidet sich dann sofort an der erwärmten Stelle ein glänzender Metallspiegel von Ni aus.

Führt man mit der Flamme langsam die Röhre entlang, so gelingt es leicht, die ganze Länge derselben mit einem glänzenden Metallspiegel zu überziehen. Die Gegenwart von Nickelcarbonyl ist hierdurch unwiderleglich bewiesen, jedoch ist die Menge desselben so gering, dass sich auf diese Bildungsweise eine praktische Darstellungsmethode nicht gründen lässt. Versucht man aus dem Gasgemenge auf die von Mond, Quincke und Langer¹⁾ angegebene Weise das Nickelcarbonyl abzuscheiden, so verdichtet sich nichts, ein Beweis

¹⁾ A. z. O.

dafür, dass der Gehalt des Kohlenoxyds an Nickelcarbonyl noch nicht 5 pCt. betragen kann. Denn soviel enthält noch das Kohlenoxyd, das bei dem Mond'schen Verfahren nach der Condensation des Nickelcarbonyls im Gasometer aufgefangen wird. Wollte man daher die von mir angegebene Bildungsweise zur Darstellung benutzen, so müsste man das Gas erst durch ein Lösungsmittel für Nickelcarbonyl, wie Benzol, Alkohol etc. leiten, es dann hieraus durch Erhitzen wieder entbinden, um es durch den Condensationsapparat zu leiten.

In der Vorlage des Apparates sammelt sich eine aus Kohlensäure-ester und Ligroin bestehende Flüssigkeit an, die noch Nickelcarbonyl gelöst enthält. Erhitzt man sie vorsichtig in einem nicht über 60° C. heissen Wasserbade, so entweicht dasselbe unzersetzt. Ueber diese Temperatur hinaus erwärmt findet aber eine plötzliche Zersetzung des noch gelösten Gases statt, wobei sich das Nickel in Form eines schwarzen Pulvers ausscheidet.

Die gewonnenen Resultate regten mich zu der Hoffnung an, dass es auf diesem Wege möglich sein würde, zur Darstellung von Carbonylverbindungen anderer Metalle zu gelangen. Sie ging leider nicht in Erfüllung. Denn alle dahinzielenden Versuche, die in der mannigfachsten Weise vorgenommen wurden, ergaben ein negatives Resultat. Selbst bei Eisen, für das Mond und Quincke¹⁾ mit Sicherheit die Existenz einer Carbonylverbindung nachgewiesen haben, versagten sie, trotzdem durch den Umstand, dass Eisenchlorid in Aether löslich ist, die Möglichkeit geboten war, das Natrium auf eine in Lösung befindliche Halogenverbindung einwirken zu lassen.

Leipzig, Oktober 1895.

500. Hg. Frey: Neue Bildungsweisen und Darstellungsmethoden von Triphenylcarbinol.

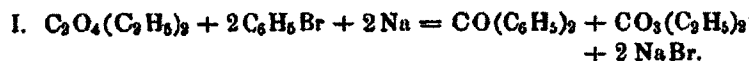
(Eingegangen am 12. October.)

Die in vorstehender Abhandlung geschilderte Bildungsweise von Nickelcarbonyl legte den Versuch nahe, die Carbonylgruppe CO in gleicher Weise an organische Radicale anzulagern, indem man die Zersetzung des Diäthyloxyesters durch Natrium in Gegenwart von organischen Halogenverbindungen vor sich gehen lässt. Einige vorläufige Versuche zeigten jedoch bald, dass die Reaction, wenn man das Ausgangsmaterial in unverdünntem Zustand anwendet und den Process durch äussere Wärmezufuhr einleitet, eine so tiefgehende ist, dass man wenig Hoffnung hatte, den gesuchten Körper auf diesem

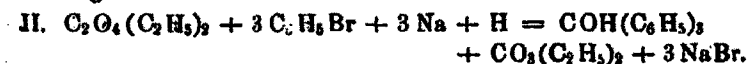
¹⁾ Diese Berichte 24, 224.

Wege zu gewinnen. Da jedoch festgestellt werden konnte, dass eine Zerlegung des Oxalesters durch Natrium in Kohlenoxyd und $\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ auch bei gewöhnlicher Temperatur in ätherischer Lösung, wenn auch nur sehr langsam, stattfindet, so wurde ausschliesslich in dieser Weise gearbeitet. Um zunächst den Verlauf der Reaction an einem voraussichtlich ziemlich glatt verlaufenden Process näher kennen zu lernen, wurden Verbindungen angewandt, die selbst ziemlich beständig sind und ein Reactionsproduct erwarten lassen, das die gleiche Eigenschaft besitzt.

Ich versuchte deshalb, aus Oxalester und Monobrombenzol das Benzophenon darzustellen und zwar auf Grund nachstehender Gleichung:



Trotzdem die Reaction sehr ruhig verlief, denn zu ihrer Durchführung bedurfte es eines Zeitraums von 14 Tagen, war wider alles Erwarten der entstandene Körper nicht das gesuchte Benzophenon, sondern ein tertiärer Alkohol und zwar Triphenylcarbinol. Nebenbei hatten sich nicht unerhebliche Mengen Benzoesäure gebildet. Die Vermuthung, dass der zur Erzeugung des Triphenylcarbinols nothwendige Wasserstoff aus dem noch nicht ganz wasserfreien Aether stammte, erscheint ausgeschlossen: denn dieser war über Natrium destillirt und längere Zeit in einer Flasche aufbewahrt worden, die mit diesem Metall in Drahtform angefüllt war. Selbst solcher, der Monate lang über Natrium gestanden hatte, änderte in keiner Weise den Gang der Reaction ab. Ein zweiter, in einer verschlossenen, mit Gasableitungsrohr versehenen Flasche angestellter Versuch zeigte, dass während seines Verlaufs eine fortwährende, wenn auch nur schwache Gasentwicklung stattfindet (in der Minute ungefähr zwei Blasen), und dass das Gas aus einer Mischung von Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht. Dasselbe wurde in mit ammoniakalischer Silberlösung gefüllten Probirgläsern aufgefangen. Jede aufsteigende Gasblase verursachte sofort eine Ausscheidung von schwarzem, pulverförmigem Silber, während sich das über der Flüssigkeit ansammelnde, unabsorbirte Gas als Wasserstoff erwies. Hieraus geht hervor, dass das Natrium ausser der Zerlegung des Oxalesters und der Bindung des Broms noch eine tiefer eingreifende Wirkung ausübt, die Reaction daher nicht in der durch die oben aufgestellte Gleichung I. angegebenen Weise erfolgen kann. Berücksichtigt man nur das eine Endproduct — Triphenylcarbinol — so kann man sie durch nachstehende Gleichung definiren:



In Wirklichkeit scheint jedoch, wie später nachgewiesen wird, der Process anders zu verlaufen, indem als Zwischenproduct zuerst Benzaldehyd gebildet wird, aus dem dann weiter das Triphenylcarbinol entsteht.

Zur Darstellung desselben verfährt man am Besten in folgender Weise:

Man löst $14\frac{1}{2}$ Theile Diäthylalester und 47 Theile Monobrombenzol in 150 Theilen wasserfreiem Aether, der sich in einer starkwandigen Flasche befindet. Hierzu fügt man $18\frac{1}{2}$ Theile Natrium, entweder in Drahtform oder in kleine Stücke zerschnitten. Obgleich nach den obigen Auseinandersetzungen die Anwendung wasserfreien Aethers überflüssig erscheint, empfiehlt es sich doch nicht, hierauf zu verzichten. Bei Verabreichung gewöhnlichen Aethers hat man nur den Nachtheil, dass man mehr Natrium gebraucht und dadurch in dem sich bildenden Niederschlag weitere Mengen Natriumhydrat anhäuft, die bei der späteren Verarbeitung hinderlich sind. Denn die Hauptarbeit des Natriums besteht anfänglich doch nur in der Entwässerung des Aethers.

Für Natriumäthylat ist von Crauston und Dittmann¹⁾ nachgewiesen, dass 1 Mol. C_2H_5ONa im Stande ist, bis zu 4 Mol. $C_2O_4(C_2H_5)_2$ in CO und $CO_2(C_2H_5)_2$ zu zerlegen, während für Natrium allein nähere Angaben fehlen. Jedenfalls kann man aber mit der Gewichtsmenge eines Atoms Natrium mehr als 1 Mol. Oxal-ester zerlegen. Nimmt man aber der Sicherheit wegen an, dass man zur Zersetzung von 1 Mol. Ester 1 Atom Natrium nöthig hat und dass das zur Bildung des tertiären Alkohols nöthige Atom Wasserstoff durch die Wirkung eines zweiten Atoms Natrium entsteht, so würde, wenn man die Gleichung II der Reaction zu Grunde legt, für die oben angegebenen Gewichtsmengen nur 11.5 Theile Natrium gebraucht werden. Weiter unten werden wir jedoch sehen, warum es vortheilhaft ist, mit einem so grossen Ueberschuss des Metalls zu arbeiten.

Die in angegebener Weise beschickte Flasche stellt man anfänglich in ein grösseres Gefäss mit kaltem Wasser. Die Reaction beginnt alsbald mit einer schwachen Gasentwicklung, während das Natrium sich mit einer braunen Haut bedeckt, die sich später ablöst und im Laufe der Zeit einen lehmfarbenen Niederschlag liefert. Gleichzeitig entstehen in der Flüssigkeit auch weisse Flocken, die später gelblich werden. Nach einigen Tagen nimmt man die Flasche aus dem Wasser heraus, um die fernere Reaction bei gewöhnlicher Zimmertemperatur unter zeitweiligem Umschütteln vor sich gehen zu lassen. Nach ungefähr 14 Tagen ist sie dann beendet.

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1870, 4.

Da eine Trennung des Niederschlags von der ätherischen Lösung durch Filtration nicht möglich ist, weil die Poren des Filters sich sehr bald verstopfen, so wird diese vorsichtig von jenem abgegossen und er selbst noch mehrere Male mit gewöhnlichem Aether ausgezogen. Zu den in einem Scheidetrichter vereinigten ätherischen Lösungen gießt man dann so viel Wasser, als zur Lösung der in demselben noch suspendirten, feinen Theilen des Niederschlags erforderlich ist. Nach tüchtigem Durchschütteln sondert sich dann der Inhalt des Trichters in zwei Flüssigkeitsschichten, deren obere ätherische eine hellgelbe Farbe besitzt, während die untere rothbraun ist. Nach Trennung beider schüttelt man die wässrige Lösung noch 3 bis 4 Mal mit Aether aus. Den Aether destillirt man im Wasserbade ab, spült den im Kolben zurückbleibenden syrupartigen Rest in ein Becherglas, das man längere Zeit wieder auf dem Wasserbade erhitzt. Der Inhalt erstarrt dann beim Erkalten zu einem braun-gefärbten Krystallbrei, von dem nach dem Absaugen der Mutterlauge auf unglasirten Porzellantellern hellgelbe Krystalle zurückbleiben. Wäscht man sie dann noch einige Male auf dem Saugfilter mit ganz wenig Petroleumäther, so nehmen sie eine gelblichweisse Farbe an. Man löst sie dann in Alkohol, kocht sie mit etwas Thierkohle und setzt dann zu dem siedenden, alkoholischen Filtrat Wasser bis zur eintretenden Trübung. Diese letztere Prozedur wiederholt man so lange, bis die ausgeschiedenen Krystalle vollständig farblos sind und bei langsamem Erhitzen zwischen 162 und 162.5° C. schmelzen. Gewöhnlich genügt 2—3maliges Umkrystallisiren. Sie besitzen dann alle Eigenschaften des Triphenylcarbinols. Sie haben ein seidenglänzendes Aussehen, schmelzen bei der oben angegebenen Temperatur und sieden bei ca. 380° C. unzersetzt. (Die Bestimmung wurde mittels eines mit Stickstoff gefüllten Quecksilberthermometers gemacht.)

Aus Alkohol krystallisirt, haben die Krystalle unter dem Mikroskop die Form sechseckiger Täfelchen. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit intensiv gelber Farbe, aus der sie dann bei Zusatz von Wasser wieder in unverändertem Zustand herausfallen. Zwei Verbrennungen ergaben:

Analyse: Ber. für $\text{COH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Procente: C 87.69, H 6.16, O 6.15.

Gef. » » 87.68, 87.57, » 6.49; 6.43.

Zur weiteren Identificirung wurde noch sein Verhalten gegen Phosphorpentachlorid untersucht, das besonders charakteristisch ist. Es entsprach ganz dem von Hemilian hierüber Gesagten¹⁾. Der aus dem Triphenylcarbinolchlorid mittels absoluten Alkohols erhaltene

¹⁾ Diese Berichte 7, 1201.

Aethyläther des Triphenylcarbinols zeigte bei langsamem Erhitzen einen Schmelzpunkt von 82.5—83° C. Bei einer Verbrennung ergab er:

Analyse: Ber. für $C \begin{matrix} (C_6H_5)_3 \\ | \\ O \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix}$.

Procente: C 87.50, H 6.94, O 5.56.

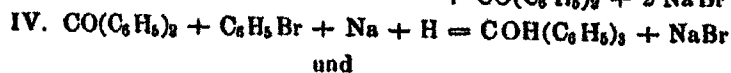
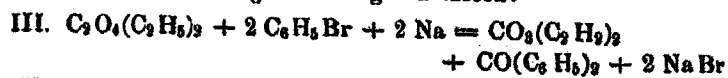
Gef. » » 87.44, » 6.96.

Zur Verarbeitung der unteren wässrigen Lösung im Scheidetrichter und des in der Reactionsflasche gebildeten Niederschlags vereinigt man beide, indem man vorher noch unangegriffenes Natrium auf mechanische Weise soviel wie möglich entfernt. Alsdann fügt man soviel Wasser hinzu, als zur Erzielung einer vollständigen Lösung nöthig ist. Dieselbe ist getrübt durch harzartige Beimengungen, besitzt eine gelbbraune Farbe und eine stark alkalische Reaction. Bei Zusatz von Säuren braust sie nur schwach auf, ein Beweis, dass die alkalische Reaction hauptsächlich von Natronhydrat herrührt. Sie wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und dann nach vorhergegangener Filtration durch Eindampfen concentrirt bis zur beginnenden Krystallisation. Beim Uebersättigen mit Schwefelsäure schied sich nun ein reichlicher, hellgefärbter Niederschlag aus, der sich durch Destilliren im Dampfstrome aus der Flüssigkeit leicht entfernen liess. Das so gewonnene Destillat, in dem Krystallflocken schwimmen, war milchig-trübe und von saurer Reaction. Nach der Neutralisation mit Kalilauge dampfte man es auf ein kleines Volumen ein. Diese Lösung zeigte alle Reactionen der neutralen benzoësauren Salze. Beim Zusatz von Salzsäure schied sich dann aus ihr ein weisser Krystallbrei aus, der nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser glänzende, weisse Krystalle gab, ganz von dem Aussehen reiner Benzoësäure. Neben dem bei 121—121.5° C. liegenden Schmelzpunkt besitzen sie alle Eigenschaften dieser Säure.

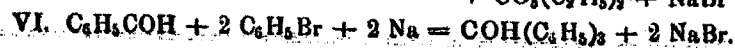
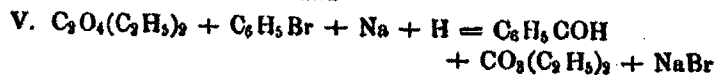
Die Menge des erhaltenen unreinen Triphenylcarbinols beträgt ungefähr $\frac{1}{4}$ der theoretischen Ausbeute. Das Gewicht der gewonnenen rohen Benzoësäure ist fast so gross, wie das des Carbinols. Dieses beweist deutlich, dass die Reaction nicht so glatt verläuft, wie in Gleichung II angenommen worden ist. Da durch die Einwirkung von Natrium auf Oxalester auch Ameisensäure gebildet wird, so ergeben sich für die Bildungswiese der Benzoësäure verschiedene Möglichkeiten. Da ich jedoch nicht im Stande bin, dieselben durch Thatsachen zu unterstützen, so unterlasse ich es, hierüber etwas zu sagen. Arbeitet man in der angegebenen Weise, so scheinen sich keine anderen Körper neben dem Carbinol und der Benzoësäure zu bilden, wenigstens nicht in nennenswerther Menge.

Bei den zuerst angestellten Versuchen jedoch, die, weil sie zur Synthese des Benzophenons nach Gleichung I führen sollten, mit

wesentlich geringeren Mengen Natriums unternommen waren, besaßen die zuerst sich ergebenden unreinen Krystalle einen stark aromatischen Geruch, der unzweifelhaft die Anwesenheit von Benzaldehyd anzeigte, aber auch die des Benzophenons nicht ausschloß. Möglicherweise konnten sich beide oder eine dieser beiden Verbindungen als Zwischenproduct gebildet haben. Der Verlauf der Reaction würde sich dann durch folgende Gleichungen wiedergeben lassen:



und



Da etwa vorhandenes Benzophenon wegen der Schwierigkeit, mit der es krystallisirt, jedenfalls in der syrupartigen Mutterlauge zu suchen war, so wurde der Krystallbrei sammt Mutterlauge in absolutem Alkohol gelöst und dann nach der von E. Fischer angegebenen Methode ¹⁾ mittels Phenylhydrazin auf Benzophenon geprüft. Das Resultat war ein negatives.

Zur Nachweise des Benzaldehyds wurde der Rückstand, der nach dem Abdestilliren des Aethers im Kolben verbleibt, sofort mit Wasser übergossen. Der Inhalt des Kolbens wurde abermals der Destillation unterworfen, jedoch nun im Dampfströme. Mit den ersten Dämpfen ging sofort ein stark lichtbrechendes Oel über, das schwerer als Wasser war und neben einem ätherartigen einen deutlichen Geruch nach Benzaldehyd hatte. Der Gehalt hiervon war jedoch sehr gering. Denn die Reaction mit Natriumbisulfit war nicht sehr scharf. Erst bei Anwendung von Phenylhydrazin nach E. Fischer ²⁾ erhielt man einen deutlichen Niederschlag. Der Rest des Oeles wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Es begann bei 85° C. zu sieden, das Thermometer stieg dann stetig, aber langsam, am langsamsten zwischen 120 und 130° C. (Siedepunkt des Kohlensäureesters 125° C.). Bei 170° C. wurde mit der Destillation aufgehört und der geringe Rückstand, der einen ausgesprochenen Geruch nach Benzaldehyd aufwies, abermals mit Natriumbisulfit und Phenylhydrazin geprüft. Man erhielt jetzt in beiden Fällen einen Niederschlag. Man darf daher wohl annehmen, dass die Reaction in der Weise verläuft, dass sich zuerst Benzaldehyd bildet nach Gleichung V, der dann unter dem Einflusse des Natriums sich mit Brombenzol nach Gleichung VI zu Triphenylcarbinol umsetzt. Ist dieses richtig, so

¹⁾ Diese Berichte 17, 526.

²⁾ A und O, 534.

ist auch zu vermuthen, dass man durch Anwendung grösserer Mengen Natriums nicht nur ein von Benzaldehyd freies Reactionsproduct, sondern auch eine grössere Ausbeute erzielen würde. Der Versuch bestätigte beides und dieses ist der Grund, weshalb man vortheilhaft mit einem so grossen Ueberschuss von Natrium arbeitet.

Diese Ergebnisse erzeugten von selbst die Frage, ob es nicht möglich sei, aus Benzaldehyd und Benzophenon in gleicher Weise direct Triphenylcarbinol darzustellen. Beides erschien von vornherein sehr wahrscheinlich, da bekanntlich Benzaldehyd durch naschenden Wasserstoff in Benzylalkohol und Benzophenon in Diphenylcarbinol umgewandelt wird. Der Versuch beantwortete diese Frage für beide Körper in bejahendem Sinne.

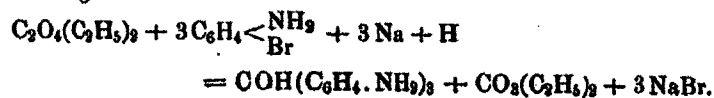
Zur Darstellung aus Benzaldehyd wurden 13 g gewöhnlicher Benzaldehyd, 31 g Monobrombenzol in 100 g wasserfreiem Aether gelöst und nun 7 g fein zertheiltes Natrium hinzugefügt. Im übrigen wurde ganz so verfahren, wie oben angegeben. Auch hier findet nur schwache Gasentwicklung statt, selbstverständlich aber nur von Wasserstoff. Die Gewichtsmenge der erhaltenen Krystalle betrug nach dem Absaugen der Mutterlauge auf unglasirtem Porzellanteller ca. 15 g, also 58 pCt. der theoretischen Ausbeute, die 26 g erfordert. Benzoesäure hatte sich auch bei diesem Process gebildet und zwar in einer Menge von ca. 4 g in rohem Zustande. Durch diesen Versuch erhält die Annahme, dass die Bildung von Triphenylcarbinol aus Oxalester und Monobrombenzol in Wirklichkeit nach Gleichung V und VI vor sich geht, eine weitere Stütze.

Ein noch günstigeres Resultat, sowohl hinsichtlich der Menge als auch der Reinheit des Productes, ergab die Verarbeitung des Benzophenons. Man nahm 18.2 g Benzophenon, 15.7 g Monobrombenzol, 5 g Natrium und 100 g wasserfreien Aether und verfuhr ganz so wie oben. Auch hier findet eine schwache Gasentwicklung von Wasserstoff statt. Der Niederschlag aber, der sich auf dem Boden der Flasche ablagert, hat hier eine tief indigoblaue Farbe, die jedoch an der Luft sofort in Gelbbraun umschlägt. Nach dem Abdestilliren des Aethers erstarrt der Restinhalt des Kolbens sofort zu einer fast trocknen, nur wenig gefärbten Krystallmasse. Das Gewicht betrug 28 g gegenüber einer theoretischen Ausbeute von 26 g reinen Triphenylcarbinols. Die Umsetzung verläuft also fast quantitativ. Aber auch hier findet eine Bildung von Benzoesäure statt, wenn auch nur in geringer Menge. Das Gewicht der unreinen Säure betrug 0.6 g.

Der überaus glatte Verlauf dieser Reaction machte die Hoffnung rege, dass man in gleicher Weise auch tertiäre Alkohole der aliphatischen Reihe würde herstellen können. Ich versuchte daher durch Einwirkung von Natrium auf Aceton und Methyljodid, die in mit Wasser gesättigtem Aether gelöst waren und der durch weiteren Zu-

satz von Wasser immer in diesem Zustand erhalten wurde, Trimethylcarbinol zu gewinnen. Nach Beendigung der Reaction zeigte der Flascheninhalt deutlich den charakteristischen Geruch dieses Alkohols. Durch fractionirte Destillation erhielt man endlich eine verhältnissmässig nur geringe Menge eines Destillats, das zwischen 78—86° C. siedete und die oben erwähnte Eigenschaft in verstärktem Maasse besass. Trotzdem bestand es der Hauptsache nach aus Isopropylalkohol, der bekanntlich mit Trimethylcarbinol den gleichen Siedepunkt 82.9° C. hat. Trotz mannichfacher Variation der Versuchsbedingungen gelang es nicht, günstigere Resultate zu erzielen. Eine Bildung von Trimethylcarbinol findet daher auf diesem Wege wohl statt, jedoch ist die Menge so gering, dass er sich nicht zu seiner Darstellung eignet.

Darf man das *p*-Rosanilin als *p*-Triamidotriphenylcarbinol ansprechen, so konnte man erwarten, dass es sich auch bilden würde, wenn man die Zerlegung des Oxalesters durch Natrium in Gegenwart von *p*-Bromanilin vor sich gehen liesse und zwar nach folgender Gleichung:



Die Versuche entschieden jedoch trotz mannichfacher Abänderungen einstweilen in verneinendem Sinne, ein Resultat, das durch die Versuche von Claus¹⁾ vielleicht seine Erklärung findet. Man erhält zwar zwei verschiedene stickstoffhaltige Körper von hohem Schmelzpunkt und grosser Beständigkeit, aber von ganz anderen Eigenschaften als die des Rosanilins, die daher noch einer näheren Untersuchung bedürfen.

Ich bin jetzt damit beschäftigt, die Frage einer Prüfung zu unterziehen, ob die angegebenen Darstellungsmethoden für Triphenylcarbinol allgemein gültig sind in der aromatischen Reihe, sich also auch zur Gewinnung der höheren Homologen dieses tertiären Alkohols anwenden lassen.

Leipzig, October 1895.

¹⁾ Diese Berichte 16, 305.

501. H. G. Söderbaum: Ueber ein Isomeres des Diphenyloxäthylamins.

(Eingegangen am 12. October.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte¹⁾ veröffentlichte Abhandlung des Hrn. E. Erlenmeyer jun.: »Ueber Isodiphenyloxäthylamin, ein Condensationsproduct von Benzaldehyd und Glycooll«²⁾ veranlasst mich, nachfolgende, dasselbe Gebiet streifende Beobachtungen mitzuthellen, die ich schon im Laufe des vorigen Semesters gemacht habe, die ich aber — in Rücksicht auf die genannte Publication des Hrn. Erlenmeyer — nunmehr nicht weiter verfolgen werde.

Gelegentlich einer Untersuchung in der Azoxol- bezw. Azthiolreihe³⁾, wobei ich das Diphenyloxäthylamin als Ausgangsmaterial benutzte, wurde eine grössere Menge dieser Base (im Ganzen etwa 40–50 g) hauptsächlich nach der von Goldschmidt und Polonowska gegebenen Vorschrift³⁾ aus Benzoinoxim hergestellt und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Als nun die benzolischen Mutterlaugen einige Zeit sich selbst überlassen wurden, hatte sich nach wochenlangem Stehen eine geringe Quantität (etwa 3 g) eines schön krystallisirenden, basischen Körpers abgesetzt, der sich durch seinen niedrigeren Schmelzpunkt als von dem Hauptproducte der Reaction verschieden erwies. Das Rohproduct schmolz etwas unscharf bei 123–127°, liess sich aber durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol ohne Schwierigkeit reinigen, wobei sich der Schmelzpunkt auf 129° scharf einstellte.

Die neue Base ist in Alkohol und heissem Benzol leicht, in Petroläther nur sehr schwer löslich. Aus der benzolischen Lösung scheiden sich beim Erkalten rein weisse, rosettenförmige Krystallaggregate aus. Die einzelnen Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als wasserhelle, rechteckige Tafeln und lassen sich somit von der Polonowska-Goldschmidt'schen Verbindung leicht unterscheiden, die aus demselben Lösungsmittel immer in Form feiner Nadelchen erhalten wurde. Von verdünnten Säuren wird der neue Körper ohne Schwierigkeit aufgenommen und aus der Lösung beim Neutralisiren mit Alkalien als krystallinischer Niederschlag wieder abgetrennt. Wie die Analyse darthut, ist er mit dem Diphenyloxäthylamin von Goldschmidt und Polonowska isomer.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}NO$.

Procente: C 78.87, H 7.04, N 6.57.

Gef. » » 78.75, » 7.06, » 7.06.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1866.

²⁾ Diese Berichte 20, 492.

³⁾ Diese Berichte 28, 1897.

Eine Molekulargewichtsbestimmung, nach der Beckmannschen Gefrierpunktmethode in Benzollösung ausgeführt, ergab, wie zu erwarten, auf die einfache Formel $C_{14}H_{15}NO$ stimmende Zahlen.

Ber. M 213.

Gef. » 224.

Das salzsaure Salz wird zunächst als gelatinöse, halbdurchsichtige Masse erhalten, wenn man die Base mit verdünnter Salzsäure erwärmt und die entstandene klare Lösung alsdann schnell abkühlt wobei sie zu einem steifen, gallertartigen Brei geseht, oder einfach, wenn man die trockene Base mit sehr wenig kalter Salzsäure durchfeuchtet. Diese amorphe Modification wandelt sich jedoch bald in eine weisse, aus feinen Nadeln bestehende, krystallinische Masse um.

Das Chloroplatinat, $2 C_{14}H_{15}NO \cdot H_2PtCl_6$, wurde beim Hinzufügen von Platinchlorid zu einer nicht zu verdünnten wässrigen Lösung des Chlorhydrats allmählich als hochgelber, krystallinischer Niederschlag abgeschieden: Vierseitige, schiefwinkelige Täfelchen von rhombischem Umriss, oder — besonders nach längerem Verweilen in der Mutterlauge — dicke, rhomboederähnliche Krystalle, häufig zu treppenförmigen Aggregaten vereinigt. Das Salz ist wasserfrei. Es schmilzt unter Zersetzung und Aufblähen bei etwa 213° .

Analyse: Ber. Procente: Pt 23.99.

Gef. » » 23.27.

Zum Vergleich wurde unter genau denselben Versuchsbedingungen das entsprechende Doppelsalz der hochschmelzenden ¹⁾ Base dargestellt. Dabei gelang es aber nicht, das von Goldschmidt und Polonowska beschriebene, in Blättchen krystallisierende Salz



zu erhalten. Anstatt dessen wurden zwei verschiedene, in Nadeln krystallisierende Chloroplatinate von höherem Wassergehalt beobachtet, und zwar:

a) $2 C_{14}H_{15}NO \cdot H_2PtCl_6 + 6H_2O$; aus einer neutralen, ziemlich concentrirten Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von Platinchlorid erhalten. Haarfeine, biegsame, zu Büscheln vereinigte Nadeln von strohgelber Farbe, die bei etwa 190° unter Gasentwicklung und Braunwerden schmelzen. Bei anhaltendem Erhitzen auf 115° entweichen 5 Moleküle Wasser.

Analyse: Ber. Procente: $5 H_2O$ 9.50, Pt 20.63.

Gef. » » 9.61, » 20.61.

Das Chloroplatinat ist in heissem Wasser leicht löslich und lässt sich daraus unter Umständen in unveränderter Form wiedergewinnen.

¹⁾ Nach meiner Beobachtung schmolz ein sorgfältig gereinigtes Präparat dieser Base constant bei 162.5° .

Bei einem Versuche, eine grössere Menge umzukrystallisiren, wurde es jedoch in das um 2 Wassermoleküle ärmere Salz:

b) $2 C_{14} H_{15} NO \cdot H_2 Pt Cl_6 + 4 H_2 O$, vollständig umgewandelt. Dasselbe stellt spröde, flache, zugespitzte Nadeln von höchgelber Farbe dar, die sich bei etwa $198-199^\circ$ zersetzen. Für die Analyse wurde das Salz bei 105° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Es verlor dabei annähernd 3 Moleküle Wasser.

Analyse: Ber. Procente: $3 H_2O$ 5.95, Pt 21.45.¹⁾
Gef. " " 5.44, " 21.67.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass das Chloroaurat des hochschmelzenden Diphenyloxäthylamins aus concentrirten Lösungen in grossen, orangefarbenen Krystallen anschiesst, während das entsprechende Salz der niedrighschmelzenden Base unter ebensolchen Bedingungen ölig ausfällt.

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die vorstehend beschriebene, beim Reduciren des Benzofnoxims als Nebenproduct entstehende Base mit dem angeblich bei 128° schmelzenden Körper identisch, welcher von Polonowska²⁾ bei der Reduction des Benzilmonoxims mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung beobachtet, der schlechten Ausbeute wegen jedoch nicht näher untersucht werden konnte.

Die Identität meiner Verbindung mit dem Erlenmeyer'schen Isodiphenyloxäthylamin wird durch die nahe Uebereinstimmung der Schmelzpunkte ebenfalls sehr wahrscheinlich gemacht; eine endgültige Entscheidung dieser Frage dürfte indessen — in Erwartung der näheren, in Aussicht gestellten Charakterisirung der letztgenannten Base — vor der Hand am sichersten dahingestellt werden.

¹⁾ Das um ein Wassermolekül ärmere Salz würde 6.07 pCt. Wasser und 21.88 pCt Platin verlangen, weshalb obige Formel nur mit Vorbehalt gegeben wird.

²⁾ Diese Berichte 21, 488.

502. E. Schunck und L. Marchlewski: Zur Kenntniss der rothen Isomeren des Indigotins und über einige Derivate des Isatins.

[2. Abhandlung.]

(Eingegangen am 12. October.)

In unserer ersten gleich betitelten Abhandlung¹⁾ lieferten wir den Beweis, dass sämtliche beschriebenen rothen Isomeren des Indigotins identisch sind. Der Beweis wurde durch den Vergleich der physikalischen Eigenschaften der Körper, sowie auch durch die Thatsache, dass alle drei dasselbe Indileucin liefern, erbracht.

Wir sind nun in der Lage mitzuthellen, dass die Identität der Körper noch weiterhin dadurch erhärtet wird, dass sämtliche drei denselben Körper bei der acetylirenden Reduction liefern. Letztere wird in folgender Art ausgeführt. Indirubin, natürlich vorkommend, oder durch Reduction von Isatinchlorid oder schliesslich durch Wechselwirkung von Isatin und Indoxyl dargestellt, wird in Essigsäureanhydrid gelöst, mit viel entwässertem Natriumacetat versetzt und bei Kochtemperatur mit Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt. Es tritt bald beinahe gänzliche Entfärbung ein und sobald dies der Fall war, wurde die Flüssigkeit, nach dem Verdünnen mit kaltem Eisessig in viel Wasser gegossen und die Suspension tüchtig durchgeschüttelt. Es entsteht eine gelbe, flockige Fällung, die nach dem Waschen und Trocknen, aus wenig siedendem Eisessig umkrystallisirt wird. Man bekommt so schwach rosa gefärbte, schöne, stark glänzende Nadelchen, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren nicht ganz farblos zu erhalten waren. In allen drei Fällen wurde derselbe bei 204° schmelzende Körper gewonnen.

Eine nähere Untersuchung zeigte, dass derselbe bereits ein weiter entfernter Abkömmling des Indirubins ist. Alkalien beispielsweise vermögen kein Indirubin zu regeneriren. Der Körper steht also nicht in gleichem Verhältniss zu Indirubin, wie der von Liebermann und Dickhuth²⁾ auf gleiche Art aus Indigotin gewonnene Körper zu letzterem.

Hingegen steht der Körper in naher Beziehung zum Indileucin, er zeigt ähnliche Eigenschaften und liefert beim Kochen mit Alkalien Indileucin, welches durch den Schmelzpunkt identificirt wurde.

Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol, ziemlich leicht in Eisessig. Letztere Lösung giebt mit Ferrichlorid eine stark dunkelgrüne Färbung und mit Natriumnitrit eine orangene Lösung. Einer Stickstoffbestimmung nach ist der Körper als als Monoacetylundileucin aufzufassen.

¹⁾ Diese Berichte 28, 539.

²⁾ Diese Berichte 24, 4130.

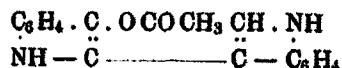
Analyse: Ber. für $C_{19}H_{14}N_2O_2$.

Procente: N 9.65.

Gef. » » 10.00.

Der Körper wurde für die Analyse bei 115° getrocknet.

Seine Constitution wird wahrscheinlich der folgenden Formel entsprechen:

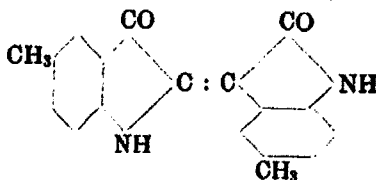


Die Imidgruppen, welche höchst wahrscheinlich den Anlass zu den oben angegebenen Farbenreactionen geben, sind durch keine Acetylgruppen neutralisirt.

Dimethylindirubin.

Bei der Reduction des *p*-Methylisatinchlorids (dargestellt aus *p*-Toluidin und Dichloressigsäure nach der Meyer'schen Methode) mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung entsteht neben dem Dimethylindigo — Dimethylindirubin, welches in derselben Weise getrennt und gereinigt wurde, wie es Baeyer¹⁾ im Falle des sog. Indipurpurs aus Isatinchlorid vorschrieb.

Die Eigenschaften des Dimethylindirubins sind denen des Indirubins selbst äusserst ähnlich. Es krystallisirt aus Anilin in chocoladenbraunen Nadeln. Was die Constitutionsformel anbelangt, so wird höchst wahrscheinlich die folgende richtig sein:



Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_2$.

Procente: C 74.47, H 4.92.

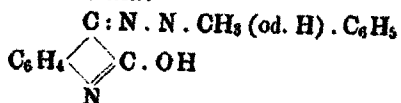
Gef. » » 74.61, » 4.98.

Methylphenylhydrazon des Isatins.

Dieser Körper wurde durch Kochen der alkoholischen Lösung des Isatins mit Methylphenylhydrazin und etwas Essigsäure dargestellt. Nach Wasserzusatz und dem Erkalten scheidet sich das Methylphenylhydrazon in Gestalt von orangenen Nadeln ab, die zweimal aus Alkohol umkrystallisirt werden. Sie schmelzen bei $172\text{--}173^\circ$. Die Darstellung dieses Körpers war uns insofern interessant, als durch den Vergleich seiner Eigenschaften mit denen des Phenylhydrazons des Isatins entschieden werden konnte, ob dem letzteren wirklich die Hydrazonformel zuzuschreiben ist, oder ob nicht etwa in diesem

¹⁾ Diese Berichte 12, 459.

Körper, ähnlich wie bei manchen Hydrazone der Chinone, eine Wanderung des Wasserstoffs anzunehmen sei, die in Folge dessen das Isatinhydraton zum Azokörper stempeln würde. Der Vergleich beider Körper lehrte jedoch, dass sie durchweg sich analog verhalten und da im Methylphenylhydraton die Methylgruppe erfahrungsmässig als nicht wanderungsfähig anzusehen ist, so muss diesem Körper, wie auch dem Phenylhydraton des Isatins, thatsächlich die Phenylhydratonformel zugeschrieben werden:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$.

Procente: N 16.78.

Gef. " " 17.01.

Acetylmethylphenylhydraton des Isatins

entsteht bei längerem Kochen des Methylphenylhydratons mit Essigsäureanhydrid. Das Reactionsproduct, welches durch Wasserzusatz abgeschieden wird, kann aus Alkohol umkrystallisirt werden. Erhalten in der Weise gelbe Nadelchen, die bei 145° schmelzen:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: N 14.33.

Gef. " " 14.41.

Durch Kochen mit Alkalien wird das Acetylproduct verseift, unter Regenerirung des Methylphenylhydratons vom Schmp. 173° . Endlich möge noch das

β -Naphthylhydraton des Isatins

erwähnt werden. Es bildet sich leicht beim Kochen von Isatin in alkoholischer Lösung mit salzsaurem β -Naphthylhydratin unter Zusatz von Natriumacetat. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man dunkelgelbe Nadelchen, die bei 234° schmelzen.

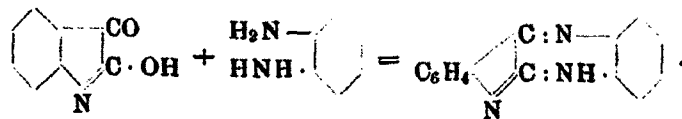
Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$.

Procente: N 14.6.

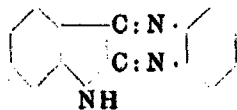
Gef. " " 14.7.

Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Isatin.

Isatin, welches nach Baeyer in seiner normalen Form als Oxochinon aufzufassen ist, reagirt leicht mit *o*-Phenylendiamin, analog wie z. B. Oxynaphtochinon. Die Reaction lässt sich durch die folgende Gleichung versinnlichen:



Der gebildete Körper, der vielleicht noch den echten Isatinring enthält und welcher ausserdem mit dem Monohydroazincplex versehen ist, dürfte als Isatomonohydrophenazin bezeichnet werden. Andererseits ist es nicht ausgeschlossen, dass das Isatin in obiger Reaction in seiner Pseudoform reagirt, und in Folge dessen käme dem Körper die Constitution zu:



und es wäre dann als Indophenazin aufzufassen; schliesslich ist es auch nicht unmöglich, dass der Körper, ähnlich wie manche analoge Substanzen, eine desmotrope Verbindung ist und im Sinne beider genannten Formeln zu reagiren vermag.

Hinsberg ¹⁾, der einen analogen Körper unter den Händen hatte, formulirte ihn mit Hilfe der Pseudoisatinformel, ohne jedoch Beweise für die Richtigkeit einer solchen Interpretation zu erbringen. Die Frage wird sicher entschieden werden, sobald sich zeigen wird, dass das Phenylirungsproduct des Reactionsproductes von Isatin und *o*-Phenylendiamin identisch oder verschieden ist von dem Einwirkungsproduct von Isatin auf *o*-Amidodiphenylamin. Versuche in dieser Richtung sind bereits in Angriff genommen. Ueber das Resultat soll bald berichtet werden, sowie auch über das Umsetzungsproduct von Acetyl-*ps*-Isatin und *o*-Phenylendiamin und sein Zeretzungsproduct, einen ungemein schönen und in mancher Beziehung interessanten Körper. Da ersterer Körper übrigens nicht identisch ist mit dem Acetylrungsproduct des aus Isatin und dem Diamin erhaltenen Körpers, so werden wir vorläufig letzteren als Isatomonohydrophenazin bezeichnen.

Isatomonohydrophenazin.

Isatin wird in verdünnter Essigsäure gelöst und mit der berechneten Menge von *o*-Phenylendiamin versetzt. Die Lösung wird zum Kochen erhitzt, worauf sich sofort ein dicker Niederschlag von gelben Krystallen abscheidet. Die Masse wird nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und einige Mal aus Alkohol, in welchem sie sich nicht leicht löst, umkrystallisirt. Man erhält so schöne, gelbe Nadeln, die bei 285–287° schmelzen. Sie lösen sich, wie gesagt, schwer in Alkohol, leicht in Aether, warmem Chloroform und Benzol. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt der Körper in prächtigen, gelben Nadeln. In concentrirten Mineralsäuren löst er sich mit rothbrauner Farbe. Aus diesen Lösungen fällt Wasser im

¹⁾ Diese Berichte 19, 487.

ersten Augenblick nichts; nach einigem Stehen bildet sich jedoch ein Magma von feinen Kryställchen, welche die ursprüngliche Substanz vorstellen und bei derselben Temperatur schmelzen. Die Lösung in concentrirter Salzsäure kann gekocht werden, ohne dass die Substanz zersetzt wird, eine Thatsache, die bereits darauf hinweist, dass der Körper nicht durch Wechselwirkung von 2 Mol. Isatin und einem Mol. *o*-Phenylendiamin entstand, dass mit anderen Worten kein sozusagen doppeltes Phenylimesatin entstand, da solche Körper bekanntlich durch Säuren leicht in ihre Componenten gespalten werden.

In Alkalien ist der Körper so gut wie unlöslich, beim Kochen wird die Flüssigkeit jedoch gelb, ein Zeichen, dass ein kleiner Theil doch in Lösung geht. In alkoholischem Alkali löst er sich mit rothbrauner Farbe. Die alkoholische Lösung giebt mit mit Ammoniak übersättigtem Silbernitrat eine orangerothe, gallertartige Fällung eines Silbersalzes, welches ähnlich constituirt sein muss wie die Silbersalze Imidogruppen enthaltender Stoffe, der Pyrrolabkömmlinge beispielsweise oder der Imidazole.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_3$.

Procente: C 76.71, H 4.11, N 19.27

Gef. » » 76.88, » 4.12, » 19.17



entsteht sehr leicht beim Kochen von Isatomonohydrophenazin mit Essigsäureanhydrid. Beim Erhalten der Lösung scheiden sich weisse Nadelchen ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bei 202° schmelzen.

In concentrirter Salzsäure löst sich das Acetylproduct äusserst schwer mit gelber Farbe; beim Kochen der Suspension wird es verseift, wobei die Lösung rothbraun wird.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}N_3O$.

Procente: C 73.56, H 4.21, N 16.09.

Gef. » » 73.20, » 4.66, » 16.47.

Hier sei erwähnt, dass das Reactionsproduct von *o*-Phenylendiamin und Acetylpseudoisatin bei $260-261^{\circ}$ schmilzt.

Silbersalz des Isatomonohydrophenazins,



wird dargestellt durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Isatomonohydrophenazin und ammoniakalischem Silbernitrat. Im nassen Zustande ist dasselbe gallertartig, rothbraun, dem Ferrihydroxyd ähn-

lich; nach dem Trocknen und Verreiben bekommt man ein rothbraunes Pulver. Für die Analyse wurde das Präparat bei 110—115° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_3Ag$.

Procente: Ag 33.12.

Gef. » » 32.91.

m-Chlorisatomonohydrophenazin,



entsteht in ganz derselben Weise wie das nicht chlorirte Product, bei Anwendung von *m*-Chlorisatin und *o*-Phenylendiamin. Es ist schwer löslich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen gelben Nadelchen. Leichter löslich in siedendem Eisessig, Aether und Chloroform. Aeusserst schwer löslich in concentrirter Salzsäure und in Berührung damit orangeroth werdend. In Alkalien ist es leichter löslich als Isatomonohydrophenazin; es ist auch leicht löslich in alkoholischem Ammoniak. Die Anwesenheit des Chloratoms hat jedenfalls den sauren Charakter des Körpers erhöht. Die alkoholisch-ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen orangerothern, gallertartigen Niederschlag. Schmilzt noch nicht bei 300°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9ClN_3$.

Procente: C 66.27, H 3.15.

Gef. » » 66.0, » 3.4.

Acetyl-*m*-chlorisatomonohydrophenazin

bildet sich äusserst leicht beim Kochen des obigen Productes mit Essigsäureanhydrid. Aus der erkalteten Lösung krystallisirt es in weissen Nadelchen. Schmp. 215°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}ClN_3O$.

Procente: N 14.21.

Gef. » » 14.42.

Es liegt auf der Hand, dass auch andere Derivate des Isatins in obigem Sinne mit *o*-Phenylendiamin reagiren werden.

Es wird beispielsweise nicht besonders grosse Schwierigkeiten bieten, Körper darzustellen, die Hydroxyl- resp. Amidgruppen enthalten, und die demnach in gewisser Beziehung zu den Eurhodinen und Eurhodolen stehen würden. Selbstverständlich kann auch *o*-Phenylendiamin durch andere *o*-Diamine ersetzt werden.

Das Studium solcher Körper hat für uns besonders deswegen ein Interesse, weil sie die ersten Repräsentanten einer Körperklasse sind, die einerseits in naher Beziehung zum Pyrrol resp. Indol stehen und andererseits Charaktere besitzen, die sie in Beziehung zu wohl be-

kannten Farbstoffen bringen, nämlich den Indulinen und Safraninen. Auch in der Natur kommen Farbstoffe vor, die Abkömmlinge des Pyrrols sind, und zwar die wichtigsten Erzeugnisse der Natur, nämlich der Blutfarbstoff und das Chlorophyll¹⁾, Thatsachen, die eine vielseitige Ausbaugung dieser Körperklasse lohnend machen dürften.

Kersal, Manchester.

508. Arthur Speier: Ueber die Verbindungen des Acetons mit einigen mehrwerthigen Alkoholen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. October.)

Nach den Beobachtungen von E. Fischer²⁾ lassen sich die mehrwerthigen Alkohole durch sehr verdünnte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit dem Aceton verbinden. Das Glycerin nimmt dabei ein Molekül Aceton auf, der Mannit dagegen fixirt drei Moleküle desselben. Da bei den stereoisomeren Alkoholen die Anlagerung der Aldehyde nach früheren Versuchen von E. Fischer³⁾ durch die Configuration stark beeinflusst wird, so durfte man erwarten, dass ähnliche Unterschiede bei der Fixirung des Acetons zu Tage treten würden. Ich habe deshalb auf Veranlassung von Hrn. Prof. Fischer die leichter zugänglichen Polyalkohole mit dem Keton combinirt, hier aber einen viel gleichmässigeren Verlauf der Reaction beobachtet, als es bei dem Bittermandelöl der Fall ist; denn Erythrit, Arabit und Adonit nehmen zwei Moleküle Aceton auf, Sorbit und α -Glucoheptit liefern ebenso wie der Mannit ein Triacetonderivat; nur der Dulcit macht eine Ausnahme, weil hier eine Diacetonverbindung entsteht. Beim Trimethylenglycol endlich sind meine Bemühungen, ein Acetonderivat zu gewinnen, überhaupt erfolglos geblieben.

Diaceton - Erythrit, $C_4H_8O_4(C_3H_6)_2$.

Schüttelt man feingepulverten Erythrit mit der achtfachen Menge trockenem Aceton (Sdp. 56—58°), welches 1 pCt. gasförmige Salzsäure enthält, so löst er sich rasch auf, und nach zwölfstündigem Stehen ist die Reaction beendet. Durch Schütteln mit gepulvertem Bleicarbonat wird nun die Salzsäure entfernt, und das Filtrat verdampft. Der zurückbleibende schwach gelbe Syrup erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Die Ausbeute ist quantitativ.

¹⁾ Siehe unsere dritte Abhandlung: »Zur Chemie des Chlorophylls«, Liebig's Annalen.

²⁾ Diese Berichte 28, 1167.

³⁾ Diese Berichte 27, 1530.

Aus wenig 50procentigem Alkohol krystallisirt das Product in feinen, farblosen Prismen, welche, über Schwefelsäure getrocknet, die Formel $C_{10}H_{18}O_4$ haben.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O_4$.

Procente: C 59.4, H 8.9.

Gef. » » 59.37, » 8.7.

Der Diaceton-Erythrit schmeckt bitter, schmilzt bei 56° und siedet unter dem Druck von 29 mm bei $105-106^\circ$ ganz unzersetzt. Bei der Destillation unter Atmosphärendruck findet eine partielle Zersetzung statt. Die Verbindung ist in Wasser, Chloroform, Essigäther, Eisessig, Benzol und Ligroin sehr leicht, in Aether dagegen schwer löslich, mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich sehr rasch. Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird sie glatt in die Componenten gespalten.

Diaceton-Arabit, $C_5H_8O_5 (C_3H_6)_2$.

Fein gepulverter Arabit wird in eine Stöpselflasche gegeben und mit der zwanzigfachen Menge trockenem Aceton, das 1 pCt. Salzsäuregas enthält, bis zur Lösung geschüttelt. Man lässt das Gemenge zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen; dann wird die Hauptmenge der Salzsäure mit gepulvertem Bleicarbonat, der Rest mit Silberoxyd entfernt. Nach dem Filtriren wird das Aceton im luftverdünnten Raume verdampft und der hinterbleibende Syrup der Destillation im Vacuum unterworfen, wobei er bei dem Druck von 23 mm bei 145° bis 152° siedet.

Die Ausbeute ist sehr gut. Der Diaceton-Arabit ist ein farbloser Syrup von bitterem Geschmack und hat, über Potasche getrocknet und im Vacuum destillirt, die Zusammensetzung: $C_{11}H_{20}O_5$.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{20}O_5$.

Procente: C 56.89, H 8.62.

Gef. » » 56.55, » 8.63.

Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Essigäther, Eisessig, Benzol, Ligroin und kaltem Wasser. Viel schwerer löst er sich in heissem Wasser; in Folge dessen trübt sich die kalte Lösung beim Erwärmen. Bei längerem Kochen der Verbindung mit Wasser tritt Zerfall in die Componenten ein.

Diaceton-Adonit, $C_5H_8O_5 (C_3H_6)_2$.

Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man genau ebenso wie bei der Bereitung der vorhergehenden Verbindung. Der Diaceton-Adonit ist gleichfalls ein farbloser Syrup von bitterem Geschmack, siedet unter 17 mm Druck bei $150-155^\circ$ und hat über Potasche getrocknet und im Vacuum destillirt die Zusammensetzung: $C_{11}H_{20}O_5$.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{20}O_6$.

Procente: C 56.89, H 8.62.

Gef. » » 56.69, » 8.75.

Er wird gleichfalls beim Kochen mit Wasser in die Componenten gespalten und zeigt ähnliche Löslichkeit wie das Arabitderivat.

Diaceton-Dulcit, $C_6H_{10}O_6(C_2H_6)_2$.

Da der Dulcit sich sehr schwer in Aceton löst, so ist bei der Bereitung der Acetonverbindung darauf zu achten, dass er in fein gebuteltem Zustande zur Anwendung gelangt; trotzdem ist zur vollständigen Lösung dreistündiges, heftiges Schütteln mit der zwanzigfachen Menge trockenem Aceton, das 1 pCt. gasförmige Salzsäure enthält, erforderlich; nach vierstündigem Stehen der Lösung ist die Reaction beendet. Durch Schütteln mit gepulvertem Bleicarbonat wird nun die Salzsäure entfernt, und das Filtrat verdampft. Der zurückbleibende gelbe Syrup erstarrt beim Erkalten krystallinisch. — Die Ausbeute ist quantitativ. — Das Product krystallisirt aus wenig Benzol in kleinen, farblosen Säulen, die über Schwefelsäure getrocknet, die Formel $C_{12}H_{22}O_6$ haben.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{22}O_6$.

Procente: C 54.96, H 8.39.

Gef. » » 54.69, » 8.6.

Der Diaceton-Dulcit schmeckt bitter, schmilzt bei 98° und siedet unter dem Druck von 18 mm bei $193-195^\circ$ ganz unzersetzt. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigäther, Aether, Chloroform und Eisessig; schwer löslich dagegen in Ligroin; mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich. Mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wird der Diaceton-Dulcit rasch in seine Componenten zerlegt.

Triaceton-Sorbit, $C_6H_8O_6(C_2H_6)_3$.

Während die Lösung des Mannits und Dulcits in Aceton nur äusserst langsam erfolgt, löst sich gepulverter Sorbit in der zwanzigfachen Menge trockenem Aceton, das 1 pCt. Chlorwasserstoff enthält, beim Schütteln sehr rasch auf. Man lässt die Lösung zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen, entfernt die Hauptmenge der Salzsäure mit Bleicarbonat, den Rest mit Silberoxyd, und verdampft das Filtrat. Der zurückbleibende schwach gelbe Syrup wird sofort der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen; der Triaceton-Sorbit siedet bei 25 mm Druck bei $170-175^\circ$. Die Ausbeute ist gut.

Beim Abkühlen erstarrt der Syrup zu einer krystallinischen Masse, die, in sehr wenig absolutem Aether gelöst, über Potasche getrocknet und im Vacuum destillirt, die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O_6$ hat.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{28}O_6$.

Procente: C 59.6, H 8.6.

Gef. » » 59.3, » 8.88.

Der Triaceton-Sorbit ist eine farblose, strahlig-krySTALLINISCHE Masse, und besitzt einen bitteren Geschmack; bei 36° beginnt er zu sintern und ist bei 45° klar geschmolzen. Das Product ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aether, Aceton, Essigäther, Eisessig, Ligroin, Petroläther, Benzol; unlöslich dagegen in Wasser. In kleinen Mengen ist es unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig, beim anhaltenden Kochen mit Wasser wird es glatt in seine Componenten gespalten.

Triaceton- α -Glucoheptit, $C_7H_{10}O_7(C_3H_6)_3$.

Die Verbindung entsteht unter den gleichen Bedingungen wie die vorige; nur erfolgt die Lösung des α -Glucoheptits in dem Aceton etwas langsamer.

Nach Entfernung der Salzsäure wird die Lösung verdampft und der zurückbleibende Syrup sofort der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen; er siedet bei 24 mm Druck bei 200 — 201° . Die Ausbeute ist gut.

Das Product wurde für die Analyse mit frisch geglühter Potasche versetzt, im zugeschmolzenen Röhrchen drei Stunden auf 100° erhitzt, dann von der Potasche abgossen und im Vacuum destillirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{28}O_7$.

Procente: C 57.7, H 8.4.

Gef. » » 57.01, » 8.4.

Der Triaceton- α -Glucoheptit ist ein dicker, schwach gelber Syrup, der bitter schmeckt. In kaltem Wasser ist die Verbindung verhältnissmässig leicht löslich; leicht löslich ist sie in Aethylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Aether, Essigäther, Chloroform, Eisessig, Benzol und heissem Ligroin, schwer löslich dagegen in heissem Wasser; in Folge dessen trübt sich eine kalte Lösung beim Erwärmen. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich das Product reichlich. Mit verdünnter Salzsäure erwärmt, zerfällt es leicht in seine Componenten.

504. Rud. Wegscheider: Ueber die Esterificirung
und Verseifung.

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

V. Meyer ¹⁾ bezeichnet einen Einwand ²⁾, welchen ich gegen die von ihm gegebene Erklärung der Schwerverseifbarkeit der mit Chlorwasserstoff und Alkohol nicht darstellbaren Ester (unter Aufrechterhaltung der Auffassung, welche mich zur Vorhersagung der Schwerverseifbarkeit ³⁾ geführt hatte) erhoben habe, als »völlig gegenstandslos«, da seine Abhandlungen »nicht von Phenoläthern, sondern von Carbonsäureestern handeln«. Ich bin dadurch gezwungen, den Sinn meines Einwandes ausführlicher darzulegen, als mir früher nöthig schien.

V. Meyer folgert aus der Annahme, dass die Raumerfüllung zweier benachbarter Radicale den Zutritt der Alkyle bei der Esterbildung verhindere, den Satz, dass die eingeführten Alkyle durch die Nähe jener benachbarten Radicale vor weiteren Angriffen geschützt werden (I. Schluss). Aus dem so gewonnenen Satze folgt dann selbstverständlich die Schwerverseifbarkeit der betreffenden Ester (II. Schluss). Der erste Schluss von V. Meyer ist aber völlig willkürlich. Man könnte mit ebenso viel Recht schliessen: »Wenn die Raumerfüllung zweier benachbarter Gruppen den Eintritt von Alkyl erschwert, so wird die durch gewaltsame Einführung des Alkyls hervorgerufene Spannung seinen Wiederaustritt befördern«. Der II. Schluss von V. Meyer enthält also eine petitio principii, wenn nicht der durch den I. Schluss gewonnene Satz auf anderem einwurfsfreieren Wege bewiesen oder wahrscheinlich gemacht werden kann. Ein solcher Weg wäre der Nachweis, dass der Satz nicht bloß bei den diorthosubstituirten Säureestern, sondern auch bei anderen diorthosubstituirten Verbindungen gilt. Dass dieser Weg aber nicht gangbar ist, geht aus dem von mir erhobenen, auf die diorthosubstituirten Phenoläther bezüglichen Einwand hervor.

Die von mir aufgestellte Hypothese, dass jene Reactionen, bei denen eine Anlagerung an mehrfach gebundenen Kohlenstoff angenommen werden kann, von Orthosubstituenten besonders leicht gehindert werden, macht die Aufstellung weiterer derzeit nicht bewiesener Sätze (insbesondere auch die Annahme der V. Meyer'schen Hypothese von der raumschaffenden Wirkung des Silberatoms) überflüssig; sie

¹⁾ Diese Berichte 28, 1798 Anm.

²⁾ Diese Berichte 28, 1474. V. Meyer bezeichnet meinen Einwand als einen »Angriff«. Auf den Satz auf S. 1470 meiner Mittheilung, Z. 6—8 von oben, hat er nicht geantwortet.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 16, 148.

erfüllt daher bis jetzt die an eine gute Hypothese zu stellende Forderung, dass sie möglichst viele Thatsachen einheitlich erklären soll.

In einer eben erschienenen Mittheilung¹⁾ sagt Brühl: »Dass der schwerer esterificirbare Säurecomplex auch der schwerer verseifbare ist, hat jetzt, drei Jahre später, Hr. Wegscheider gleichfalls wahrgenommen. Indess drückt dieser Satz zwar den Inhalt der Wahrnehmungen Brühl's, aber nicht den Inhalt meiner Wahrnehmungen aus. Denn ich habe²⁾ zuerst nachgewiesen, dass bei asymmetrischen Dicarbonsäuren auch der Fall vorkommt, dass die Esterbildung aus dem sauren Salz mit Jodalkylen (oder aus dem Anhydrid mit Alkoholen) und aus der Säure mit Chlorwasserstoff und Alkoholen nicht zu identischen, sondern zu verschiedenen Estersäuren führt. Man kann daher überhaupt nicht von einem schwerer esterificirbaren Säurecomplex schlechtweg (ohne Angabe der zur Esterificirung benutzten Reaction) sprechen. Der Parallelismus aber zwischen der Schwierigkeit der Esterificirung mit Chlorwasserstoff und Alkohol und der Verseifung mit Alkalien wurde zuerst von mir hervorgehoben. Nur in dieser Beschränkung (und in der Ausdehnung auf jene Esterificirungsreactionen, welche durchweg die gleichen Resultate ergeben wie die Esterificirung mit Chlorwasserstoff und Alkohol) stimmt der Satz mit den Thatsachen überein; denn zwischen der Esterbildung aus Salzen mit Halogenalkylen (oder aus Anhydriden mit Alkoholen) und der Verseifung besteht keine derartige Beziehung. Warum Brühl hervorhebt, dass diese Erscheinungen nicht von mir, sondern von ihm zuerst beobachtet und erörtert worden seien, ist mir unverständlich; ich verweise diesbezüglich bloß auf meine Abhandlung³⁾, in welcher ich alle hierhergehörigen Mittheilungen Brühl's sorgfältig citirt und unter Berücksichtigung des von mir beigebrachten neuen Beobachtungsmaterials die Frage in wesentlich anderer Weise erörtert habe, als es Brühl gethan hatte.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1913.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 16, 75 ff.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 16, 75 ff.

505. Martin Freund: Zur Geschichte des Aconitins.

(Eingegangen am 1. October.)

Bezugnehmend auf die Prioritätsansprüche des Hrn. Dunstan¹⁾ habe ich jüngst gezeigt²⁾, in welchem auffallendem Widerspruche die in den Proceedings enthaltenen Referate³⁾ über dessen Aconitinuntersuchungen mit den später erschienenen »Originalabhandlungen«⁴⁾ sich befinden. In der neuerdings veröffentlichten Erwiderung⁵⁾ gesteht Hr. Dunstan ein, in der zwischen dem Erscheinen der Referate und dem Druck der »Originalmittheilungen« verflossenen Zeit Versuche angestellt und das Resultat derselben, — dass nämlich Aconitin als Acetylbenzoylaconin aufzufassen sei, — in die letzte jener drei »Originalabhandlungen« aufgenommen zu haben. Unmittelbar nach dem Erscheinen der Referate in den Proceedings sind aber die von Beck und mir ausgeführten Untersuchungen⁶⁾ publicirt worden, wodurch die Prioritätsansprüche des Hrn. Dunstan und die auffälligen Aenderungen in den »Originalmittheilungen« in eigenthümlichem Lichte erscheinen. Um die Selbständigkeit unserer Arbeiten in Frage zu stellen, behauptet Dunstan neuerdings⁷⁾, dass wir das Aconitin ohne irgend welchen experimentellen Beweis als Acetylbenzoylaconin angesprochen hätten. Diese Behauptung entspricht in keiner Weise den Thatsachen; wir sind zu der erwähnten Auffassung auf Grund eines ausgedehnten Analysenmaterials gelangt, von welchem ein Theil bereits in der ersten, vorläufigen Mittheilung⁷⁾ publicirt wurde, während die ausführliche Veröffentlichung allerdings vier Wochen später⁸⁾, aber immer noch vor dem Erscheinen von Dunstan's »Originalabhandlungen« stattfand.

Ebenso unrichtig wie die eben erwähnte Behauptung ist eine andere. Hr. Dunstan stellt nämlich den Sachverhalt so dar, als ob wir, ohne eigene Versuche, aus den Arbeiten von Ehrenberg und Purfürst unsere Schlüsse hergeleitet hätten. — Wie früher schon erwähnt, haben wir die Experimente jener Forscher wiederholt und ergänzt. Diejenigen von ihren Angaben, welche mit unseren Ergebnissen nicht in Einklang zu bringen waren, haben wir verworfen. Die Beobachtung in Bezug auf das Auftreten von Essigsäure bei der Hydrolyse fanden wir dagegen vollständig bestätigt. Da Ehrenberg und Purfürst die Säure als Silbersalz analysirt und dieselbe aus-

¹⁾ Diese Berichte 27, 664. ²⁾ Diese Berichte 28, 192.

³⁾ Proceedings of the Chem. Soc. 1894, 6.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. 1894, 174—182, 290—292.

⁵⁾ Diese Berichte 28, 1379.

⁶⁾ Diese Berichte 27, 433—436, 720—733.

⁷⁾ Diese Berichte 27, 433—436. ⁸⁾ Diese Berichte 27, 720—733.

drücklich als Essigsäure bezeichnet haben¹⁾, so ist es unbegreiflich, wie Dunstan die Priorität für diese Beobachtung für sich beanspruchen kann.

Für die Selbständigkeit unserer Arbeiten legt am besten der Umstand Zeugnis ab, dass die von uns ermittelten Formeln von allen früher aufgestellten erheblich abweichen. Da Dunstan neuerdings wieder für Aufrechterhaltung der Wright'schen Formeln plaidirt hat, so möchte ich die von uns erhaltenen Werthe hier nochmals zusammenstellen.

Aconitin.		
Ber. für $C_{34}H_{47}NO_{11}$ Freund und Beck	Durchschnitt von 13 Analysen	Ber. für $C_{33}H_{45}NO_{12}$ Wright resp. Dunstan
C 63.25	63.6	61.20
H 7.28	7.5	6.95
Ber. für $C_{34}H_{47}NO_{11} \cdot HNO_3$	Durchschnitt von 8 Analysen	Ber. für $C_{33}H_{45}NO_{12} \cdot HNO_3$
C 57.62	57.42	55.77
H 6.78	6.91	6.47
Ber. für $C_{34}H_{47}NO_{11} \cdot HBr$	Durchschnitt von 6 Analysen	Ber. für $C_{33}H_{45}NO_{12} \cdot HBr$
C 56.19	55.91	54.39
H 6.61	6.69	6.31
Ber. für $C_{34}H_{47}NO_{11} \cdot HAuCl_4$	Durchschnitt von 3 Analysen	Ber. für $C_{33}H_{45}NO_{12} \cdot HAuCl_4$
C 41.42	41.61	40.12
H 4.87	5.11	4.66
Picroaconitin.		
Ber. für $C_{32}H_{45}NO_{10}$	Durchschnitt von 2 Analysen	Ber. für $C_{31}H_{43}NO_{11}$
C 63.68	63.84	61.48
H 7.46	7.76	7.10
Ber. für $C_{29}H_{45}NO_{10} \cdot HBr$	Durchschnitt von 3 Analysen	Ber. für $C_{31}H_{43}NO_{11} \cdot HBr$
C 56.14	56.24	54.22
H 6.73	6.94	6.41
Ber. für $C_{29}H_{45}NO_{10} \cdot C_6H_5CO_2H$	Durchschnitt von 3 Analysen	Ber. für $C_{31}H_{43}NO_{11} \cdot C_6H_5 \cdot CO_2H$
C 64.55	64.58	62.76
H 7.03	7.28	6.74
Aconin.		
Ber. für $C_{25}H_{41}NO_9 \cdot HCl$	Durchschnitt von 2 Analysen	Ber. für $C_{24}H_{39}NO_{10} \cdot HCl$
C 56.02	56.24	53.8
H 7.80	8.05	7.44

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 45, 604.

Da die Zahl der von Dunstan ausgeführten Kohlenwasserstoffbestimmungen durchaus nicht gross ist, hatte ich geglaubt, dass derselbe seine Analyse einer Revision unterziehen würde. Zu dieser Erwartung war ich um so mehr berechtigt, als sich in Dunstan's eigenen Arbeiten Widersprüche vorfinden, welche ihn zu einer erneuten Prüfung seiner Formeln hätten veranlassen müssen.

Ein solcher Widerspruch besteht in der von Dunstan behaupteten Existenz des Apoaconitins und den Anschauungen über die Hydrolyse des Aconitins. Wenn verdünnte Bromwasserstoffsäure und ebenso reines Wasser bei 100° hydrolysirend auf das Alkaloid einwirken, so wird die Angabe, dass verdünnte Schwefelsäure und Weinsäure eine Wasserabspaltung — ohne Hydrolyse — hervorrufen sollen, von vornherein wenig wahrscheinlich. In der That habe ich mich durch Wiederholung der betreffenden Versuche davon überzeugen können, dass die Substanz, welche Wright und später auch Dunstan für Apoaconitin hielten, nichts anderes wie unverändertes Aconitin war. Für Dunstan's Aconitinformel, $C_{33}H_{45}NO_{12}$, berechnet sich C 61.21, H 6.95 pCt., für das angebliche Apoaconitin, $C_{33}H_{43}NO_{11}$, berechnet sich C 62.95, H 6.8 pCt., d. h. beinahe dieselben Werthe, welche unsere Aconitinformel, $C_{34}H_{47}NO_{11}$ (C 63.25, H 7.28 pCt.), erfordert. Es sind also Wright und ebenso Dunstan bei Analysen von ein und derselben Substanz (Aconitin und Apoaconitin) zu ganz verschiedenen Werthen gelangt, und die für das angebliche Apoaconitin von ihnen erhaltenen Zahlen stimmen auf unsere Aconitinformel.

Anstatt seine Analysen einer Revision zu unterziehen, hat Dunstan vor Kurzem¹⁾ neues Beweismaterial für seine Formeln dadurch herbeizuschaffen gesucht, dass er Aconitin und Picroaconitin in ihre Acetylderivate verwandelte.

Ich halte die Frage nach der Zusammensetzung dieser complicirten Derivate in keiner Weise für gelöst und kann selbstverständlich nicht zugeben, dass derartige Verbindungen zur Discussion über die Formel des Aconitins herangezogen werden.

Dem gegenüber verweise ich hier nochmals auf das von Beck und mir erbrachte analytische Material, welches vollkommen ausreicht, um zu beweisen, dass die Dunstan'schen Formeln falsch sind.

Frankfurt a. M., Chem. Lab. des phys. Vereins.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1895, 459—467.

506. Carl Goldschmidt: Ueber Diphenylisoxazol.

(Eingegangen am 17. October.)

Bei der Einwirkung von Chlor auf das Benzylidenaceton bekam ich eine Dichlorverbindung, welche mit Hydroxylamin in Phenylmethylisoxazol übergang.

Nach dieser Analogie liess ich Chlor auf in Aether gelöstes Benzylidenacetophenon einwirken. Nachdem die Lösung mit Chlor gesättigt war, schied sich das in Aether schwer lösliche $\alpha\beta$ -Dichlorbenzylidenacetophenon aus; nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol schmolz die Verbindung bei 113° ; leicht löslich in Chloroform.

Analyse: Ber. für $C_6H_5CHClCHClCOC_6H_5$.

Procente: C 64.52, H 4.33, Cl 25.45.

Gef. » » 64.65, » 4.41, » 25.32.

Das Diphenylisoxazol erhielt ich daraus auf folgende Weise. Das Keton wurde in verdünntem, warmen Alkohol gelöst und die doppelte Menge salzsaures Hydroxylamin zugegeben; die Lösung wurde dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt.

Unter starker Erwärmung färbt sich die Flüssigkeit röthlich. Nach einer halben Stunde fällt man mit Wasser aus und krystallisirt aus heissem Alkohol um. Es scheidet sich das Diphenylisoxazol in schönen perlmutterglänzenden Blättern ab vom Schmelzpunkte 141° . In Aether löst es sich schwer, leicht in heissem Benzol. In starker Salzsäure ist es unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_6H_5C : CHCC_6H_5$.

Procente: C 81.44, H 4.9, N 6.34.

Gef. » » 81.08, » 5.2, » 6.43.

Beim Erhitzen im Rohr auf 250° mit alkoholischem Ammoniak geben das Phenylmethyl- und Diphenylisoxazol krystallinische Basen, welche die Pyrazol-Reaction geben.

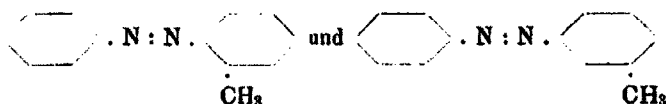
Ueber diese Basen werde ich später berichten.

507. P. Jacobson: Untersuchungen über Reductionsproducte von Azoverbindungen. VI.

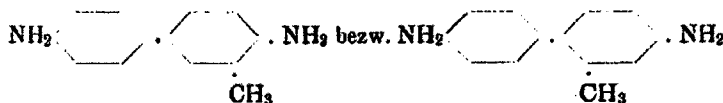
(Eingegangen am 5. October; vortragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Man macht heute allgemein die Annahme, dass Hydrazoverbindungen, welche beide Parastellen zur Hydrazogruppe unbesetzt enthalten, bei der Umlagerung als Hauptproduct eine »Benzidin-Base« liefern. — d. h. eine Base, welche sich von einem Diphenyl-Kohlenwasserstoff derart ableitet, dass zwei Amidgruppen sich in Parastellung zur Verkettungsstelle der beiden Benzolkerne befinden. Diese Annahme ruht auf dem von Fittig und G. Schultz erbrachten Nachweis der Constitution für das aus Hydrazobenzol entstehende Benzidin; sie ist indessen für die Substitutionsproducte des Hydrazobenzols nur in seltenen Fällen — und zwar stets nur für solche von symmetrischer Constitution — einer besonderen Prüfung¹⁾ unterworfen.

Die Erfahrungen, welche ich neuerdings betreffs der Umlagerungen von Hydrazoverbindungen sammelte²⁾, haben gezeigt³⁾, wie grobe Irrthümer durch die Anwendung von Analogie-Schlüssen in diesem Gebiete früher begangen worden sind. Wenn diese Erfahrungen sich auch nur auf Hydrazoverbindungen mit besetzter Parastellung beziehen, so hielt ich es doch nunmehr für angezeigt, auch die Umlagerungsbasen, welche aus unsymmetrisch constituirten Azoverbindungen mit freien Parastellen durch saure Reduction hervorgehen, auf ihre Constitution zu prüfen. Ich veranlasste daher die HHrn. Lischke und Nanninga zu einer Untersuchung des Ortho- und Meta-Methylazobenzols:



nach dieser Richtung. Die Umlagerungsbasen, welche aus diesen beiden Azokörpern als Hauptproducte entstehen, sind in der Patentliteratur bereits bekannt und als »Methylbenzidine«:

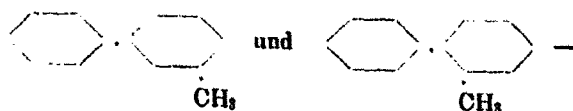


¹⁾ Vergl. z. B. G. Schultz, diese Berichte 17, 468 (1884). — Stolle, diese Berichte 21, 1096 (1888).

²⁾ Vergl. die früheren Mittheilungen: Diese Berichte 25, 992 (1892); 26, 681, 688, 699 (1893); 27, 2700 (1894). — Vergl. auch Ann. d. Chem. 287, 97 (1895).

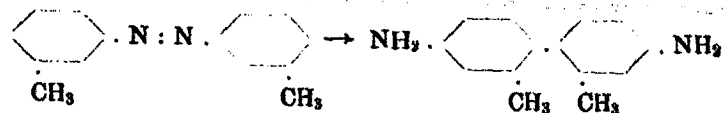
³⁾ Vergl. auch Täuber, diese Berichte 25, 1019 (1892).

aufgefasst. Die HHrn. Lischke und Nanninga haben nun durch ihre unten mitgetheilten Versuche diese Auffassung bestätigt, indem sie die Basen als primäre Diamine charakterisirten und durch Eliminirung der Amidgruppen zu den Kohlenwasserstoffen — Meta- und Ortho-Methyldiphenyl:

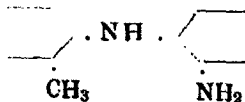


gelangten.

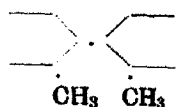
Es schien mir ausserdem nothwendig, auch eines der symmetrisch constituirten Azobenzol-Homologen — nämlich das Meta-Azotoluol — zur Prüfung heranzuziehen. Bei normal verlaufender Umlagerung desselben:



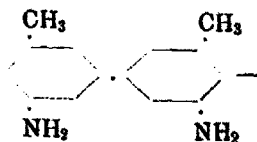
entstünde nämlich eine Diphenylbase, deren Molekül zu beiden Seiten der Diphenylbindung in der Ortho-Stellung einen Substituenten enthält. Da sich nun in meinen Untersuchungen über die Reduction von Azophenoläthern herausgestellt hatte, dass bei der Semidin-Umlagerung das Zustandekommen des Complexes:



vermieden wird ¹⁾, so erschien es nicht unmöglich, dass auch die Diphenyl-Umlagerung durch einen Widerstand gegen die Bildung des ähnlichen Complexes:



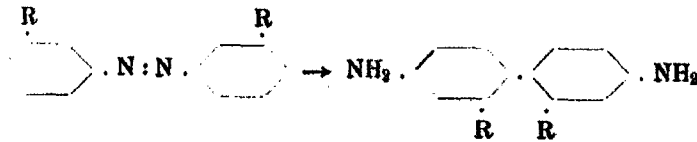
modificirt würde. Man konnte für das »Tolidin« aus Meta-Azotoluol Formeln mit nicht benzidinartiger Stellung der Amidgruppen — z. B.:



um so weniger als ausgeschlossen betrachten, als aus den Kreisen

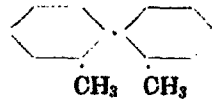
¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 118 (1895).

der Farbstoff-Industrie mehrfach darauf hingewiesen wurde¹⁾, dass die aus zweifach metasubstituirten Azoverbindungen entstehenden und der Analogie zufolge als zweifach metasubstituirte Benzidine aufgefassen Basen:



sich in Bezug auf die Affinität der zugehörigen Tetrazo-Farbstoffe zur Baumwoll-Faser nicht unwesentlich vom Benzidin selbst unterscheiden; im Hinblick auf solche Beobachtungen könnte es sogar direct auffällig erscheinen, dass ein Zweifel an der benzidinartigen Structur jener Basen noch niemals ausgesprochen ist.

Hr. Fabian hat sich daher auf meine Veranlassung der Mühe unterzogen, das Tolidin aus *m*-Azotoluol auf den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zurückzuführen; es hat sich dabei herausgestellt, dass dasselbe — entsprechend der herrschenden Anschauung — ein Derivat des Orthoditolyls:



ist.

Die Versuche der HHrn. Fabian, Lischke und Nanninga, welche ich in dieser Abhandlung zusammenfasse, haben demnach keine Handhabe zur Beanstandung der Regel ergeben, dass bei Hydrazoverbindungen mit unbesetzten Parastellen die Umlagerung der Hauptsache nach im Sinne der Benzidinbildung verläuft. Sie boten Gelegenheit, eine Reihe von Verbindungen, welche in der wissenschaftlichen Literatur bisher fast gar nicht, in der Patent-Literatur nur cursorisch beschrieben sind, etwas eingehender zu charakterisiren.

I. Orthomethylazobenzol und seine Reductionsproducte, nach Versuchen von W. Lischke.

Die Darstellung des Orthomethylazobenzols gründeten wir auf das schöne, von Sandmeyer herrührende Verfahren der Condensation von *o*-Toluidin mit Nitrobenzol in Gegenwart von Alkali, welches in dem D. R.-P. No. 52839 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. und Actiengesellsch. für Anilinfabr.

¹⁾ Vergl. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers (Braunschweig 1887 bis 1890), 2, 258. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication 1877—1887, S. 456; 1887—1890, S. 342, 434.

beschrieben ist¹⁾. Für Laboratoriumzwecke fanden wir es zweckmässig, den Azokörper aus dem rohen Reactionsproduct direct durch überhitzten Wasserdampf abzutreiben; wir arbeiteten nach folgender Vorschrift.

In ein ca. 100 cem fassendes, weithalsiges Rundkölbchen giebt man 20 g sehr fein verriebenes Aetznatron und 20 g Orthotoluidin; durch den dreifach durchbohrten Korkstopfen geht ein bis fast auf den Boden des Gefässes reichendes Thermometer, sowie ein Tropftrichter und ein Kühlrohr; letzteres ist am oberen Ende mit einer kleinen Erweiterung versehen, welche es ermöglicht, den ganzen Apparat an der Klammer eines Stativs losé aufzuhängen. Man erhitzt nun über einem Drahtnetz bis zum beginnenden Sieden des Toluidins und lässt alsdann unter häufigem Umschütteln im Laufe von $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden 20 g Nitrobenzol in kleinen Portionen zufließen, wobei man die Temperatur zwischen 180° und 185° hält; nach dem Zusatz der letzten Portion erhält man diese Temperatur noch etwa eine Viertelstunde, ebenfalls unter häufigem Umschütteln. Darauf giesst man das heisse, beim Erkalten sehr bald zähflüssig werdende Reactionsgemisch in einen etwas grösseren Rundkolben, spült mit möglichst wenig heissem Wasser nach und destillirt mit überhitztem Wasserdampf, wobei man den Rundkolben in ein auf 135—140° erhitztes Oelbad bringt; der entstandene Azokörper geht im Laufe der Wasserdampfdestillation, die 6—8 Stunden dauert, als rothes Oel über; man reinigt ihn, nachdem man ihn durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure von Toluidin befreit hat, durch fractionirte Destillation im Vacuum. Jede Portion mit den oben angegebenen Mengen liefert etwa 18 g Rohproduct; davon geht die Hauptmenge (70—75 pCt.) bei der ersten Vacuum-Fractionirung zwischen 178° und 185° unter 20 mm Druck über.

Orthomethylazobenzol ist ein rothes Oel, erstarrt bei -13° nicht, siedet unter 20 mm Druck bei 180—181° (corr.) und besitzt das spec. Gew. $d_{4}^{20} = 1.073$.

Analyse: Ber. Procente: N 14.32.

Gef. » » 14.56.

In Uebereinstimmung mit den Angaben des citirten Patentes fanden wir den Schmelzpunkt des zugehörigen Orthomethylhydrazobenzols bei 101°.

Zur Reduction wurden je 10 g o-Methylazobenzol in 50 g Alkohol gelöst und innerhalb 5—10 Minuten in 160 g einer mässig erwärmten salzsauren Zinnchlorürlösung eingetragen (40 g kryst. Zinnchlorür auf 100 cem 38proc. Salzsäure). Nachdem durch Eindampfen auf das ursprüngliche Volum der Alkohol entfernt war, liess man

¹⁾Vgl. Friedländer, Fortschritte etc. 1887—1890, S. 422.

erkalten und saugte das reichlich ausgefallene Zinndoppelsalz ab; über die Mutterlauge vergleiche im Theil IV.

Das krystallinisch abgeschiedene Zinndoppelsalz enthält das Hauptproduct der Reaction; entzinnt man es in heisser wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff und fügt zur zinnfreien, salzsauren Lösung verdünnte Schwefelsäure, so erhält man das schwefelsaure Methylbenzidin als weissen, krystallinischen Niederschlag im Gewicht von etwa 9.6 g.

Das freie Methylbenzidin (3-Methyl-4.4'-diamidodiphenyl) erhielten wir durch Zersetzung des Sulfats mit Alkali und Ausäthern als fadenziehenden Syrup; Versuche zur Krystallisation hatten keinen Erfolg. Auch in dem citirten Patent ist es als Syrup beschrieben, der nach dem Trocknen eine amorphe glasige Masse bildet.

Zur Charakterisirung sehr geeignet ist sein Dibenzyliden-derivat, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, welches man erhält, wenn man 1.3 g der freien Base mit 1.4 g frisch destillirtem Benzaldehyd in ca. 7 g Alkohol auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt. Es krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen, schwach gelben Täfelchen, schmilzt bei 134° und ist in warmem Alkohol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Ligroin schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 86.60, H 5.89, N 7.51.

Gef. » » 86.42, » 5.99, » 7.74.

Das Methylbenzidin aus *o*-Methylazobenzol ist, abgesehen von dem mehrfach erwähnten Patent, noch Gegenstand einer Mittheilung von R. Hirsch¹⁾ gewesen. Hirsch reducirte ein Gemisch von Nitrobenzol und *o*-Nitrotoluol mit Zinkstaub und Alkali, lagerte die gebildeten Hydrazoverbindungen mit Salzsäure um und erhielt so ein Basengemisch aus Benzidin, Tolidin und Methylbenzidin, welches er nach einem Trennungverfahren, das sich auf die verschiedene Löslichkeit der Basen in heissem Wasser gründet, bearbeitete. Nach seinen Angaben krystallisirt das Methylbenzidin aus Wasser in schimmernden Blättern vom Schmp. 115° , während unsere Base aus heissem Wasser stets in harziger Form herauskam; auch die Base, welche wir aus der oben beschriebenen, mehrfach umkrystallisirten und zweifellos durchaus reinen Benzylidenverbindung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure regenerirten, wollte aus Wasser durchaus nicht krystallisiren. Wir würden auf diese Differenz indess nicht besonderen Werth legen, da die Krystallisation ja zuweilen durch Nebenumstände, die man nicht ganz in der Gewalt hat, verhindert oder erleichtert wird. Dass Hirsch aber sicherlich nicht die von uns untersuchte Base in Händen hatte, geht aus der Schmelzpunkt-

¹⁾ Diese Berichte 23, 3222 (1890).

angabe 217° hervor, durch welche er die Benzylidenverbindung seines Methylbenzidins charakterisirt, und die mit unseren Beobachtungen (134°) durchaus nicht in Einklang zu bringen ist. Wir müssen es dahingestellt lassen, ob Hirsch etwa ein isomeres Diamidomethyldiphenyl erhielt; doch scheint uns, als ob überhaupt die Zusammensetzung seines Präparates als Diamidomethyldiphenyl durch seine Angaben nicht genügend sichergestellt sei.

Das nach unseren obigen Angaben gewonnene, schwefelsaure Methylbenzidin, dessen Zusammensetzung durch die vollständige Analyse der daraus gewonnenen Benzylidenverbindung controllirt war, haben wir nun auf den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zurückgeführt, indem wir die beiden Amidgruppen vermittle der Diazoreaction durch Jod ersetzt und das so entstehende Jodderivat mit Zinkstaub destillirten.

Zur Gewinnung des 3-Methyl-4,4'-dijoddiphenyls, JC_6H_4 . $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{J}$, wurde die aus 10 g o-Methylazobenzol erhaltene Menge schwefelsauren Methylbenzidins jedesmal noch feucht nach dem Absaugen und Auswaschen in 200 ccm Wasser aufgeschlämmt und nach Zusatz von 10 g conc. Schwefelsäure mit 44.7 ccm einer 10proc. Natriumnitritlösung bei gewöhnlicher Temperatur diazotirt. Während das einmal getrocknete Sulfat nicht ganz leicht vollständig diazotirt wird, gewinnt man so ohne Schwierigkeit eine klare Diazolösung, welche nun allmählich in eine warme conc. wässrige Lösung von 53.9 g Jodkalium eingetragen wird. Das hierbei unter Stickstoffentwicklung abgeschiedene rohe Jodproduct stellt in der Kälte einen dunklen, spröden Kuchen dar, welcher verrieben, filtrirt, ausgewaschen und mit Alkohol mehrmals ausgekocht wurde; hierbei bleibt eine nicht unerhebliche Menge einer harzigen Masse zurück, während aus der kalten, durch Filtriren geklärten, alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz das Jodderivat rein krystallinisch ausgefällt wird; in diesem Zustand (Ausbeute ca. 5 g) wurde es für die Zinkstaubdestillation (s. unten) benutzt; für die Analyse wurde es mehrmals aus Petroläther umkrystallisirt. Es bildet rosettenförmig angeordnete Nadeln und schmilzt bei 109°.

Analyse: Ber. Procento: J 60.44.

Gef. » » 60.36

Je 4 g Dijodmethyldiphenyl wurden nun mit 40 g Zinkstaub gemischt, in eine Retorte eingefüllt, das Gemisch noch mit 10 g Zinkstaub überschichtet. Beim Erhitzen ging neben etwas Wasser ein farbloses Oel über, das in einer Menge von 4.7 g aus 11.8 g Jodderivat erhalten wurde. Die Fractionirung desselben lieferte a) 0.63 g Vorlauf bis 270° (corr.) b) 2.86 g Hauptfraction von 270 — 272° c) 1.13 g Nachlauf bis 280°. Die Bestimmung des spec. Gewichts, an der Hauptfraction b ausgeführt, ergab $d_4^{17} = 1.012$.

Das Metamethyl-Diphenyl ist nach Adam ¹⁾ und Perrier ²⁾ eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 272—277° und spec. Gew. 1.031 bei 0°. Um unseren Kohlenwasserstoff als solches zu charakterisiren, erschien als geeignetestes Mittel seine Oxydation zur *m*-Phenylbenzoesäure, welche die genannten Autoren mit Hilfe von Chromsäure bezw. Salpetersäure ausführten. Kaliumpermanganat soll nach Adam die Substanz nicht angreifen; nach unseren Beobachtungen lässt sich aber gerade mit Hilfe dieses Agens unter den nachstehend beschriebenen Bedingungen die gewünschte Oxydation ziemlich glatt bewerkstelligen.

In einem mit Steigrohr und Rührwerk versehenen Kolben wurden 3.9 g unseres Kohlenwasserstoffs mit 550 ccm einer 2procentigen Kaliumpermanganatlösung ca. 14 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Man filtrirte hierauf vom reichlich abgeschiedenen Braunstein, entfärbte die noch rothe Lösung mit Alkohol in der Wärme und filtrirte nochmals; ein Vergleich der zuerst abgeschiedenen Braunisteinnenge mit der durch den Alkoholzusatz noch nachfallenden Menge liess erkennen, dass weitaus der grösste Theil des Permanganats zur Oxydation des Kohlenwasserstoffs verbraucht war. Beim Ansäuern des farblosen klaren Filtrats schied sich die Carbonsäure als weisser wolkiger Niederschlag (0.93 g) aus; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol stellte sie grosse, durchsichtige, farblose Tafeln dar. In Uebereinstimmung mit den über Meta-Phenylbenzoesäure vorliegenden Angaben ³⁾ erwies sie sich als etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig; den Schmelzpunkt fanden wir etwas höher — nämlich bei 166° —, als die früheren Autoren (160—161°).

Analyse: Ber. Procente: C 78.75, H 5.06.
Gef. " " 78.75, " 5.18.

Als Carbonsäure des Diphenyls wurde das Oxydationsproduct noch dadurch erkannt, dass bei der Destillation des Calciumsalzes mit Kalk reichlich Diphenyl erhalten wurde, das durch Schmelzpunkt (71°) und Analyse identificirt wurde.

Analyse: Ber. Procente: C 93.49, H 6.51.
Gef. " " 92.94, " 6.67.

Da die gut untersuchten und ihrer Constitution nach durchaus sichergestellten Ortho- und Para-Carbonsäuren des Diphenyls ganz

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [6] 15, S. 242 (1838).

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 7, S. 181 (1892).

³⁾ Schmidt u. Schultz, Ann. d. Chem. 208, 133 (1880). — Barth u. Schroder, Monatsb. f. Chem. 3, 808 (1832). — Adam, Bull. soc. chim. 49, 98 (1888). — Perrier, Bull. soc. chim. [3] 7, 182 (1892). — Olgiate, diese Berichte 27, 3390 (1894).

andere Schmelzpunkte (110—111° bzw. 218—219°) besitzen, so kann in unserer Säure nur die Metacarbonsäure vorliegen.

Dadurch ist nachgewiesen, dass die Base, von der wir ausgingen, ein Derivat des Metamethyldiphenyls ist, und für die übliche Formulierung derselben als Methylbenzidin



eine Stütze gewonnen¹⁾.

II. Metamethylazobenzol und seine Reducionsproducte, nach Versuchen von A. W. Nanninga²⁾.

Das Metamethylazobenzol ist bisher nur in dem D. R.-Pat. No. 54599 der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik³⁾ erwähnt; nach diesem Patent wird es gewonnen, indem die Amidgruppe des durch Combination von Diazobenzolchlorid mit *o*-Toluidin erhältlichen Amidoazokörpers



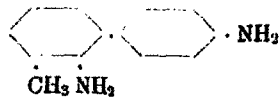
vermittelt der Diazoreaction eliminiert wird.

Wir haben indess vorgezogen, zur Darstellung des Metamethylazobenzols das Sandmeyer'sche Verfahren anzuwenden, indem wir *m*-Nitrotoluol und Anilin in Gegenwart von Natron condensirten:



Die Reaction wurde in ganz analoger Weise ausgeführt, wie dies für die Darstellung des Orthomethylazobenzols in Theil I beschrieben ist; die Temperatur wurde zwischen 180° und 195° gehalten; eine Operation mit den daselbst angegebenen Mengen dauerte etwa 1¼ Stunden, während die nachfolgende Destillation mit überhitztem Wasserdampf etwa 10 Stunden in Anspruch nimmt. Man erhält bei jeder Operation etwa 21 g Rohproduct, von welchem mehr als 80 pCt. bei der

¹⁾ Es braucht wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, dass ein endgültiger Beweis derselben indess nicht erbracht ist, und dass auch andere (wenn auch wenig wahrscheinliche) Formeln, wie z. B.



mit dem Befund zu vereinbaren sind.

²⁾ Auszug aus der Dissertation von A. W. Nanninga: Ueber 3-Methylazobenzol und 2,4-Dimethylazobenzol (Heidelberg 1894).

³⁾ Vgl. Friedländer, Fortschritte etc. 1887—1890, S. 435.

ersten Vacuum-Fractionirung innerhalb 183—185° unter 23—24 mm Druck übergehen.

Das Metamethylazobenzol ist oberhalb 20° ein orangerotes, durchsichtiges, ziemlich dünnflüssiges Oel; es siedet unter 19 mm Druck bei 175° und besitzt das spez. Gew.: $d_4^{20} = 1.065$. In der Kälte erstarrt es; nach langsamer Krystallisation bildet es derbe, centimeterlange, prächtige Säulen, welche bei +18—19° wieder schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 14.32.
Gef. » » 14.24.

Metamethyl-hydrazobenzol, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, wurde aus dem Azokörper durch Reduction mit Zinkstaub in alkalisch-alkoholischer Lösung gewonnen, krystallisirt aus Petroläther in schwach gelblichen, feinen Stäbchen, schmilzt bei 59—61° und ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol, schwerer in Aether.

Analyse: Ber. Procente: C 78.73, H 7.08, N 14.19.
Gef. » » 79.11, » 7.33, » 14.30.

Die Reduction des Metamethylazobenzols wurde in derselben Weise, wie diejenige des Orthomethylazobenzols (Theil I), mit Portionen von je 10 g angeführt; beim Eintragen des Azokörpers in die Zinnlösung tritt jedesmal an der Oberfläche eine Blaufärbung auf, die aber beim Rühren rasch verschwindet; aus dem reichlich abgeschiedenen krystallinischen Zinndoppelsalz erhält man das schwefelsaure Methylbenzidin in einer Ausbeute von durchschnittlich 8 g. Dieses Salz ist in dem citirten Patent der Bad. Anilin- u. Sodafabrik bereits beschrieben und als Componente zur Darstellung von Baumwoll-Azofarbstoffen empfohlen.

Die freie Base (2-Methyl-4.4'-diamidodiphenyl) erhielten wir durch Zersetzung des Sulfats als schwach gelbliche, zähe, durchsichtige Masse, welche sich leicht in Methylalkohol, Aether und Benzol, schwerer in Aethylalkohol und Ligroin löst, aber aus allen diesen Lösungsmitteln wieder in demselben zähen Zustand herauskommt; auch die Base, welche aus den unten beschriebenen, mehrfach umkrystallisirten Aldehydderivaten durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren regenerirt war, erwies sich bei Krystallisationsversuchen nicht gefügiger. In dem citirten Patent wird gleichfalls angegeben, dass die Base nicht in krystallisirtem Zustand erhalten werden konnte.

Analysirt wurde die Base in Form ihres Chlorhydrats $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2 \cdot 2HCl$, welches aus wässriger Lösung durch conc. Salzsäure in langen Nadeln gefällt wird.

Analyse: Ber. Procente: N 10.36, Cl 26.16.
Gef. » » 10.57, » 26.17.

Dieses Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich; seine Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, mit verdünnter Schwefelsäure sofort eine starke krystallinische Fällung des Sulfats.

Das Diacetylderivat $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ wurde durch 6stündiges Kochen der Base mit der 10fachen Menge Eisessig erhalten; da es sich schon während des Siedens reichlich in krystallinischer Form absetzt und dadurch starkes Stossen beim Kochen über freiem Feuer verursacht, so erhitzt man zweckmässig im Oelbad, das auf $130-140^\circ$ gehalten wird. Es krystallisiert aus Eisessig in scharf zugespitzten Säulen, ist sehr schwer löslich in heissem Ligroin, Benzol und Alkohol, ziemlich löslich in heissem Eisessig, schmilzt bis 300° nicht, fängt bei etwa 310° an zu sintern.

Analyse: Ber. Procente: C 72.30, H 6.40, N 9.96.

Gef. » » 72.23, » 6.76, » 10.07.

Das Dibenzylidenderivat $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ schied sich nach 4—5 stündigem Kochen von 1.3 g Base mit 1.4 g Benzaldehyd in 6.5 g Alkohol beim Erkalten als gelblich-weiße, syrupöse Masse aus, die erst nach einigen Tagen krystallinisch wurde. Es krystallisiert aus Ligroin in warzenförmigen Gruppen von feinen zugespitzten Nadelchen, schmilzt bei $111-112^\circ$ und ist in Weingeist, Benzol und Aether sehr leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 7.51.

Gef. » » 7.74.

Das Dioxybenzylidenderivat $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ scheidet sich beim Kochen der alkoholischen Lösung von 1.55 g Base und 2 g Salicylaldehyd schon in der Wärme aus; versetzt man seine Benzollösung mit Ligroin, so fällt es in feinen, stabförmigen, schwach gelblichen Kryställchen aus; es zeigte einen unscharfen Schmelzpunkt — bei 155° beginnendes Sintern, bei 160° Schmelzen zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei 165° ganz klar wird —, der auch durch mehrfaches Umkrystallisiren sich nicht änderte; in Alkohol, Aether und Benzol ist es schwer, in Benzol leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 6.92.

Gef. » » 7.03.

Die Zusammensetzung des Chlorhydrats, des Diacetylderivats und der beiden eben beschriebenen Aldehydderivate bürgt für die Natur der vorliegenden Base als primäres Diamin. Wir haben die Gegenwart zweier Amidogruppen ferner noch dadurch nachgewiesen, dass wir sie vermittelst der Diazoreaction durch Jod bezw. Hydroxyl ersetzen.

Das 2-Methyl-4.4'-dijoddiphenyl $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{J}$ wurde in derselben Weise gewonnen, wie die stellungsomere Verbindung, die in Theil I beschrieben ist; die Reaction verlief indess in

diesem Falle weit glatter; auf die Sulfatmenge, die aus 10 g Methylazobenzol gewonnen wurde, kamen 7 g conc. Schwefelsäure, 38.9 cem 10procentiger Nitritlösung und 44.8 g Jodkalium zur Verwendung; die Ausbeute an Jodderivat betrug etwa 10 g. Es krystallisirt aus Alkohol in hübsch ausgebildeten, baumförmig verzweigten, gelben Stäbchen, schmilzt bei 114—116° und ist leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroin und heissem Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: C 37.17, H 2.39, J 60.44.
Gef. » » 37.55, » 2.45, » 60.57.

Das 2-Methyl-4,4'-dioxydiphenyl, OH . C₆H₄ . C₆H₃(CH₃) . OH, erhielten wir, indem wir die wässrige schwefelsaure Diazolösung auf etwa 60° erwärmten und bei dieser Temperatur die Austreibung des Stickstoffs durch heftiges Agitiren erleichterten; wenn höher erhitzt wird, bilden sich leicht beträchtliche Mengen eines harzigen Productes, das unter obigen Bedingungen dagegen nur in unerheblicher Quantität auftritt. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten das Phenol krystallinisch aus; das grau gefärbte Rohproduct wurde in wenig kaltem Ammoniak gelöst; aus der filtrirten ammoniakalischen Lösung wurde nun das Phenol durch Kohlensäure als weisses sandiges Krystallpulver ausgefällt; nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser von ca. 60° stellte es glänzend-weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 155—157° dar. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser, schwer in Benzol und Ligroin.

Analyse: Ber. Procente: C 77.96, H 6.01.
Gef. » » 77.61, » 6.17.

Zur Gewinnung des allen diesen Verbindungen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs wurde nun das Dijodderivat wieder in derselben Weise, wie dies im Theil I angegeben ist, der Zinkstaubdestillation unterworfen. Aus 11 g erhielten wir etwas mehr als 4 g Rohöl, von welchem bis 255° (corr.) nur einige Tröpfchen übergingen, während der Haupttheil (3.28 g) bei 255—258°, der Rest bei etwas höherer Temperatur destillirte. Die Hauptfraction zeigte das spec. Gew. $d_4^{20} = 1.010$ und lieferte bei der Analyse die Zahlen eines Methylidiphenyls, C₆H₅ . C₆H₄ . CH₃.

Analyse: Ber. Procente: C 92.83, H 7.17.
Gef. » » 92.66, » 7.53.

Das Orthomethyldiphenyl wurde nach Abschluss unserer Versuche, welche schon zu Beginn des Jahres 1894 angestellt waren, von Oddo und Curatolo ¹⁾ als Flüssigkeit vom Siedepunkt 261—264° beschrieben. Die genannten Autoren haben dasselbe auch bereits in Orthophenylbenzoesäure durch Oxydation mit Chromsäuremischung

¹⁾ Vergl. diese Berichte 28, Ref. 389 (1895).

übergeführt. Wir haben die Stellung der Methylgruppe in unserem Kohlenwasserstoff gleichfalls durch Oxydation festgestellt, bedienten uns aber, wie bei den im Theil I beschriebenen Versuchen, des Kaliumpermanganats als Oxydationsmittel.

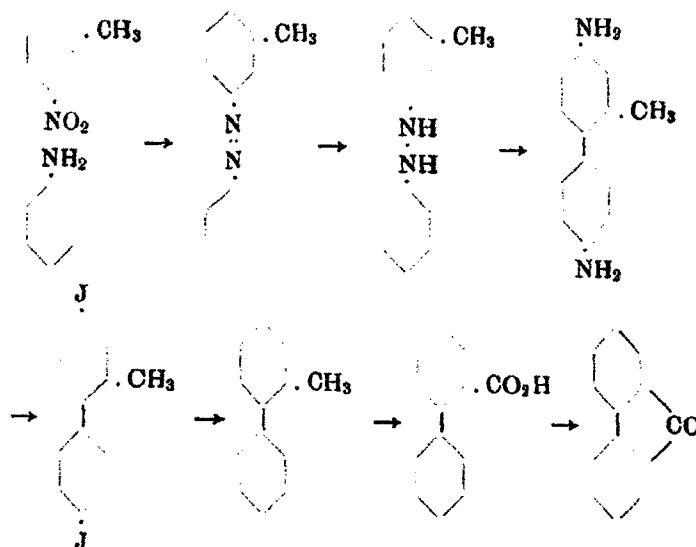
Aus 2 g unseres Kohlenwasserstoffs erhielten wir 1.5 g Orthophenylbenzoesäure, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$; entsprechend den Angaben von Fittig und Ostermayer ¹⁾, krystallisirte sie aus verdünntem Alkohol in feinen, zugespitzten Nadelchen, die, zu Büscheln mit einander verwachsen, in der Flüssigkeit herumschwammen, schmolz bei $110-112^\circ$ und erwies sich als leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser.

Analyse: Ber. Procente: C 78.75, H 5.06.

Gef. » » 79.11, » 4.94.

Die Orthophenylbenzoesäure ist bekanntlich dadurch besonders charakterisirt, dass sie bei der Destillation ihres Calciumsalzes mit trockenem gelöschtem Kalk neben Diphenyl das Diphenylketon liefert. Wir führten mit unserer Säure die Reaction aus und erhielten das Keton aus Alkohol in grossen, durchsichtigen, gelben, abgestumpften Pyramiden vom Schmelzpunkt $82-84^\circ$; auch beobachteten wir an dem Destillationsproduct neben den röthlich-gelben Blättern des Ketons hier und da die farblosen Täfelchen des Diphenyls.

Die Reactionen, welche in diesem Theile beschrieben sind, werden durch die folgende Zusammenstellung erläutert:



¹⁾ Ann. d. Chem. 166, 375 (1873).

III. Meta-Azotoluol und seine Reductionsproducte, nach Versuchen von O. Fabian.

Zur Darstellung des Meta-Azotoluols gingen wir vom *m*-Nitrotoluol aus und verwandelten dasselbe nach den für Azoxybenzol und Azobenzol üblichen Laboratoriumsvorschriften ¹⁾ zunächst in Azoxytoluol, letzteres dann in Portionen von je 10 g durch möglichst rasche Destillation mit grober Eisenfeile in Azotoluol. Das *m*-Azoxytoluol wurde in einer Ausbeute von 66 pCt. der Theorie erhalten und schmolz den Angaben von Buchka und Schachtebeck ²⁾ entsprechend bei 38°; die Destillation mit Eisenfeile ergab 37—40 pCt. der Theorie an *m*-Azotoluol, welches aus Alkohol in schönen rothen Nadeln vom Schmp. 53° (Buchka und Schachtebeck: 54—55°) krystallisirte.

Die Reduction — unter den in Theil I angegebenen Bedingungen ausgeführt — führte wieder zur reichlichen Abscheidung eines krystallinischen Zinndoppelsalzes. Dasselbe wurde in heissem Wasser gelöst — auf 10 g angewendeten Azokörper wurden 100 ccm Wasser verwendet — und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff entzint; die heiss filtrirte, zinnfreie Lösung wurde dann behufs Gewinnung des schwer löslichen Sulfats der Umlagerungsbasis noch in der Hitze — um ein theilweises Ausfallen des auch nicht leicht löslichen Chlorhydrats zu vermeiden — mit einer concentrirten Glaubersalzlösung versetzt. Sehr bald scheidet sich nun beim Erkalten das schwefelsaure Tolidin in hübschen weissen Täfelchen reichlich aus; die Ausbeute beträgt reichlich 8 g.

Dieses schwefelsaure Tolidin ist bereits von A. Goldschmidt ³⁾ sowie von Buchka und Schachtebeck ⁴⁾ durch Umlagerung des *m*-Hydrazotoluols erhalten. Nach den genannten Autoren ist es in Wasser leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid eine violette Reaction. Unser Präparat ist in kaltem Wasser nur sehr schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht, in salzsäurehaltigem Wasser leicht löslich; mit Eisenchlorid giebt seine Lösung, sowie die Lösung des entsprechenden Chlorhydrats keine Färbung. Trotzdem dürfte es identisch sein mit dem von Buchka und Schachtebeck untersuchten Product, da wir daraus die freie Base und ihr Diacetylderivat mit annähernd denselben Schmelzpunkten erhielten, die Buchka und Schachtebeck angeben. Die Eisenchloridreaction, die jene Forscher beobachteten, dürfte auf eine Verunreinigung ihres Präparats zurückzuführen sein.

¹⁾ Vergl. Gattermann: Praxis des organischen Chemikers (Leipzig 1894), 171.

²⁾ Diese Berichte 22, 834 (1889).

³⁾ Diese Berichte 11, 1626 (1878).

⁴⁾ loc. cit.

Das freie Tolidin (2,2'-Dimethyl-4,4'-diamidodiphenyl), $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$, erhielten wir durch Zersetzen des Sulfats zunächst als zähe Masse, die nach etwa 10tägigem Stehen im Vacuum hart wurde und nun aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde; beim Erkalten trat zuerst starke milchige Trübung ein, der jedoch nach einiger Zeit die Abscheidung von derben, prismatischen Krystallen folgte. Der Schmelzpunkt der in Alkohol und Aether sehr leicht, in kochendem Wasser schwer löslichen Base wurde bei mehreren auf einander folgenden Krystallisationen scharf zu $106-107^\circ$ gefunden (Buchka und Schachtebeck: $108-109^\circ$). Buchka und Schachtebeck gewannen die Base in so geringer Menge, dass sie eine Analyse nicht ausführen konnten; wir haben daher ihre Zusammensetzung durch eine vollständige Analyse controllirt.

Analysa: Ber. Procente: C 79.20, H 7.56, N 13.24.

Gef. » » 79.18, » 7.64, » 13.57, 13.46.

Das schon von Buchka und Schachtebeck dargestellte Diacetylderivat, $[\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)]_2$, gewannen wir durch Kochen der Base mit Eisessig; sein Schmelzpunkt lag bei 281° (Buchka und Schachtebeck: $274-275^\circ$); es ist in Benzol und heissem Alkohol leicht, in Ligroin und Chloroform kaum löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 9.49.

Gef. » » 9.75.

Das Dibenzylidenderivat, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)]_2$, krystallisirt aus heissem Ligroin in langgestreckten, sich sternförmig zusammenschliessenden Tafeln von hellgelber Farbe, schmilzt bei $172-173^\circ$ und ist leicht in Benzol, mässig leicht in Aether löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 86.56, H 6.20, N 7.24.

Gef. » » 86.90, » 6.29, » 7.41.

Das Dioxybenzylidenderivat, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)]_2$ — aus Tolidin und Salicylaldehyd — wird aus der Benzollösung durch Ligroin in orangefarbenen, stabförmigen Kryställchen gefällt, schmilzt bei $198-199^\circ$ und ist leicht löslich in warmem Benzol und Chloroform, kaum in Aether und kaltem Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: N 6.69.

Gef. » » 6.73.

Zur Eliminirung der Amidgruppen dieses Tolidins haben wir die verschiedensten Methoden probirt; wir sind schliesslich dabei stehen geblieben, wieder durch die Diazoreaction ein Jodderivat darzustellen und dasselbe mit Zinkstaub zu destilliren, wie in den Fällen, welche in Theil I und II behandelt sind. Diese Methode lieferte aber in diesem Falle kein so glattes Resultat, da es uns nicht gelang, das intermediär benutzte Jodderivat zu krystallisiren, und wir daher genöthigt waren, dasselbe im rohen Zustand weiter zu verarbeiten.

Die Diazotirung wurde, wie in den früher beschriebenen Beispielen ausgeführt; auf 10 g Tolidinsulfat kamen 7 g conc. Schwefelsäure und 46.4 ccm 10procentige Nitrillösung zur Verwendung. Die Diazolösung wurde in eine kalte, möglichst concentrirte Lösung von 53.7 g Jodkalium eingetragen; zur Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde das Reaktionsgemisch einige Zeit gelinde erwärmt. Das rohe Jodderivat — eine harzige, rothbraune Masse — wurde nach dem Erkalten mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. In die vom Chlorcalcium abgossene ätherische Lösung wurden nun 400 g Zinkstaub eingetragen; unter stetem Durchrühren der in einer Schale befindlichen Masse verjagte man jetzt den Aether in gelinder Wärme, füllte sodann die Mischung (von Zinkstaub mit rohem Jodproduct) in eine tubulirte Retorte, überschichtete sie noch mit 100 g Zinkstaub und destillirte langsam im Wasserstoffstrom.

Aus 27.5 g Tolidinsulfat wurden 15.45 g Rohöl erhalten, welches bei der ersten Fractionirung im gewöhnlichen Siedekolben folgende Fractionen gab:

200—250° : 4.15 g. — 250—260° : 3.25 g. — 260—280° : 2.40 g. —
280—300° : 2.55 g. — 300—350° : 3.10 g.

Da der Stammkohlenwasserstoff unserer Base etwa um 270° sieden musste, so wurde der über 300° siedende Antheil verworfen, die niedrigeren Fractionen dagegen einer zweiten Fractionirung mit kleinem Hempel'schen Aufsatz unterworfen; das Resultat war folgendes:

Bis 245° : 3.8 g. — 245—260° : 5.2 g. — 260—270° : 1.2 g. —
270—300 : 1.2 g.

Offenbar lag in der nun stark angereicherten Fraction von 245—260° das Hauptproduct der Zinkstaubdestillation vor; eine weitere Fractionirung unterliessen wir, um die Ausbeute nicht allzusehr zu vermindern. Auch nahmen wir im Hinblick auf den unscharfen Siedepunkt von einer Analyse unseres Kohlenwasserstoffs Abstand und suchten vielmehr seine Natur direct durch Ueberführung in ein krystallisirtes Oxydationsproduct zu ermitteln.

Die Oxydation wurde wieder, wie in den schon beschriebenen Fällen (Theil I und II) mit Kaliumpermanganat ausgeführt. Auf 1 g Kohlenwasserstoff kamen 260 ccm 2 procentige Permanganatlösung zur Verwendung; unter beständigem Rühren wurde die Reaction 12 Stunden bei 100° fortgesetzt. Als Oxydationsproduct wurde eine Säure erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt 227—228°, das Aussehen und die Löslichkeitsverhältnisse der Diphensäure zeigte; 5 g Kohlenwasserstoff gaben 1.75 g der völlig reinen, umkrystallisirten Säure.

Analyse: Ber. Procente: C 69.42, H 4.14.
 Gef. » » 69.24, » 4.10.

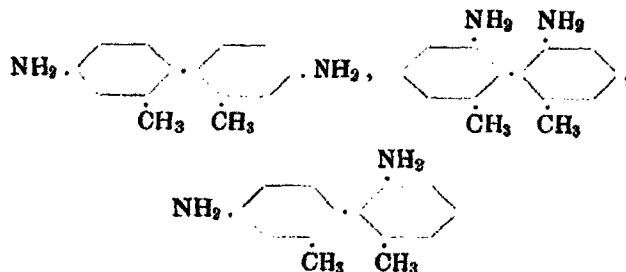
Wir verglichen unser Präparat mit einer aus Phenanthrenchinon dargestellten Probe und stellten die Identität noch an folgenden Punkten fest:

1. Schmelzpunkt 73—74° und Aussehen des Dimethylesters.
2. Uebergang durch Destillation mit Kalk in das hellgelb gefärbte Diphenylenketon, das nach der Reinigung durch Wasserdampfdestillation den Schmelzpunkt 83—84° und die weinrothe Färbung beim Erwärmen mit Schwefelsäure zeigte.
3. Uebergang durch Erwärmen mit Schwefelsäure in die Diphenylenketoncarbonsäure — gelbe, derb prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 223° (uncorr.).

Durch die zweifellos festgestellte Identität unserer Säure mit Diphenylsäure ist erwiesen, dass der unserem Tolidin zu Grunde liegende Kohlenstoff das Ortho-Ditolyl:



ist. Nach diesem Befund und mit Rücksicht auf die Entstehung des Tolidins aus Meta-Hydrazotoluol sind für das Tolidin nur noch drei Formeln:



möglich, von denen man unbedingt die erste als die wahrscheinlichste bezeichnen kann.

IV. Nebenproducte, welche bei der Reduction des Orthomethylazobenzols, Metamethylazobenzols und Metaazotoluols entstanden.

Die Basen, welche in den drei vorangehenden Theilen eingehender beschrieben sind, waren nach Reduction der betreffenden Azokörper in Form von krystallisirten Zinndoppelsalzen ausgefallen und repräsentirten in allen drei Fällen den weitaus grössten Theil der Reactionsproducte.

Die zinnhaltigen Mutterlaugen enthalten indess natürlich auch noch basische Reductionsproducte — theils Spaltungsbasen, theils Umlagerungsbasen.

Zur Bestimmung des Spaltungsbetrags wurden quantitative Versuche derart angestellt, dass die Spaltungsbasen mit Wasserdampf destillirt und als Chlorhydrate gewogen wurden¹⁾. Es ergab sich

beim Ortho-Methylazobenzol ein Spaltungsbetrag von 6 pCt.
 » Meta- » » » » 7 »
 » » Azotoluol » » » » 14 »

Die Versuche über die Umlagerungsbasen führten zu keinem positiven Ergebniss; doch scheinen in allen drei Fällen neben den Benzidin-Homologen noch andere Umlagerungsbasen in geringer Menge zu entstehen. Das Auftreten von starken Trübungen bei der Diazotirung der Mutterlaugenbasen²⁾ spricht für die Gegenwart von Ortho-Semidinen; doch wollte ihre Isolirung in Form von Methenylverbindungen³⁾ in keinem Falle gelingen.

V. Ueber zwei unsymmetrisch constituirte Dimethylazobenzole,

nach Versuchen von K. Michaelis und A. W. Nanninga.

Anhangsweise sei noch kurz über zwei Homologe des Azobenzols berichtet, welche gelegentlich nach dem Sandmeyer'schen Verfahren (Combination von Amin mit Nitrokörper in Gegenwart von Aetznatron) dargestellt wurden.

2. 4-Dimethylazobenzol, $(\text{CH}_3)_2 \text{C}_6 \text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$ — aus asymm. *m*-Xylidin und Nitrobenzol in mässiger Ausbeute erhalten — ist flüssig, siedet bei 205—215° unter 50 mm Druck und besitzt das spec. Gewicht $d_4^{20} = 1.071$.

Analyse: Ber. Procente: N 13.37.

Gef. » » 13.74.

4. 3'-Dimethylazobenzol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ — aus *p*-Toluidin und *m*-Nitrotoluol in geringer Ausbeute erhalten — bildet rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 55°; es ist auf anderem Wege schon von Zincke und Lawson⁴⁾ mit dem Schmelzpunkt 56—58° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: N 13.37.

Gef. » » 13.63.

Aus beiden Verbindungen wurden durch alkalische Reduction die entsprechenden Hydrazokörper dargestellt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 146, 179, 181, 183 (1895).

²⁾ Ann. d. Chem. 287, 129.

³⁾ Ann. d. Chem. 287, 144.

⁴⁾ Diese Berichte 19, 1459 (1886).

2.4-Dimethylhydrazobenzol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, krystallisirt aus Ligroin in Drusen von feinen, weissen Nadelchen, schmilzt bei 77–79°, ist sehr leicht in Alkohol und Aether, schwerer in heissem Ligroin löslich und sehr oxydabel.

Analyse: Ber. Procente: C 79.20, H 7.56, N 13.24.
Gef. " " 79.38 " 7.97, " 13.73.

4.3'-Dimethylhydrazobenzol, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, krystallisirt aus Ligroin in farblosen, durchsichtigen, sechseckigen Täfelchen und schmilzt bei 74°.

Analyse: Ber. Procente: N 13.24.
Gef. " " 13.02.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

508. E. Klimenko: Ueber den Einfluss der Salzsäure und der Chlorsalze auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers. (Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Bekanntlich erklärte man die photochemische Zersetzung des Chlorwassers dadurch, dass das Chlor, sich mit dem Wasserstoff des Wassers verbindend, Salzsäure bildet und Sauerstoff ausscheidet, nach der Gleichung:



Schon Wittwer¹⁾ hat es für möglich gehalten, diese Reaction zur Messung der chemischen Wirkung des Lichtes zu verwerthen, indem er, gestützt auf eigene Erfahrungen, annimmt, dass die sich bei gleichmässiger Wirkung des Sonnenlichtes ausscheidende Menge Salzsäure im Verhältniss zur Concentration des Chlorwassers steht. Dagegen haben Bunsen und Roscoe²⁾ nach ihren Versuchen das Gegentheil von dem, was Wittwer sagt, behauptet, indem sie annehmen, dass die zersetzende Thätigkeit des Chlorwassers in keinem gleichmässigen Verhältniss, weder zur Intensität und Dauer derselben, noch zur Concentration des Chlorwassers stehe, und dass die bei der photochemischen Zersetzung des Chlorwassers gebildeten Producte eine Rückwirkung auf die Grösse der ursprünglichen Verwandtschaft des Chlors ausüben.

Gesagtes folgern sie bei eigens angestellten Versuchen daraus, dass die dem Chlorwasser beigesetzte Salzsäure die Zersetzung aufhält.

¹⁾ Pogg. Ann. 94, 597.

²⁾ Pogg. Ann. 96, 373.

Bunsen und Roscoe¹⁾ haben bekanntlich zur Messung der photochemischen Wirkung, statt der Zersetzung des Chlorwassers, die Reaction der Verbindung des Chlors mit Wasserstoff angewandt.

Um nun den Einfluss von Salzsäure, sowie auch den der anderen Chlorverbindungen auf die Zersetzung des Chlorwassers näher kennen zu lernen, habe ich erst mit Hrn. Pekatoros²⁾ und dann mit Hrn. Rudnitzky³⁾ eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen wir nicht nur reines Chlorwasser, sondern auch Chlorwasser mit Salzsäure und folgenden Chlorsalzen: LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂, ZnCl₂ und CdCl₂ der Lichtwirkung ausgesetzt haben.

Diese Versuche ergaben, dass die Salzsäure, sowie auch die Chlorsalze, die photochemische Zersetzung des Chlorwassers beim Sonnenlichte aufhalten. Hierbei stellte sich eine fortwährende Abhängigkeit des nicht reagirenden Chlors von der Anwesenheit des einen oder anderen Metalls, je nach der Natur desselben heraus.

Zu diesen Versuchen wurden Normallösungen von Salzsäure und Chlorsalzen⁴⁾ genommen und zwar wurde $\frac{1}{10}$ des Molekulargewichtes Salz in 100 ccm Wasser aufgelöst. Diese Lösungen wurden mit gleichen Volumina Chlorwasser bestimmter Concentration gemischt und in Glasröhren bestimmter Capacität mit ausgezogenen Enden gefüllt, wonach diese Enden zugeschmolzen wurden. Die Einfüllung der Röhren wurde folgendermaassen bewerkstelligt: In einen graduirten Cylinder, welcher mit einem zugeschliffenen Deckel versehen war, wurde bis zu einem bestimmten Theilungsgrade die Salzlösung und eine gleiche Quantität Chlorwasser eingegossen, der Cylinder geschlossen und die Flüssigkeit schnell geschüttelt; alsdann tauchte man das Rohr mit den noch offenen Enden ins Gemisch, und als Letzteres das Rohr bis an das obere Ende füllte, was sehr schnell vor sich ging, wurde das eine Ende des Rohres zugeschmolzen, aus der Flüssigkeit gezogen und alsdann das zweite Ende sofort auf dieselbe Weise geschlossen.

Diese Art der Einfüllung von Röhren, welche schon Bunsen und Roscoe⁵⁾ angewandt, ist insofern bequem, als man dabei am wenigsten Chlor durch die Diffusion in die Luft verliert.

¹⁾ Pogg. Ann. 100, 43.

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 21 (1), 57.

³⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 26 (1), 415.

⁴⁾ Die Chlorsalze, die zu diesen Versuchen dienten, waren von H. Trommsdorff in Erfurt unter der Etiquette »für anal. Zwecke« bezogen.

Wiederholt haben wir Chlorsalze krystallisirt und die Reinheit des Präparates durch die Analyse des Chlors bestimmt. In Fällen, wo die Bestimmung des Molekulargewichtes des Salzes mit seinem Krystallisationswasser Schwierigkeiten machte, schlossen wir nach der vorhandenen Quantität von Chlor auf dasselbe.

⁵⁾ Pogg. Ann. 96, 373.

Die so mit dem Gemisch von Chlorwasser und Lösungen erwählter Salze gefüllten Röhren wurden gleichzeitig dem Sonnenlichte ausgesetzt. Die Röhren wurden nach Möglichkeit von gleichmässiger Capacität gewählt. Gleichzeitig mit diesen wurden auch nur mit Chlorwasser gefüllte Röhren dem Sonnenlichte ausgesetzt, um die relative Geschwindigkeit der Zersetzung in diesen und den mit Gemischen gefüllten vergleichend bestimmen zu können, wobei, wie folgt, verfahren wurde: Nach Verlauf von 2 bis 3 Tagen, in welcher Zeit die Röhren dem Lichte ausgesetzt waren, wurde die Quantität des Chlors vom ersten Rohr, nur Chlorwasser enthaltend, bestimmt, alsdann in Zwischenräumen das zweite u. s. w., bis die Zersetzung in allen, nur mit Chlorwasser gefüllten Röhren vollendet war.

Nun ging man zur Bestimmung des Chlors in den mit Gemischen gefüllten Röhren über und wurde die Quantität des vorgefundenen Chlors durch $\frac{1}{10}$ -Normallösung Natriumhyposulphids bestimmt, mit welchem man das aus Jodkalium ausgeschiedene Jod titrirte. Die gemachten Bestimmungen zeigten, dass Salzsäure und Chlorsalze die Zersetzung des Chlorwassers immer aufhielten, welcher Einfluss daraus ersichtlich war, dass, während in den Röhren mit reinem Chlorwasser, die dazu dienten, die beendete Zersetzung zu bestimmen, die Reaction vollendet war, d. h. der Inhalt eines solchen Rohres kein Jod mehr aus Jodkalium ausschied¹⁾, in den Röhren, die ein Gemisch von Chlorwasser mit Salzsäure oder irgend einem Chlorsalz enthielten (bei gleichem Verhältniss, wie erstere Röhren) die Reaction noch nicht vollendet war, d. h. der Inhalt schied noch immer Jod aus Jodkalium aus.

Die auf Chlor umgerechnete Quantität des Jods, welches durch die untersuchten Lösungen ausgeschieden wurde, erwies eine fortwährende Abhängigkeit der Quantität des freien Chlors von der Anwesenheit des einen oder anderen Metalls, welche Abhängigkeit aus sechs Bestimmungen hergeleitet wurde²⁾.

Während die Röhren, welche mit reinem Chlorwasser gefüllt waren, kein Chlor mehr enthielten, ergab der Durchschnitt dieser sechs Bestimmungen folgende Zahlen, und zwar:

¹⁾ Es sei bemerkt, dass in Fällen, wo die Reaction nicht ganz vollendet schien, d. h. wenn eine noch kaum merkbare Färbung des Stärkeklisters in den Röhren mit reinem Chlorwasser beobachtet wurde, wir bei einigen unserer Versuche genöthigt waren, die Röhren zu öffnen, da jedoch keine Ersatzröhren mit reinem Chlorwasser vorrätzig waren, mussten wir Röhren, Gemische enthaltend, öffnen (was übrigens keinen Einfluss auf das Resultat der Versuche hatte), da wir nur die relative Menge des Chlors in denselben bestimmen wollten. Ferner sei noch erwähnt, dass alle Röhren gleichmässig behandelt wurden.

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 26 (1), 415.

Die Röhren mit HCl durchschnittlich einen Chlorgehalt von	0.15127 g
» » LiCl » » » »	0.04658 »
» » NaCl » » » »	0.02620 »
» » KCl » » » »	0.01362 »
» » MgCl ₂ » » » »	0.08776 »
» » CaCl ₂ » » » »	0.059015 »
» » SrCl ₂ » » » »	0.045715 »
» » BaCl ₂ » » » »	0.043065 »
» » ZnCl ₂ » » » »	0.030332 »
» » CdCl ₂ » » » »	0.006422 »

Aus diesen Bestimmungen ist ersichtlich, dass, während im Chlorwasser, auf welches das Licht eine gewisse Zeit lang seine Einwirkung geübt, die Reaction beendet oder fast beendet war, das Chlorwasser, welches Salzsäure oder Chlorsalze enthielt, immer noch freies Chlor aufwies, dessen Quantität durch die bereits angeführten Zahlen bestimmt wurde. Diese Zahlen zeigen, dass die grösste Quantität Chlor in den Röhren mit Salzsäure bleibt und sich im Vergleich zu seinem ursprünglichen Gehalt wenig im Chlorwasser verändert. Wenn wir zum Vergleich den Durchschnitt aller Chlorwasserconcentrationen nehmen und durch 2 dividieren (indem ja nur die eine Hälfte der Röhren mit Chlorwasser und die andere Hälfte mit Gemischen von Salzsäure, Salzauflösung oder destillirtem Wasser gefüllt waren und die Bestimmung des Chlorgehaltes in solchen Lösungen nach der photochemischen Wirkung gemacht wurde), so erhalten wir die Zahl, gleich 0.1660, wogegen der durchschnittliche Chlorgehalt in den Röhren, welche Salzsäure enthalten, gleich 0.15127 ist. Die Menge des Chlors in den Röhren, die Chlorsalze enthalten, ist ungleich und geringer, als in den Salzsäure enthaltenden. Wenn man die Zahlen, welche diese Quantitäten bestimmen, zu einer Gesamtzahl, die als Eins angenommen wird, vereint, z. B. die Quantität Chlor, welche in dem Salzsäure enthaltenden Rohr ist, so ergeben sich folgende Zahlen, die auf die Abhängigkeit der Quantitäten von der Einwirkung des einen oder anderen Metalls, je nach der Natur desselben, hinweisen.

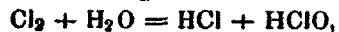
Salzsäure und Chlorsalze der I. Gruppe	Die Quantität des Chlors	Chlormetalle der II. Gruppe	Die Quantität des Chlors
HCl	1	MgCl ₂	0.5301
LiCl	0.3079	CaCl ₂	0.3901
NaCl	0.1732	SrCl ₂	0.3022
KCl	0.0900	BaCl ₂	0.2846
		ZnCl ₂	0.2004
		CdCl ₂	0.0424

Aus obiger Tabelle ist ersichtlich, dass die Zahlen von HCl bis KCl stufenweise abnehmen, in der zweiten Gruppe wieder grösser sind und von MgCl₂ bis CdCl₂ abnehmen.

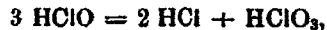
Ordnet man diese Zahlen nach den Gruppen der Metalle, wie dieselben im natürlichen System der Elemente je nach Grösse ihres Atomgewichtes aufeinander folgen, so erhalten wir eine regelmässige Aufstellung der Zahlen, auf die die Quantitäten des Chlors im Chlorwasser in Gegenwart der Chlorsalze je nach Grösse des Atomgewichtes hinweisen, d. h. diese Zahlen werden im Verhältniss zur Steigerung des Atomgewichtes der Metalle der nächsten Gruppe entsprechend grösser und verringern sich bei Zunahme des Atomgewichtes des Metalles derselben Gruppe, was aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Atomgewicht des Metalls	Quantität des Chlors	Atomgewicht des Metalls	Quantität des Chlors	Atomgewicht des Metalls	Quantität des Chlors	Atomgewicht des Metalls	Quantität des Chlors
H 1	HCl 1	Li 7.01	LiCl 0.3079	Be »			
		Na 22.99	NaCl 0.1732	Mg 23.94	MgCl ₂ 0.5801		
		K 39.04	KCl 0.09			Ca 39.9	CaCl ₂ 0.3901
		Rb		Zn 64.9	ZnCl ₂ 0.2004		
						Sr 87.2	SrCl ₂ 0.3022
		Cs		Cd 111.8	CdCl ₂ 0.0424		
						Ba 136.8	BaCl ₂ 0.2846

Die Reaction, welche bei diesen Zersetzungen im Sonnenlichte verläuft, findet ihre Erklärung in bekannten Thatsachen. Es ist aus den Untersuchungen von Poper ¹⁾ bekannt, dass das Chlorwasser bei Einwirkung des Sonnenlichtes sich so zersetzt, dass es Chlorwasserstoff und Chlorsäure bildet und Sauerstoff ausscheidet. Berücksichtigt man diese Reaction und nimmt ausserdem an, dass die ursprüngliche Einwirkung des Chlors auf das Wasser darin besteht, dass sich zuerst unterchlorige Säure bildet (Thomsen ²⁾, Pebal ³⁾, Pedler ⁴⁾, Gore ⁵⁾ und Andere) nach der Gleichung:



welche sich zu Chlorsäure und Salzsäure umsetzen — (Balard ⁶⁾, Gay-Lussac ⁷⁾ und Andere, — nach der Gleichung:



¹⁾ Ann. d. Chem. 227, 161 und 231, 137 sowie Podler und Gore, diese Berichte 23, 5 und 730, R.

²⁾ Thermochem., Unters. B. 2, 9 und 136. ³⁾ Ann. d. Chem. 231, 144.

⁴⁾ Diese Berichte 23, 5 u. 730 R. ⁵⁾ Ann. d. Chem. 14, 167 u. 293.

⁶⁾ und ⁷⁾ Ann. d. Chem. 43, 153.

so kann man die photochemische Reaction des reinen Chlorwassers, sowie die der mit Gemengen von Salzsäure oder Chlormetallen versetzten, wie folgt erklären.

Wenn sich das reine Chlorwasser, d. h. ohne jede Beimischung unter Einwirkung des Sonnenlichtes zersetzt, so geht diese Zersetzung auf folgende Weise vor sich.

Die zuerst bei Einwirkung des Chlors auf das Wasser gebildete unterchlorige Säure, nach der Gleichung:



setzt sich alsdann im Sonnenlichte zu Salzsäure und Chlorsäure um, nach der Gleichung:



und daher befindet sich letztere Säure unter den Producten der photochemischen Zersetzung des Chlorwassers. Fügt man aber dem Chlorwasser erst Salzsäure zu, so geht die Zersetzung anders vor sich. Das Chlor ist dann im Chlorwasser immer frei und differirt die Menge desselben im Chlorwasser, in Gegenwart der Salzsäure, nach der Insolation, gegen den ursprünglichen Chlorgehalt in demselben ganz unbedeutend. So war der durchschnittliche, ursprüngliche Chlorgehalt der angestellten sechs Bestimmungen 0.1660, wogegen nach der Insolation in Gegenwart von Salzsäure der Chlorgehalt gleich 0.15127 war und im reinen Chlorwasser, bei gleicher Zeitdauer der Insolation, gar kein Chlor mehr vorhanden war. Eine solche Zersetzung des Chlorwassers in Gegenwart von Salzsäure erklärt sich dadurch, dass die zuerst beigemengte Salzsäure so auf die sich fortwährend bildende unterchlorige Säure wirkt, dass dieselbe sich wieder zu Chlor und Wasser umsetzt, nach der Gleichung:



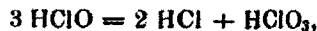
Was nun die Reaction bei Anwesenheit von Chlorsalzen, welche die Zersetzung des Chlorwassers aufhalten, anbelangt, so geht hier die Sache etwas complicirter vor sich. Hier wäre die Zersetzung des Chlorwassers mit der sich bildenden unterchlorigen Säure anzunehmen. Eine solche Zersetzung haben schon Balard, Gay-Lussac und Andere beobachtet.

Nach Gay-Lussac¹⁾ zersetzt wässrige unterchlorige Säure die Chlorsalze bei 100° und auch geringerer Temperatur²⁾ und gehen dieselben bei gleichzeitiger Ausscheidung von Chlor und Sauerstoff in Salze der Chlorsäure über.

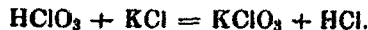
¹⁾ Ann. d. Chem 43, 153.

²⁾ Ann. d. Chem. 54, 133.

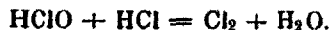
Nach Williamson¹⁾ findet jedoch diese Reaction in der Wärme, nur je nachdem die unterchlorige Säure in Chlorsäure übergeht, statt. Möglicherweise ist auch letztere Annahme bei der photochemischen Reaction die wahrscheinlichere. Es ist anzunehmen, dass die sich zuerst bildende unterchlorige Säure theilweise, je nach dem Entstehen von Chlorsäure, zersetzt wird nach der Gleichung:



welche mit dem zuerst beigemengten Kaliumchlorid freie Salzsäure und Kaliumchlorat ergeben:



Diese frei gewordene Salzsäure erhebt mit der sich neu bildenden unterchlorigen Säure Chlor und Wasser.



Die Menge des freien Chlors hängt augenscheinlich von der relativen Leichtigkeit ab, mit welcher sich das Chlorsalz zersetzt, diese wird bei vorhandenem Chlorlithium grösser sein, als in Gegenwart von Chlornatrium und geringer in Gegenwart von letzterem, als bei Chlormagnesium, d. h. die Menge des Chlors nimmt mit der Zunahme des Atomgewichtes des beigemengten Metalls derselben Gruppe ab und wird bei Uebergang zur nächsten Gruppe der Metalle grösser, was sich durch die ausgeführten Bestimmungen klar herausgestellt hat.

508. Fr. Grell: Zur Kenntniss der Dinitrobenzoësäuren.

(Eingegangen am 17. October.)

Von den 5 bereits seit längerer Zeit bekannten Dinitrobenzoësäuren ist eine, die 2.5 Säure, bisher nur durch Nitriren der *o*-Nitrobenzoësäure gewonnen worden, während die sechste, die 2.3 Säure, überhaupt nicht beschrieben wurde.

Im weiteren Verfolg einer früheren Arbeit²⁾ habe ich nun die genannten Säuren auch durch Oxydation der entsprechenden Dinitrotoluole mittels Salpetersäure im geschlossenen Rohr bei 140—150° hergestellt, und ich theile in Bezug auf die 2.3-Dinitrobenzoësäure mit, dass dieser Körper weisse, bei 201° schmelzende Kryställchen darstellt, welche sich leicht in Aether, Alkohol und Essigsäure, schwerer in Wasser und sehr schwer in Benzol lösen. Die Stickstoffbestimmung ergab 13.25 pCt. N, berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{COOH} = 13.21$ pCt.

¹⁾ Ballard sagt nichts von der Temperatur, bei welcher die Zersetzung vor sich geht (Ann. d. Chem. 14, 167 und 298).

²⁾ Diese Berichte 27, 2209.

Das durch Behandeln der wässrigen Lösung mit Baryumcarbonat erhaltene Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich und enthält im lufttrocknen Zustand 4 Mol. Wasser, welche erst bei 135—140° vollständig entweichen. (Verlust = 10.92 pCt. berechnet für $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{COO}]_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O} = 11.41$ pCt.) Das wasserfreie Salz ergab 24.73 pCt. Ba, berechnet 24.51 pCt.

Was die zur Gewinnung des 2.5- und des 2.3-Dinitrotoluols benutzten Verfahren betrifft, so stellte ich das 2.5-Dinitrotoluol von dem 5-Nitro-*o*-Toluidin ¹⁾ ausgehend her, indem ich die Amidogruppe nach der Sandmeyer'schen Methode durch die Nitrogruppe ersetzte ²⁾. Den Schmelzpunkt des so erhaltenen und durch Umkrystallisieren aus Ligroin und Alkohol gereinigten Präparates fand ich in Uebereinstimmung mit den Angaben Rozanski's ³⁾ bei 52.5°. Durch Erhitzen mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr gewann ich in verhältnismässig guter Ausbeute eine Säure, welche nach der Reinigung durch das Baryumsalz hindurch alle Eigenschaften der Griess'schen Dinitrobenzoesäure zeigte.

Auch für die Gewinnung des 2.3-Dinitrotoluols, welches bis jetzt nur in sehr geringer Menge von Rozanski ⁴⁾ auf anderem Wege erhalten worden war, erwies sich die Sandmeyer'sche Methode brauchbar, indem das von Lellmann und Würthner ⁵⁾ aus den Nitrirungsproducten des *o*-Acetoluids zuerst isolirte 3-Nitro-*o*-Toluidin beim Behandeln mit salpetriger Säure und Kupferoxydul neben geringen Mengen von harzigen Nebenproducten und Nitrokresolen bei 63° schmelzende, farblose Nadelchen lieferte, welche 15.76 pCt. N (berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3 = 15.39$ pCt.) enthielten und alle Eigenschaften eines Nitrokohlenwasserstoffes zeigten. Dieses Product diente als Ausgangsmaterial für die eingangs erwähnte 2.3-Dinitrobenzoesäure.

¹⁾ Beilstein und Kuhlberg, Ann. d. Chem. 158, 345.

²⁾ Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens verweise ich auf meine Dissertation: Beiträge zur Kenntniss der Dinitrotoluole, Tübingen 1895.

³⁾ Diese Berichte 22, 2679, siehe auch Nietzki und Guitermann, ibid. 21, 433.

⁴⁾ Diese Berichte 22, 2681.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 228, 240.

510. F. Krafft und H. Wiglow: Ueber das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser.

III. Die Seifen als Krystalloide.

(Eingegangen am 17. October.)

Zu dem vielfachen Interesse, welches die Seifen seit lange beanspruchen, kommt neuerdings noch dasjenige, welches sie durch die Untersuchungen der HHrn. G. Quincke¹⁾, sowie O. Bütschli²⁾ für wichtige biologische Probleme gewonnen haben. Zwei Mittheilungen³⁾ über das Verhalten der fettsauren Alkalien und Seifen in Gegenwart von Wasser haben dieser Frage eine sichere Grundlage vom Standpunkt des reinen Chemikers aus gegeben. Durch die nachfolgenden Beobachtungen wird die entsprechende Vorarbeit auch in physikalisch-chemischer Richtung geleistet.

Hier sei nur kurz daran erinnert, dass als ein Resultat der erwähnten beiden Mittheilungen die leicht erfolgende hydrolytische Spaltung der Seifen — oder wenn man will, die Verseifbarkeit der Seifen durch Wasser, als ein Hauptvorgang beim Auflösen der Seifen im letzteren Medium sich ergeben hat. —

Wie der Versuch zeigt, ist diese Zersetzung der Seifen durch Wasser eine vollständige, wenn das eine der Spaltungstücke der wässrigen Lösung resp. Suspension entzogen wird. Eine Aufkochung von 1 g Natriumpalmitat in 400 ccm Wasser war bei 85° noch schwach gerührt; dieselbe wurde durch Eintauchen in ein Wasserbad 4 bis 5 Stunden lang auf 80—90° erwärmt und dabei verschiedene Male mit heissem Toluol ausgeschüttelt. Jedemal bildete sich eine stark emulgirte Zwischenschicht, welche die scharfe Abtrennung des Toluols sehr verlangsamte. Die Toluollösung wurde heiss filtrirt, von den letzten kleinen Wassermengen getrennt und vermittelst eines Tropftrichters langsam in einen Destillirkolben einfließen gelassen, hierauf zuerst unter gewöhnlichem Druck und schliesslich im Vacuum das Toluol verjagt. Aus 1.000 g Natriumpalmitat können nach der Berechnung 0.9208 g freie Palmitinsäure erhalten werden; der im vorliegenden Falle gewonnene Rückstand von freier Säure wog genau 0.92 g, hatte im luftverdünnten Raum scharf den Siedepunkt der Palmitinsäure und schmolz ohne weiteres bei 59.5—60.5°, stark gepresst bei ca. 61°.

Ein Gegenstück zu diesem Versuch ist der folgende. 1 g Natriumpalmitat wurde in 400 ccm Wasser (wie stets, destillirt und kohlen-

¹⁾ G. Quincke, Arch. f. Physiol. 1879, 19, 143. — Ann. Phys. Chem. 1894, 58, 593. — U. a. a. O.

²⁾ O. Bütschli, Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Protoplasma. Leipzig, 1892.

³⁾ F. Krafft und A. Stern, diese Berichte 27, 1747, 1755.

säurefrei) gelöst und die gut verschlossene Lösung während 6 Wochen bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Auf einem gewogenen Filter konnten dann 0.95 g perlmutterglänzender Krystallgruppen gesammelt werden, die sich als saures Salz mit neutralem erwiesen. 0.1595 g gaben $0.0295 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 = 5.99 \text{ pCt. Na}$. Für die Combination $3 \text{ C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{Na} + \text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ berechnen sich 6.33 pCt. Na. Hierdurch bestätigt sich die frühere Angabe, wonach beim Erkalten einer verdünnten heissen Natriumpalmitatlösung sich die Seife, als mehr oder weniger saures Salz vollständig ausscheidet und nur Alkali in Lösung bleibt.

Bereits bei früheren Versuchen über die Zersetzung reiner fettsaurer Salze (Seifen) durch Wasser war beobachtet worden, dass während des Erkaltes die Ausscheidung der sauren Stearinseifen wesentlich rascher als diejenige der sauren Palmitinseifen erfolgt, und letztere wiederum bei höherer Temperatur krystallinisch ausfallen, als die sauren Seifen der Elaidinsäure. Soweit jene gelegentlichen Wahrnehmungen reichten, vollzieht sich die Ausscheidung der festen sauren Seifen oder Gemische stets bei einer ca. $15\text{--}25^\circ$ unterhalb des Schmelzpunktes der freien Säure gelegenen Temperatur. Es schien von wesentlichem Interesse für alle mit den Seifen zusammenhängenden theoretischen und praktischen Fragen, diese Beobachtung an verschiedenen reinen Seifen zu wiederholen und genauer zu präzisieren. Dabei handelte es sich also um Feststellung der Temperaturgrenze, oberhalb deren man im Einzelfalle eine mehr oder weniger heisse und je nach der Menge des anwesenden Wassers schwächer oder stärker gespalten wirksame Seifenlösung hat, während unterhalb die zuletzt vollständige feste Ausscheidung nahezu indifferenten saurer Seifen oder Gemische erfolgt.

Die ersten derartigen Versuche wurden mit neutralem Natriumpalmitat ausgeführt, und hier zeigte es sich, dass der Einfluss der zersetzenden Wassermenge auf die Höhe der Ausscheidungstemperatur zwar ein ganz merklicher ist, aber doch innerhalb nicht allzu weiter Grenzen verbleibt. Es schien daher auch für die Hauptfrage: den directen Vergleich verschiedener Fettsäuren, resp. von deren Seifen, genügend, die Krystallisationstemperatur in den weiteren Fällen stets nur mit einer ca. einprocentigen Lösung auszuführen.

Während stark verdünnte Seifenlösungen auch in der Siedehitze nicht völlig klar sind, sondern eine schwache milchige, von feinen Tröpfchen der geschmolzenen Säure herrührende Trübung aufweisen und dem entsprechend einen Theil des Alkalis in freier Form enthalten, löste sich 1 g Natriumpalmitat in 20 ccm Wasser bei 95° ganz klar auf und reagirte fast neutral; eine Trübung beginnt erst bei 84° . Hiernach kann man bei den Seifen die durch grosse Wassermengen

hervorgebrachte hydrolytische Spaltung, z. B. $C_{16}H_{31}O_2Na + H_2O = C_{16}H_{31}O_2H + HONa$, schon in Folge des Umstandes, dass eines der Spaltungsproducte — die höhere Fettsäure, in Wasser unlöslich ist und sich daher in Oeltröpfchen ausscheidet, sofort durch den Augenschein constatiren.

1 g Natriumpalmitat $C_{16}H_{31}O_2Na$ wird von 100 ccm Wasser auch bei 98° nicht zu einer völlig klaren Lösung aufgenommen. Beim langsamen Erkalten der in einem Becherglase befindlichen Seifenlösung, unter zeitweiligem Umrühren mit einem Thermometer, nahm die anfänglich schwache milchige Trübung allmählich zu; eine auffallende Veränderung in der Flüssigkeit vollzog sich jedoch erst bei 45° , indem bei dieser Temperatur eine reichliche, das Wasser breitartig erfüllende Ausscheidung glänzender Krystallblättchen erfolgte. Eine Lösung von 1 g Natriumpalmitat in 200 ccm Wasser gestand ebenfalls bei $46-45^\circ$. Aus früheren Versuchen geht hervor, dass diese letztere krystallinische Ausscheidung 7.01 pCt. Natrium enthält und im Wesentlichen als ein Gemisch von neutralem Natriumpalmitat $C_{16}H_{31}O_2Na$ (mit 8.27 pCt. Na) und saurem Natriumpalmitat $C_{16}H_{31}O_2Na \cdot C_{16}H_{31}O_2$ (mit 4.31 pCt. Na) zu betrachten ist.

Je mehr Wasser zugegen ist, um so leichter wird dem neutralen Salz das zu dessen Lösung beitragende Alkali entzogen und das saure Salz gebildet. Letzteres muss sich daher mit sehr viel Wasser auch schon bei merklich höherer Temperatur ausscheiden. In der That trat bei einer Auflösung von 1 g Natriumpalmitat in 500 Th. Wasser die breiige Ausscheidung perlmutterglänzender Blättchen schon bei ca. 52° und in einer Lösung von 1 g in 1000 Th. Wasser bei ca. 53° ein. Aber auch bei dieser letzten starken Verdünnung bleibt die Krystallisationstemperatur des sauren Salzes (dieses fällt durch 900 Th., und somit wenig mit freier Säure vermengt auch wohl mit 1000 Th. Wasser aus) noch merklich unter dem Schmelzpunkt 62° der freien Palmitinsäure.

0.5 g Natriumstearat, $C_{18}H_{35}O_2Na$, gab mit 50 ccm destillirtem Wasser bei 95° eine bläuliche, schwach milchig getrübt Lösung. Dieselbe wurde unter Umrühren der Abkühlung an der Luft überlassen; bei 60° ging die milchige Trübung in eine sehr reichliche Ausscheidung von Krystallen über.

1 g Natriummyristat, $C_{14}H_{27}O_2Na$, in 100 ccm. Wasser gelöst, war bei 80° noch getrübt. Bei rascher Abkühlung schieden sich Krystalle der sauren Seife erst bei 26° ab, wurde dagegen die Lösung vorsichtig unter Umrühren, wie in den übrigen Fällen, abgekühlt, so trat dieselbe Erscheinung schon bei ($33-$) 31.5° ein.

0.5 g Natriumlaurinat, $C_{12}H_{23}O_2Na$, gab mit 50 ccm Wasser eine ebenfalls bei 80° durch ausgeschiedene Theilchen getrübt Lö-

sung. Dieselbe wurde durch Eiswasser schnell bis auf 8° abgekühlt, wobei die Ausscheidung von Krystallen bei 10° — 8° erfolgte. Bei Wiederholung des Versuchs wurde dieselbe Lösung langsam unter beständigem Umrühren an der Luft erkalten gelassen: bei 11 — 8° schieden sich wiederum Krystalle ab. Diese Fällung war indessen weit weniger reichlich, wie bei den höheren Säuren und erst nach längerem Stehen bei 7.5° war die Lösung zu einem lockeren Krystallbrei erstarrt.

Es ist bereits früher festgestellt worden, dass neutrales Natriumelaïdat, $C_{18}H_{33}O_2Na$, beim Aufkochen seiner mehr oder weniger stark verdünnten wässrigen Lösung ungefähr ebenso weitgehende Zersetzung erleidet, wie das Natriumstearat, $C_{18}H_{33}O_2Na$. Ein deutlicher Unterschied besteht jedoch für diese zwei Salze in Bezug auf die Höhe der Temperatur, bei welcher die sauren Seifen sich wieder ausscheiden. 0.5 g Natriumelaïdat gab mit 50 ccm reinen Wassers bei ca. 60° eine klare Lösung. Wurde diese unter Umrühren schnell abgekühlt, so war eine starke krystallinische Ausscheidung erst bei 29° zu bemerken; bei langsamem Erkalten fand die Krystallisation jedoch immer schon bei ca. 35° statt, also etwa 16° unterhalb des bei 51° liegenden Schmelzpunkts der Elaïdinsäure.

Dieser letztere Befund machte es wahrscheinlich, dass auch das ölsäure Natron sich krystallinisch aus wenig Wasser nahezu unzersetzt und aus viel Wasser in Form sauren Salzes, ausscheiden lassen werde, obwohl die Gefriertemperatur des Wassers nur 14° unterhalb des Schmelzpunkts der Oelsäure liegt. In der That erhält man auch mit ölsaurem Natron bei genügend langer Abkühlung noch ganz normale Krystallisationen.

1 g reines Natriumoleat gab mit 20 ccm Wasser eine vollkommen wasserhelle Lösung. Langsam abgekühlt, trat bei ca. 5° eine ganz geringe milchige Trübung ein, die indessen bei weiterer Abkühlung kaum stärker wurde. Nach etwa 12stündigem Stehen des verkorkten Kolbens in schmelzendem Eis war eine die Flüssigkeit durchsetzende, schön krystallinische Masse vorhanden, die abgesaugt, ausgepresst und im Vacuumexsiccator getrocknet wurde. Ausbeute trotz geringfügiger Verluste 0.86 g. In 20 g Wasser war (wenn man die kleinen Verluste mit in Betracht zieht) somit nach halbtägigem Stehen bei 0° noch nicht 0.1 g Natriumoleat gelöst geblieben und es erscheint nach den beim Natriumpalmitat und anderen Seifen gemachten Erfahrungen als nahezu sicher, dass, wenn die Lösung noch stärker als bis auf 0° (und vielleicht auch länger) hätte abgekühlt werden können, die Ausscheidung des Natriumoleats ebenfalls eine ganz quantitative sein würde.

Der Analyse zufolge war das ausgeschiedene Salz unverändert neutrales ölsaures Natron.

0.2500 g gaben 0.0595 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 7.70$ pCt. Na.

0.2931 g gaben 0.0668 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 7.38$ pCt. Na.

Für neutrales Natriumoleat $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$ berechnet 7.56 pCt. Na.

Zwei weitere Versuche mit Natriumoleat wurden unter Anwendung grösserer Wassermengen ausgeführt.

I. 1 g ölsaures Natron löste sich in 100 ccm Wasser gleichfalls vollkommen klar auf. Bei der Abkühlung zeigte sich hier, wohl in Folge der stärkeren Verdünnung, eine schwache Trübung schon bei Zimmertemperatur. Nach 15 stündigem Stehen in schmelzendem Eis hatte sich ein dicker, schön krystallinischer Niederschlag gebildet, der theilweise aus Flocken, hauptsächlich aber aus sehr kleinen kugligen Krystallaggregaten bestand. Allmählich erwärmt, ging der Niederschlag bei ca. 24° wieder in Lösung, indem eine geringe Suspension zurückblieb. Diese Lösung wurde sofort wieder auf 0° abgekühlt, worauf sich schon nach 2 Stunden der dicke Niederschlag auf's Neue ausgeschieden hatte. Derselbe wurde bei tiefer Temperatur abfiltrirt und im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.14615 g der Ausscheidung gaben 0.01059 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 7.25$ pCt. Na.

II. Eine Lösung von 1.15 g Natriumoleat in 400 ccm Wasser war auch in der Wärme nicht ganz wasserhell, und bei ca. 15° trat eine, in diesem Falle ziemlich starke milchige Trübung ein. Diese Lösung wurde nun volle 3 Tage auf Gefriertemperatur abgekühlt, nach welcher Zeit sich ein reichlicher grosskrystallinischer Niederschlag gebildet hatte. In der Kälte auf einem Filtrum gesammelt und im Vacuumexsiccator getrocknet, wog diese Krystallisation 0.855 g. Das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat zeigte nach längerem Stehen eine geringe Ausscheidung von Oelsäuretröpfchen. Die ausgeschiedene Seife wurde analysirt.

0.2525 g gaben 0.0493 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 6.32$ pCt. Na.

0.2333 g gaben 0.0474 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 6.58$ pCt. Na.

Durch gleiche Wassermengen wird hiernach unter den Versuchsbedingungen das ölsaure Natron weniger stark zersetzt, als das isomere elaidinsäure Salz, dessen Ausscheidung nach dem Aufkochen mit 300 Th. Wasser und Abkühlen auf Zimmertemperatur nur noch 5.80 pCt. Na enthält.

Es rührt dies aber wohl theilweise daher, dass im letzteren Falle noch wesentlich unter die Ausscheidungstemperatur abgekühlt worden ist, was beim Oleat wegen der Gefriertemperatur des Wassers nicht möglich war: die alkalische Reaction, d. h. Abspaltung von Alkali tritt aber in nicht zu verdünnten Seifenlösungen bei der Abkühlung stärker hervor als in der Wärme bei möglichst vollkommener Lösung, wo das neutrale oder ein saures Salz sich noch nicht ausscheiden kann und Fettsäure und Alkali sich daher so vollständig als möglich

neutralisiren. Die siedendheisse Lösung z. B. von neutralem Natriumstearat im zehnfachen Gewichte Wasser wird durch Phenolphthalein nur ganz unmerklich geröthet, nach dem Gestehen der Masse zu einem Krystallbrei zeigt jedoch die zwischenstehende Flüssigkeit eine beim weiteren Erkalten mehr und mehr hervortretende intensive Röthung. Es mag das daher rühren, dass Wasser die Seifen in der Kälte kaum mehr auflöst, sich denselben gegenüber deshalb nach dem Erkalten in grossem Ueberschuss befindet und auf das schliesslich noch gelöst gebliebene oder das sich zuletzt auscheidende Salz durch hydrolytische Spaltung zersetzend einwirkt. Im Hinblick auf die weiter unten näher zu erörternde Natur der concentrirten Seifenlösungen ist es von Interesse, zu constatiren, dass dieselben als neutrale oder doch nahezu neutrale Lösungen zu betrachten sind. Es wird dies auch dadurch erwiesen, dass selbst das ölsäure Natron noch unzersetzt unkrystallisirt werden kann.

Stellt man die bei den obigen Versuchen gewonnenen Resultate tabellarisch zusammen, dann sieht man sofort, dass die Krystallisationstemperaturen der Natronseifen aus ihren mehr oder weniger verdünnten wässrigen Lösungen in auffallend regelmässiger Weise vom Schmelzpunkte der freien Säuren abhängig sind:

Säure:	Stearinsäure	Palmitinsäure	Myristinsäure	Laurinsäure
Salz:	Natronsatz in 100 Th. Wasser gelöst	Natronsatz in 100 Th. Wasser gelöst	Natronsatz in 100 Th. Wasser gelöst	Natronsatz in 100 Th. Wasser gelöst
Ausscheidungstemperatur:	60°	45°	31.5°	11°
Schmelzpunkt der Säure:	69.2°	62°	54.5°	43.6°
	} Diff. 9.2°	} Diff. 17°	} Diff. 23°	} Diff. 32.6°

»Stets liegt die Krystallisationstemperatur der Seifen unterhalb des Schmelzpunkts der freien Säure¹⁾, und nimmt die Differenz der beiden Temperaturen beim Hinabsteigen in der homologen Reihe stetig zu.« Die Versuche konnten jedoch in der homologen Reihe nicht weiter abwärts verfolgt werden, denn für caprinsaures Natron berechnet sich die Ausscheidungstemperatur in wässriger Lösung zu etwa — 10°, eine Bedingung, die nicht mehr realisirbar ist.

Wie bei den gesättigten höheren Fettsäuren, verhalten sich auch die Natronsalze der Elaëdin- und Ölsäure.

¹⁾ Ueber das »Krystallisationsgesetz der Seifen« siehe bereits F. Krafft, Verh. des nat.-med. Vereins zu Heidelberg 1894, S. 313.

Säure:	Elaidinsäure	Oelsäure
Salz:	Natronsalz in 100 Th. Wasser gelöst	Natronsalz in 100 Th. Wasser gelöst
Ausscheidungstemperatur:	35°	0°
Schmelzpunkt der Säure:	51°	14°
	} Diff. 16°	} Diff. 14°

Für die beiden isomeren Säuren ist sonach kein wesentlicher Unterschied für die zur Krystallisation erforderliche Abkühlung unter den Schmelzpunkt der freien Säure bemerkbar. Die Temperatur 0° reicht bei dem Oleat für eine rasche Ausscheidung noch nicht ganz aus, dies kann aber durch Zeit, d. h. lang unhaltende Abkühlung ausgeglichen werden. Die bisher als vollständig verschieden betrachtete Löslichkeit der ölsäuren Salze einerseits, der Palmitate und Stearate andererseits, geht danach in ein ganz gleiches Verhalten über — es erfolgt vollständige Ausscheidung der Substanzen in krystallinischer Form —, wenn man den Vergleich bei correspondirenden Temperaturen, also für die Oleate bei sehr tiefen, für die fettsäuren Salze bei mittleren Wärmegraden ausführt.

Eine Seife wird im Allgemeinen erst dann zur vollen Wirkung kommen können, wenn sie sich in Wasser gelöst befindet. Dass dieses nur oberhalb bestimmter Temperaturen der Fall sein kann, ergibt sich aus den vorstehenden Beobachtungen mit aller Schärfe, und man sieht genau, warum es nothwendig ist, palmitin- oder stearinsäurereiche Seifen in heisser wässriger Lösung zu verwenden, während man mit ölsäuren Salzen den gewünschten Effect schon in der Kälte erzielen kann. Dass Handelsseifen, welche in der Regel Alkalisalze der Oelsäure neben solchen der festen Fettsäuren enthalten, von kaltem Wasser in gelöst bleibende Oleate und freies Alkali, neben sich ausscheidenden sauren Seifen der festen Fettsäuren zerlegt werden, ist bekannt. Es dürften sonach die im Einzelfalle ermittelten oder noch zu ermittelnden Lösungs- oder Wirksamkeitstemperaturen auch für die mit Mischseifen arbeitende Praxis von Bedeutung sein, da es ja stets von Werth ist, wenn Empirie und rationeller Versuch sich gegenseitig controlliren und unterstützen können.

Bei Anstellung aller Versuche in Betreff der hydrolytischen Spaltung von Seifen ist neben anderen Vorsichtsmaassregeln besonders auf den Ausschluss von Kohlensäure zu achten. Zu dem Zwecke wurde das benutzte destillierte Wasser vor jedem Einzelversuch während einiger Zeit zum Sieden erhitzt. Der störende Einfluss der Kohlensäure, die alkalientziehend auf die Neutralseifen einwirkt, ergibt sich sehr deutlich aus den nachfolgenden Versuchen.

4 g Natriumpalmitat $C_{16}H_{31}O_2Na$ wurden in 100 ccm destillirtem Wasser gelöst, die wenig getrübe Lösung im Wasserbad auf eine Temperatur von 80° gehalten und während etwa 3 Stunden ein regelmässiger Strom von Kohlendioxydgas hindurchgeleitet. Dabei trat schon gleich zu Anfang eine ziemlich starke Ausscheidung von perlmutterglänzenden Krystallblättchen ein. Schliesslich wurde nach dem Erkalten der gebildete voluminöse Niederschlag abfiltrirt, ausgepresst und im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute über 3 g.

0.2906 g der sauren Palmitinseife gaben 0.0351 g $Na_2SO_4 = 3.91$ pCt. Na.

Für saures Palmitat, $C_{16}H_{31}ONa \cdot C_{16}H_{31}O_2$, berechnen sich 4.31 pCt. Na; es war somit ein annähernd reines, saures Salz ausgeschieden worden.

Leitete man ebenso durch eine einprocentige Lösung von Natriummyristat einen starken Kohlendioxydstrom, dann wurde schon bei etwa 68° eine reichliche Ausscheidung von saurem Salz beobachtet, während aus Natriumlaurinat eine entsprechende Ausscheidung schon bei etwa 54° erfolgte.

In allen diesen Fällen findet die Ausscheidung, in Folge des Mangels an lösendem Aetzalkali, schon etwas oberhalb der Schmelztemperatur der freien Säuren, aber unterhalb derjenigen des sauren Salzes statt. Auf eine genauere Feststellung der Ausscheidungstemperatur wurde indessen hier vorläufig kein besonderes Gewicht gelegt.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

511. F. Krafft und H. Wiglow: Ueber das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser.

IV. Die Seifen als Colloïde.

(Eingegangen am 17. October.)

Durch die vorstehenden Ergebnisse ist der für die Beantwortung der Frage nach dem Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser einzuschlagende Weg gewiesen: die Untersuchung der Seifenlösungen muss bei so hohen Temperaturen ausgeführt werden, dass die Seife sich im Einzelfalle möglichst vollständig in Lösung befindet. Indem nun unter diesem Gesichtspunkt an die in erster Linie interessirende besondere Frage nach der Grösse der Seifenmoleküle in wässriger Lösung heraugetreten wurde, erschien die Gefrierpunktmethode zur Ermittlung der Molekulargewichte wenigstens

für die Natronseifen von vorn herein ausgeschlossen, da ja alle hier in Betracht kommenden Substanzen sich bei 0° so gut wie vollständig aus der wässrigen Lösung wiederum ausscheiden. Dagegen schien es direct geboten, die Siedepunktserhöhungen der Seifenlösungen zu untersuchen und mit deren Hilfe der genannten Frage näher zu treten. Diese Erwartung hat denn auch nicht in Stich gelassen, obwohl die Antwort in einer anderen Weise ausfiel, als das vielleicht a priori vermuthet werden konnte.

Fettsaure Salze werden leicht durch Wasser zerlegt: nicht nur das Ferriacetat zerfällt beim Kochen seiner verdünnten Lösung in Säure und Base, sondern selbst die wässrige Lösung des essigsauren Kalis giebt beim Abdampfen stets Essigsäure ab und reagirt alkalisch; die Untersuchung der Siedepunktserhöhung des essigsauren Natrons zeigt, dass es in verdünnter wässriger Lösung zerfallen ist. Es schien daher nicht schwer zu sein, für die Seifen, deren Zerfall in wässriger Lösung durch so manche Anzeichen dargethan wird, diesen Zerfall in gleicher Weise ziffernmässig zu belegen.

Es wurde zunächst eine Reihe von Bestimmungen mit reinem stearinsaurem Natron ausgeführt. Dieses Salz war aus völlig reiner Stearinsäure gewonnen worden und ergab bei der Analyse den richtigen Metallgehalt.

0.6422 g Natriumstearat gaben 0.1484 g $\text{SO}_4\text{Na}_2 = 7.49$ pCt. Natrium.

Für die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{Na}$ berechnen sich 7.52 pCt. Na.

Trotz fortgesetzter Bemühungen ist es zunächst nicht möglich gewesen, mit Lösungen dieses Salzes von übereinstimmendem Gehalt stets wieder dieselben Molekulargewichte zu finden. So lieferte eine Lösung von 1.2455 Th. Salz auf 100 Th. Wasser nach 24 Minuten eine Siedepunktserhöhung von 0.040°, und somit das Mol.-Gew. 162, was sich aus einer Spaltung des Moleküls $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{Na} = 306$ erklären und einen Grenzwert für Natriumstearat bilden würde; die Temperatur konnte dabei mittels Fernrohr bis auf 0.001° abgelesen werden und der Apparat war durch mehrfache Vorsichtsmaassregeln gegen Schwankungen der inneren Temperatur so gesichert, dass ein Oscilliren der jeweiligen Einstellung um mehr als 0.0005° ausgeschlossen erschien. Ähnliche Werthe wurden zwar wiederholt beobachtet, aber dann auch für noch geringere Condensationen Werthe wie Mol.-Gew. 372 (0.6455 Salz auf 100 Th. Wasser) gefunden. Es muss dahingestellt bleiben, ob im letzteren Falle der höhere Werth eine Folge von Abscheidung freier Stearinsäure in Form feinsten Tröpfchen ist, oder ob nicht genügend lange auf die EndEinstellung gewartet wurde. Auf letzteren Punkt ist übrigens späterhin besonders zurückzukommen.

Nur soviel konnte bei diesen ersten Versuchen deutlich wahrgenommen werden, dass in minder verdünnten Lösungen ein anscheinendes Wachsen der Molekulargrösse erfolgte, indem 2.0685 Th. Natriumstearat in 100 Th. Wasser gelöst zu einem Molekulargewicht 717 führten; 3.4165 Th. Salz in 100 Th. Wasser gelöst liessen ein Molekulargewicht 807 berechnen.

Da die Opalescenz der Stearatlösungen, resp. deren starke Zersetzlichkeit durch Wasser die Ursache solcher, nach durchaus befriedigenden Controlversuchen mit von andern Seiten bereits untersuchten Salzen, nicht recht verständlichen Schwankungen in den obigen Ergebnissen sein konnte, wurden weitere Versuche mit dem in Wasser weit löslicheren ölsauren Natron ausgeführt. Dieses Salz war aus ganz reiner Säure sorgfältig dargestellt worden, und wie die Analyse zeigte, vollkommen rein.

0.3852 g Natriumoleat gaben 0.0895 g $\text{SO}_4\text{Na}_2 = 7.53$ pCt. Na.

Für die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$ verlangt die Rechnung 7.56 pCt. Na.

Die Lösung von 0.9910 Th. ölsaures Natron in 100 Th. Wasser gab nach anhaltendem Warten eine Siedepunkterhöhung von 0.029° und somit das Molekulargewicht 177 (ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na} = 304$); die Lösung war in diesem Falle vollkommen wasserhell. Eine nicht wesentlich verschiedene Lösung von 0.9165 Th. Salz in 100 Th. Wasser gab dagegen, als die Ablesung bereits nach kürzerer Zeit vorgenommen wurde, eine Siedepunkterhöhung von nur 0.013° und damit eine Molekulargrösse von ca. 366. Auch in diesem Falle war übrigens die Wartezeit über das gewöhnliche Maass angedehnt worden und die Einstellung des Quecksilberfadens anscheinend constant gewesen. Wie mehrere besondere Versuche zeigten, macht indessen stundenlanges Warten wegen des stets schwankenden Luftdrucks Beobachtungen so geringer Siedepunktsdifferenzen, ohne die nothwendige sorgfältige Correctur ganz werthlos, und zudem war a priori ein Grund für diese merkwürdigen Anomalien gar nicht anzugeben.

Mit einem Natriumpalmitat, das geringe Mengen von Bipalmitat enthielt (Gef. 7.77 pCt. Na, ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{Na} = 8.27$ pCt. Na), wurden fünf von einander unabhängige Operationen ausgeführt, mit zusammen acht Ablesungen für sehr verschiedene Concentrationen. Obwohl diese Bestimmungen mit ganz besonderen Vorsichtsmaassregeln (die sich erst aus dem Nachfolgenden ergeben) zu wiederholen sein würden, um einwurfsfreie Resultate zu liefern, seien sie doch sämmtlich hier zusammengestellt, da sie das Anwachsen des Molekulargewichts mit der Concentration deutlich zeigen: eine Regelmässigkeit, die freilich erst nach Abschluss der Versuche bemerkt worden ist, als die Zahlen alle berechnet wurden.

Natriumpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2Na = 278$.

Versuch No.	g Wasser	g Substanz	Siedepunkt-Erhöhung	g Substanz auf 100 g Wasser	Mol.-Gew. (uncorr.)	Bemerkungen
1	34.0	0.0643	0.008	0.1891	193	
2	34.0	0.0782	0.008	0.2153	199	
3	20.0	0.2014	0.030	1.0070	174	
4	20.0	0.6278	0.035	3.1390	466	
5	34.0	1.4074	0.033	4.1394	632	
1	34.0	1.6475	0.021	4.8456	1199	Rasch abgelesen.
2	34.0	2.1077	0.050	6.1991	645	
5	34.0	2.6053	0.045	7.6626	885	Wasserhelle Lösung.

Ohne in eine Discussion der verschiedenen Fehlerquellen und deren möglicher Vermeidung jetzt schon einzutreten, konnte unter allen Umständen aus den obigen Versuchsergebnissen gefolgert werden, dass eine definitive Beantwortung der Frage nach der Natur der Seifenlösungen, wenn überhaupt, nur unter Zuhilfenahme stark concentrirter Lösungen gelingen werde. Einige Vorversuche zeigten jedoch auch hier, dass dann andere Fehlerquellen (die übrigens meist schon von anderer Seite erörtert wurden) zu berücksichtigen sind, wenn man recht genau arbeiten will. Beispielsweise erfolgt bei Wasserzusatz während des Versuchs jedesmal eine sehr merkliche Steigerung der Siedetemperatur:

Wasser: 26 ccm + 4 ccm + 4 ccm + 3.9 ccm.

Temperatur: 1.484° 1.496° 1.523° 1.530°.

Der Versuch wurde im Reagenzcyllinder unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt, und war das Einstehen des Thermometers stets nach ca. 10 Minuten zu constatiren. Die wesentliche Ursache der sehr merklichen Temperatursteigerung ist zu suchen in der nicht unbedeutenden Erhöhung des oberen Niveaus der siedenden Flüssigkeit, wodurch der Druck auf die neben und unter der Thermometerkugel befindlichen Flüssigkeitsschichten erhöht wird. Dieselbe Erhöhung des Druckniveaus findet aber auch beim Auflösen von Salzen statt; so stieg, wie die Kathetometerablesung ergab, das Niveau um 6.6 mm, als in demselben Reagenzcyllinder zu 30 g Wasser 5.7 g wasserfreies Natriumacetat zugefügt wurden. Die weiterhin angestellten Versuche geben jedoch so unzweideutige Endresultate, dass zunächst eine Anbringung von Correcturen unterbleiben zu können schien, für die man übrigens ausser dem Wachsen der Flüssigkeitsschicht auch noch weitere Daten, wie deren zunehmendes specifisches Gewicht, ermitteln müsste.

Die nachfolgenden Molekulargewichtsbestimmungen für concentrirte Lösungen erstrecken sich auf die Natriumsalze der Essigsäure, Propionsäure, Capronsäure, Nonylsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure. Es erschien von Interesse, mit den tieferen Gliedern der homologen Reihe anzufangen, um so den Einfluss der Homologie auf die vorliegenden Fragen mit in Betracht ziehen zu können.

Verwendet wurde gewöhnliches Natriumacetat, nochmals gereinigte käufliche Propion- und Capronsäure; die Fettsäuren von der Nonylsäure aufwärts waren nach den Methoden von F. Krafft dargestellt oder gereinigt worden. Die Analysen für die letzten drei Salze wurden oben bereits mitgeteilt, und ebenso auch die übrigen auf ihren Natriumgehalt geprüft. Für die Bestimmungen diente der Apparat von Beckmann; beim essigsauren Natron sind die Zahlen, welche derselbe für concentrirte Lösungen erhielt (mit B) zwischen die neuen Daten des Vergleichs halber eingeschoben. Für die Berechnungen wurde stets die theoretische molekulare Erhöhung, für 100 g Wasser = 5.2°, benutzt.

Natriumacetat $C_2H_3O_2Na = 82$.

g Wasser	g Substanz	Siedepunkt-Erhöhung	g Substanz auf 100 g Wasser	Mol.-Gew. (uncorr.)	Bemerkungen
25	0.2257	0.093	0.9028	50.48	
25	0.7685	0.320	3.0740	49.95	
25	2.2643	1.024	9.0572	45.99	
44.72	4.7828	1.250	10.69	44.5	B.
25	3.9145	1.881	15.6580	43.28	
44.72	6.8989	1.870	15.43	42.9	B.
25	6.2930	3.248	25.172	40.30	
25	7.4018	3.900	29.6072	39.47	
25	8.6160	4.805	34.4640	37.29	

Die Tabelle zeigt, besonders wenn man in Erwägung zieht, wie corrigirte Molekulargewichte sich noch weniger von einander unterscheiden würden, dass das essigsaure Natron sowohl in verdünnten wie in concentrirten Lösungen hydrolytische Spaltung erleidet, übereinstimmend mit den Zahlen Beckmann's.¹⁾

Wie das essigsaure Natron verhält sich auch das propionsaure Natron. Von zwei ganz befriedigend übereinstimmenden Versuchsreihen sei eine hier angeführt.

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 6, 460.

Natriumpropionat, $C_2H_7O_2Na = 96$.

g Wasser	g Substanz	Siede- punkt- Erhöhung	g Substanz auf 100 g Wasser	Mol.-Gew. (uncorr.)	Bemerkungen
30	1.1345	0.380	3.7871	51.75	
30	2.2359	0.758	7.4530	51.13	
30	3.4430	1.200	11.4767	49.73	} Geringe Blasen- oder Schaumbildung Ebense Ebense.
30	4.7100	1.708	15.7000	47.80	
30	5.9827	2.226	19.7757	46.19	

Eine sehr deutlich hervortretende Tendenz, in concentrirten Lösungen grössere Zahlen für das berechnete Molekulargewicht zu liefern, weist dagegen das capronsäure Natron auf. Wie in den vorstehenden Fällen erfolgten übrigens auch hier die Einstellungen rasch und scharf. Obwohl schliesslich die Concentration der siedenden Lösung eine starke war, schien doch die das Molekulargewicht darstellende Zahl über einen gewissen Betrag kaum hinausgehen zu wollen. Durch eine Metallbestimmung wurde die genügende Reinheit des capronsäuren Salzes dargethan; immerhin dürfte dasselbe beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung und nachherigen scharfen Trocknen einen geringen Bruchtheil der flüchtigen Säure verloren haben.

0.4429 g $C_6H_{11}O_2Na$ gaben 0.2320 g $Na_2SO_4 = 16.97$ pCt. Na.

Die Formel $C_6H_{11}O_2Na$ verlangt 16.66 pCt. Na.

Natriumcapronat, $C_6H_{11}O_2Na = 138$.

g Wasser	g Substanz	Siede- punkt- Erhöhung	g Substanz auf 100 g Wasser	Mol.-Gew. (uncorr.)	Bemerkungen
25.0	0.4609	0.137	1.8436	69.98	} Durchweg noch rasche Einstellung des Quecksilber- fadens.
25.0	0.8643	0.247	3.4572	72.78	
25.0	1.6784	0.474	6.7136	73.65	
25.0	2.7375	0.758	10.9500	75.12	
25.0	3.7405	1.022	14.9620	76.13	
25.0	5.1458	1.374	20.5832	77.90	
25.0	6.5807	1.684	26.3228	81.28	
25.0	7.9709	1.964	31.8836	84.42	
25.0	9.9402	2.322	39.7608	89.04	
25.0	11.9819	2.733	47.9276	91.19	
25.0	14.2709	3.231	57.0836	91.87	
25.0	16.9288	3.819	67.7152	92.20	

Zur Controlle wurde noch ein Versuch ausgeführt, der fast völlig übereinstimmende Zahlen ergab:

20.0	5.4328	1.734	27.1640	81.46
20.0	14.2984	3.952	71.4920	94.07

Ein weiterer Versuch mit Natriumcapronat wurde so weit als möglich getrieben. Bis zuletzt führte auch hier die Berechnung des Molekulargewichts zu keinem erheblich höheren Werthe:

g Wasser	g Substanz	Siedepunkt-Erhöhung	g Substanz auf 100 g Wasser	Mol.-Gew. (uncorr.)	Bemerkungen
25.0	5.3838	1.415	21.3352	78.40	
25.0	20.5885	4.362	82.3540	98.17	
25.0	23.9788	5.062	95.9152	98.53	
25.0	27.3300	?	109.32	?	{ Thermometer sinkt wieder.

Beim letzten Versuch konnte kein constanter Siedepunkt mehr erhalten werden, das Thermometer begann vielmehr zu sinken. Am Boden des Cylinders hatte sich eine unbedeutende Salzkruste gebildet. Die ganze übrige Lösung gestand beim Erkalten zu einer vollständigen Gelatine.

Schon aus den für das nächsthöhere untersuchte Homologon, das Natriumsalz der Nonylsäure, beobachteten Zahlen ersieht man deutlich, dass das Verhalten der Salzlösungen beim Aufsteigen in den homologen Reihen nicht dasselbe bleibt. Die Zahlen werden in ungleich stärkerem Maasse als die berechneten wachsenden Molekulargewichte grösser, und würden, wenn man etwa einen directen Schluss aus ihnen ziehen wollte (was jedoch unterbleiben soll), eher noch auf Doppelmoleküle, als auf Spaltung hindeuten.

Natriumnonylat, $C_9H_{17}O_2Na = 180$.

g Wasser	g Substanz	Siedepunkt-Erhöhung	g Substanz auf 100 g Wasser	Mol.-Gew.	Bemerkungen
30.0	1.0309	0.124	3.4363	144.1	Schon langsamere Einstellung des Quecksilberfadens.
30.0	1.8146	0.190	6.0486	165.5	
30.0	2.8795	0.240	9.5983	208.0	
30.0	4.1201	0.292	13.7336	244.6	
30.0	5.2872	0.339	17.6240	270.3	
30.0	6.1125	0.371	20.3750	285.5	
30.0	6.9148	0.395	23.0493	303.4	
30.0	7.6612	0.425	25.5376	312.4	
30.0	8.3118	0.455	27.7060	316.6	
30.0	9.5681	0.518	31.8933	320.1	
30.0	10.8620	0.598	36.2067	314.8	
30.0	11.7026	0.648	39.0087	313.0	

Das Steigen der aus der zu 5.2° berechneten molekularen Erhöhung des Wassers sich ableitenden scheinbaren Molekulargewichte über den Normalwerth, ist beim nächsthöheren untersuchten Salz, dem laurinsauren Natron, ein schon ganz augenfälliges geworden. Der

Versuch musste aber abgebrochen werden, weil sich am Boden des Siederohrs zuletzt, in Folge von localer Ueberhitzung und Trockenlegung der untersten Schichten, eine schwache Ausscheidung zu bilden begann. Der Analyse zufolge war das benutzte Salz rein.

0.4452 g Natriumlaurinat gaben 0.1480 g Natriumsulfat = 10.54 pCt. Na.

Für die Formel $C_{12}H_{23}O_2Na$ berechnen sich 10.36 pCt. Natrium.

Natriumlaurinat, $C_{12}H_{23}O_2Na = 222$.

g Wasser	g Substanz	Siedepunkt-Erhöhung	g Substanz auf 100 g Wasser	Mol.-Gew. (uncorr.)	Bemerkungen
29.65	0.2057	0.020	0.6937	180	Lösung schäumt schwach
29.65	0.9729	0.036	3.2812	474	
29.65	1.5951	0.062	5.3797	451	Lösung schäumt stärker
29.65	3.3615	0.113	11.3406	521	
29.65	4.7680	0.165	16.0814	507	
29.65	6.4899	0.254	21.8938	448	Am Boden spurenweise Ausscheidung
29.65	7.9699	0.315	26.8800	443	
29.65	12.3839	0.505	41.7669	430.1	

Aus den vorstehenden Beobachtungsreihen geht jedenfalls so viel hervor, dass das Verhalten der fettsauren Natriumsalze sich beim Aufsteigen in der homologen Reihe schrittweise sehr deutlich ändert, wenn man den Molekularzustand dieser Salze in siedender wässriger Lösung vergleicht. Von besonderem Interesse ist nun die durch das Vorausgehende vorbereitete Untersuchung der eigentlichen Natronseifen, des Natriumpalmitats und Stearats, sowie des Natriumoleats geworden, da sie darthut, dass diese Substanzen in (namentlich concentrirter) wässriger Lösung vollständig das Verhalten von Colloïden zeigen.

Löst man 16.3478 Theile Natriumpalmitat in 100 Theilen siedenden Wassers, so wird nach einiger Zeit eine Siedepunkterhöhung von 0.080° (von 1.610° auf 1.690°) beobachtet. Trägt man jetzt weiteres krystallisirtes Natriumpalmitat (sodass 25.7224 Theile Natriumpalmitat auf 100 Theile Wasser kommen) in Form von cylindrischen Pastillen in diese siedende und bis zu einer gewissen Höhe des Cylinders schäumende Seifenlösung ein, dann beobachtet man Folgendes. Die Pastillen lösen sich, wie übrigens auch vorher, nicht ohne weiteres, sondern gehen zunächst in kleine durchscheinende Gelatinestangen über und diese zergehen alsdann langsam in der umgebenden Lösung. Etwa 15 Minuten nach dem Eingeben der letzten Salzmenge betrug die weitere Siedepunkterhöhung nur 0.023° (indem das Thermometer auf 1.713° gestiegen war); hier war noch nicht Alles gelöst, allmählich

trat zwar auch dieses ein, das Sieden war jedoch, soweit es die Entwicklung von Dampfblasen anbetraf, ein unvollkommenes und das abgekürzte Normalthermometer sank allmählich genau auf seinen ursprünglichen Stand von ca. 1.610° , um sich dort nach absichtlicher vorübergehender Abkühlung beim Erhitzen immer wieder einzustellen. Die Dampfspannung einer solchen siedenden Natriumpalmitatlösung ist also genau diejenige des ursprünglichen zu ihrer Herstellung verwendeten Wassers.

Genau dasselbe beobachtet man für eine Natriumstearatlösung, sobald auch für diese die Concentration einen gewissen Grad erreicht hat. In 25.35 g siedendes Wasser, das den Quecksilberfaden des eintauchenden Normalthermometers auf 1.625° eingestellt hatte, wurde portionenweise reines Natriumstearat in Pastillenform eingetragen. Auf 100 Theile Wasser berechnet befanden sich hierbei successive in Lösung 1.9921 g (Siedepunkterhöhung = 0.012°), 4.9676 g (Siedepunkterhöhung = 0.018°), 12.7992 g (Siedepunkterhöhung = 0.048°); hierauf 19.0512 g, wobei während des allmählichen Lösungs- resp. Zerlegungsprocesses die Siedepunkterhöhung vorübergehend 0.066° betrug (aus den letzteren Erhöhungen würden sich Molekulargewichte von ca. 1500 berechnen). Noch ehe die gesammte Salzmenge aber völlig gelöst war, begann das Thermometer wieder etwas zu sinken, sodass sich die Siedepunkterhöhung zeitweise nur noch auf 0.040° belief. Als endlich das Salzquantum auf 27.2091 g erhöht war, fiel während der Lösung das Thermometer für geraume Zeit genau auf den ursprünglichen Stand 1.625° , nur zeitweilig und ganz vorübergehend auf höchstens 1.640° steigend. — Zu untersuchen bleibt hier vielleicht noch, ob bei stundenlang fortgesetztem Sieden, selbstverständlich dann unter Eliminirung der durch den Barometerstand etwa hervorgerufenen Schwankungen, sich ein solcher Stand unverändert erhält.

Rascher und daher womöglich noch schärfer lässt sich dieselbe Erscheinung an dem in Wasser wesentlich leichter löslichen Natriumoleat beobachten. In siedendes Wasser wurden eingetragen 26.4960 g reines ölsaures Natron auf 100 g Wasser; anfänglicher Stand des Thermometers 1.489° und vorübergehendes Steigen desselben bis auf 1.537° , dann aber wiederum Sinken (bis auf 0.001° genau) auf den Anfangsstand, nämlich auf 1.490° , wobei das Thermometer mit vorübergehenden Schwankungen bis auf höchstens 1.500° während einer Stunde, bis zum Abbrechen des Versuchs, beharrte. Somit ist also auch die Dampfspannung einer siedenden concentrirten Oelseiflösung diejenige des ursprünglichen in derselben erhaltenen reinen Wassers. Dass man aber nicht mit siedendem Wasser allein zu thun hat, sondern dass sich in diesem noch die relativ sehr grossen Molekularcomplexe der Seife befinden, lehrt schon der blosse Augenschein

des Versuchs: die Dampfbläschen überschreiten meistens nicht Nadelknopfgrösse und sind augenscheinlich an der bekannten Zunahme beim Aufsteigen sehr behindert. Viele von ihnen erreichen überhaupt die Oberfläche der siedenden Flüssigkeit, resp. den darüber befindlichen Schaum nicht, sondern verschwinden plötzlich, sich hakenförmig vor einem unsichtbaren Hinderniss zurückbiegend, nachdem sie etwa die Bahn einer zurücksinkenden und dann verlöschenden Rakete durchlaufen haben. Ganz dieselben Beobachtungen macht man auch beim Natriumpalmitat und beim Natriumstearat. In der Wärme lässt sich die obige Natriumoleatlösung natürlich leicht umgiessen, erstarrt dann aber noch vor dem Erkalten zu einer elastischen Gelatine. —

Löslichkeit in Wasser, ohne dessen Dampfspannung zu erhöhen ist eine Eigenschaft, welche die Seifen einer grossen und wichtigen, zugleich aber, bisher wenigstens, äusserst schwer zu bearbeitenden Körperklasse anreicht, nämlich derjenigen der Colloide.

Auch von diesen wird bekanntlich der Siedepunkt des Wassers nicht oder kaum erhöht, und es konnte Vergleichshalber fast mühelos festgestellt werden, dass z. B. beim Eintragen von 4 g Gelatine in 30 g siedendes Wasser der Stand des eintauchenden Thermometers nach wie vor bei 0.330° verblieb; dabei schäumt die Lösung noch stärker wie Seife. — 3 g Stärkemehl, in 30 g siedendes Wasser eingetragen, veranlassten zwar ein sehr starkes Schäumen, aber nicht die geringste Siedeerhöhung. Ganz ähnlich verhielten sich auch käufliche Proben von Leim und Gummi, die in 20 procentigen Lösungen nur um wenige Hundertstelgrade erhöhten.

Den Colloiden reihen sich die Seifen, wie hier einstweilen abbrechend noch kurz bemerkt sei, aber auch an durch ihre vollständige Ausscheidung aus verdünnten Lösungen unter geeigneten Bedingungen, wie durch hinreichende Abkühlung oder das bekannte Aussalzen; ferner durch das gelatinöse Erstarren sehr concentrirter Lösungen bereits in höherer Temperatur.

Die Fortsetzung dieser Untersuchungen wird zeigen, wie weit die obigen Wahrnehmungen sowohl für die Seifen, wie auch insbesondere für die sogenannten Colloide von Werth sind.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

512. F. Krafft und W. A. Dyes: Ueber Destillationen mit der
continuirlich wirkenden Quecksilberluftpumpe.

(Eingegangen am 17. October.)

Es ist heutzutage nicht mehr nothwendig, den Chemiker auf die grossen Vortheile der Vacuumdestillation zur Durchforschung neuer oder alter Gebiete ausdrücklich aufmerksam zu machen, wie das der Eine von uns zu Beginn seiner Untersuchungen über hochmolekulare Fettkörper¹⁾ noch thun durfte. Es kann wohl nicht vernünftigt werden, dass gerade durch diese Arbeiten die Fachgenossen auf jene Thatsache allgemein aufmerksam geworden sind; allein da dieser Punkt neuerdings von anderer Seite zur Sprache gebracht wurde, wollen wir bemerken, dass es wesentlich die Schärfe und Zuverlässigkeit der auf dem genannten, vorher nur wenig bekannten Felde erzielten Resultate gewesen ist, welche dann sehr bald die Vacuumdestillation, bis dahin nur gelegentlich verwendet, zu einem der gebräuchlichsten Hilfsmittel des Laboratoriums gemacht hat.

Die Methode selbst, wenn auch früher nicht oft benutzt, ist fast so alt wie das Bedürfniss nach ihr. Um hier nur von dem wichtigsten Ausgangsmaterial des obigen Versuchsfeldes, den höheren Fettsäuren, zu sprechen, so hatte bereits deren erster Erforscher, Chevreul, 1823 erkannt, dass dieselben im Vacuum unzersetzt flüchtig sind. Er gab der Leere eines Quecksilberbarometers die Gestalt einer Retorte, in welcher er (*Corps gras*, p. 23) Stearinsäure unverändert zu destilliren vermochte, und ebenso sagt er von dem Oelsäurepräparat, das er in Händen hatte (l. c., p. 77), es verflüchtige sich im Vacuum völlig unangegriffen. Ein Quecksilbervacuum ist für die Verarbeitung der genannten und ähnlicher Körper nun aber durchaus keine Nothwendigkeit, weshalb bei solchen Versuchen der bequemen Wasserluftpumpe stets der Vorzug zu geben ist. Indessen schien es schon damals²⁾ von Interesse, hinzuweisen auf die unschwer anzustellende Beobachtung, dass in einem mit der Quecksilberpumpe nur mässig evacuirten Raume Palmitinsäure und Stearinsäure — die unter gewöhnlichem Luftdruck bei ca. 339° resp. 358° nicht ohne Zersetzung sieden und bei einem Druck von 100 mm bei 268.5° resp. 287° sich verflüchtigen — schon bei den gewöhnlichen Kochpunkten von Buttersäure (163°) und Baldriansäure (176°) mit Leichtigkeit destilliren, woraus sich ergibt, dass die Wasserluftpumpe lange nicht das weitreichendste Hilfsmittel ist.

Die selbstthätige, stetig wirkende Quecksilberluftpumpe, welche zu den letzteren Versuchen diente, und seither ge-

¹⁾ F. Krafft, diese Berichte 10, 2034.

²⁾ F. Krafft, diese Berichte 1880, 13, 1413.

legentlich immer wieder mit bestem Erfolge benutzt wurde, ist von ihrem Erfinder L. v. Babo als »Combination der gewöhnlichen Wasserluftpumpe mit der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe¹⁾« für die Zwecke des Chemikers construiert worden. Das genannte Princip wurde zur Herstellung mehrerer verschieden aussehender, in der Zahl und Bedeutung ihrer Einzeltheile jedoch vollkommen übereinstimmender Modelle verwerthet, die der Erfinder in den »Verh. der naturf. Ges. zu Freiburg i. B., 1878, VII, 350—363« ausführlich beschreibt und abbildet. Die Pumpe besteht aus einem System von Röhren, in deren einem Theil Quecksilber, wie in der Sprengel'schen Pumpe, herabfällt und als Saugmittel benutzt wird, während es in dem andern Theil durch Eintreten von Luft in das durch eine Wasserluftpumpe hervorgebrachte unvollständige Vacuum wieder gehoben wird (loc. cit. 351). Der Apparat besitzt namentlich in der durch v. Babo vorzugsweise empfohlenen Gestalt²⁾, in welcher man ihn mit Hilfe von zwei Bürettenhaltern an jedes solide Stativ anklammern und auch auf dem kleinsten Arbeitsplatze benutzen kann, die denkbar grösste Handlichkeit und zeichnet sich durch leichtes und sicheres Arbeiten aus.

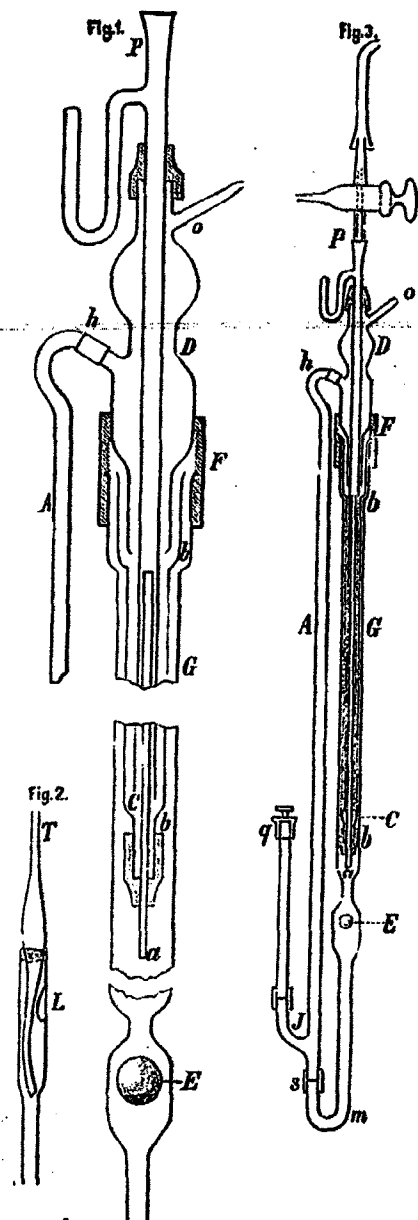
Weil der Erfinder in Bezug auf die Anwendbarkeit seines vortrefflichen Apparats sich auf nur wenige Andeutungen beschränkte, ist die v. Babo'sche »Wasserquecksilberluftpumpe« lange nicht so bekannt geworden, wie sie es verdient. Nachdem aber nun jetzt das Arbeiten mit Quecksilberluftpumpen mehr und mehr in Aufnahme kommt, glauben wir uns nützlich zu machen, wenn wir, auf eingehende eigene Erfahrungen gestützt, neben den bekannten grossen und sehr wirksamen, aber dabei naturgemäss kostspieligen Apparaten die Babo'sche Pumpe für die gewöhnlichen Zwecke des Laboratoriums warm empfehlen. Selbst der wenig geübte Arbeiter vermag mit diesem Apparat in Exsiccatoren, wie in Destillirapparaten u. s. w. von mässiger Grösse unschwer ein Vacuum von mindestens 0.5—2 mm zu erzielen, wie es für zahlreiche noch ungelöste Aufgaben von wesentlichem Nutzen sein dürfte. Angesichts dieses Umstandes halten wir ein kurzes Referat über den Apparat und das Arbeiten damit auch an dieser Stelle für zweckmässig.

Die eigentliche Pumpe besteht aus einem System in einander geschobener (bei dem älteren Babo'schen Modell neben einander aufgestellter) Glasröhren G und dem Steigrohr A , in welchem das herabgefallene Quecksilber von der bei q (durch die Wasserluftpumpe) eingesaugten Luft stets wieder in die Höhe gehoben wird. Sie arbeitet nach Einstellung einiger Hähne völlig selbstthätig. Die

¹⁾ Diese Berichte 12, 667.

²⁾ Abbildung und Referat s. auch Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 19, 186 ff.

Glasröhren werden theils durch die schraffirt angedeuteten Kautschuk-schläuche (mit Draht verbunden, wo Quecksilberdruck vorhanden ist), theils durch (in der Figur nicht angedeutete) bei *b* befindliche Einbuchtungen der äusseren Glasröhre, in der centrirtren Stellung erhalten, welche aus den Figuren ersichtlich ist.



In die aufgestellte Pumpe giesst man bei *o* die erforderliche Menge Quecksilber (etwa 600—650 g), welches durch eine trichterförmige Erweiterung in der (von aussen) zweiten Röhre hinabfällt und nach *C* gelangt, ohne dass merkliche Luftmengen durch die ziemlich hochstehende Quecksilbersäule mit hinunter gesaugt werden können. Von *C* steigt, sowohl beim Füllen, wie auch hernach beim Gebrauch, das Quecksilber in den Raum zwischen der dritten und der vierten (innersten, eigentlichen Fall-) Röhre empor, tritt zuletzt in die Fallröhre selbst und reisst dabei aus dem überstehenden (Vacuum-) Raume die Luft oder Gase mit hinunter.

Der innersten Fallröhre (Sprengel-Pumpe) kommt dabei nur die Aufgabe zu, den Druck — der im Gesamtapparat und in den zu evacuirenden Anschlüssen durch die bei *o* angefügte Wasserluftpumpe beim Gebrauch von vornherein bereits auf z. B. 15 mm gebracht worden ist — noch weiter auf 1—0 mm zu erniedrigen; und da die Sprengel-Pumpe

demnach nur einen äusseren Druck von ca. 1.5 cm zu überwinden hat, kann sie sehr kurz, mit einer Länge von nur 3—4 dm, genommen werden. Dieser Umstand bedingt die geringe Höhe und grosse Bequemlichkeit der ganzen Pumpe.

Das in der Fallröhre unter Mitreissen von Luft resp. Gasen hinabgestürzte Quecksilber trennt sich bei *a* von den ersteren, die auf leicht ersichtliche Weise nach *o* gelangen und dort beständig durch die Wasserluftpumpe abgesaugt werden.

Das Quecksilber fällt dagegen weiter, passirt bei *E* ungehindert ein nur nach oben sich schliessendes Kugelventil, füllt die Biegung *m* und die, mit einem umbundenen Kautschukschlauch daran angeschlossene Steigröhre *A*. Beim Gebrauch wird der Luftbahn *q* soweit geöffnet, dass die durch ihn eintretende und sofort von der Wasserluftpumpe durch *A* nach *o* abgesaugte Luft alle 1—2 Secunden eine Quecksilbersäule in der Steigröhre *A* mit emporhebt. Das gehobene Quecksilber fällt bei *h*, in Tropfen zertheilt, wieder durch den oberen Glastrichter *D* in das concentrische innere Röhrensystem, und wird auf dem bereits beschriebenen Wege alsbald wieder luftfrei der innersten Fallröhre zugeführt. So passirt dieselbe geringe Quecksilbermenge stunden- und tagelang immer wieder die dergestalt stetig wirkende Sprengelpumpe. Das Ventil bei *E* verhindert dort ein Zurückdrängen des Quecksilbers durch die bei *q* beständig eintretende Luft. Selbstverständlich kann man bei *q* statt der gewöhnlichen feuchten Luft auch eine durch Trockenröhren passirte in die Quecksilberpumpe eintreten lassen; um Staub zurückzuhalten, füllt man die Röhre von *q* bis *J* mit Watte. Um das Verhältniss von Quecksilber und mitgerissener Luft in der Fallröhre möglichst zu reguliren, giebt man dem oberen Ende der Fallröhre die nur in Fig. 2 in fast natürlicher Grösse abgebildete Einrichtung. Das Quecksilber tritt durch die seitliche, ziemlich weite Oeffnung *L* in die Fallröhre ein und die letzte Luft aus dem Vacuum wird durch das feine aufgesetzte Röhrchen *T* abgesaugt. Die Fallröhre hat sich als der zerbrechlichste Theil des Apparates erwiesen, weil sie den beständigen Quecksilberstössen ausgesetzt ist; sie lässt sich aber nöthigenfalls in wenigen Minuten durch ein Reservestück ersetzen. Die zu evacuiren den Apparate fügt man mittels eines Schliffs, den man auch mit Watte füllt, bei *P* an. Im Aufsatzstück befindet sich ein Dreiweghahn, der entweder die Pumpe und die Apparate mit einander verbindet und von der äusseren Luft absperrt, oder einen dieser Räume verschliesst und den anderen mit der Atmosphäre verbindet. Beim Abstellen der Wasserquecksilberluftpumpe schliesst man einfach einen zwischen *o* und die Wasserluftpumpe eingeschalteten Glashahn; und während das Röhrensystem, anfangs noch theilweise evacuirt, bei *q* immer träger Luft einsaugt um dann bald von selbst stille zu stehen, hat man, zur Vermeidung

von Aufwärtsschleudern des Quecksilbers in der Sprengelpumpe, vermittelt des Dreiwegehahns dafür zu sorgen, dass langsam von oben auch in die innerste Fallröhre Luft einströmt.

Frisch gefüllt braucht die Pumpe in Folge ihrer Selbsttrocknung mitunter Stunden, um auf 1—0 mm zu gelangen; später kommt man zum gleichen Ziele in $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde. Bei genügender Leistung der Wasserluftpumpe und raschem Aufsaugen des Quecksilbers in A ist ein Zurückschneilen des Quecksilbers in der innersten Fallröhre nie zu befürchten. Um Verunreinigung der Pumpe durch Wasserdampf oder Aehnliches zu vermeiden, bringt man zwischen den aufgesetzten Dreiwegehahn und die Apparate eine genügend weite, mit Calciumchlorid, Kalihydrat etc. gefüllte und beiderseits vor der Lampe ausgezogene Absorptionsröhre.

Bekanntlich besteht seit jeher eine der grössten Schwierigkeiten aller Vacuumapparate in der vollständigen Dichtung von Schliffen und Hähnen, und wir hätten vielleicht nicht monatelang die Babo'sche Pumpe ohne nennenswerthe Störungen benutzen können, wäre uns nicht ein nahezu vollkommenes Dichtungsmittel für Schliffe und Hähne aller Art in dem gereinigten Wollfett (sog. Adeps lanae) zu Gebote gestanden. Dasselbe ist so gut wie nicht flüchtig und ebenso zäh als homogen; äusserst schwierig verseifbar, wird es nie ranzig; es erhalten sich daher bei seiner Anwendung luftleere Räume sehr lange Zeit. Mit einem ganz gewöhnlichen Glashahn, der durch Adeps lanae gedichtet war, verschlossene Manometer z. B. zeigten das völlige Vacuum noch nach vielen Monaten, d. h. so lange sie beobachtet wurden. Die Anwendbarkeit dieses Mittels (aber wohl auch anderer guter Wollfettpräparate) erstreckt sich natürlich auch auf Luftpumpenglocken, Exsiccatoren und Aehnliches, wie der Eine von uns schon seit geraumer Zeit beobachtete. —

Für eine Anzahl hochsiedender oder leicht zersetzlicher Substanzen haben wir nun die Siedepunkte unter sehr geringen Drucken bestimmt und theilen hier einige Beobachtungen als Beleg für die Brauchbarkeit der v. Babo'schen Pumpe, sowie namentlich zur Orientirung für weitere Arbeiten mit.

Ein Repräsentant der so wichtigen mehratomigen Alkohole, der Mannit, siedet unter ca. 1 mm glatt bei 276—280°, unter 2.5 mm bei 285°, unter 3—3.5 mm bei 290—295°. Schmelzpunkt nach wie vor der Destillation: 166°.

Der isomere Dulcitol ist bei geringer Steighöhe des Siedekolbens auch noch destillirbar, jedoch schon etwas empfindlicher gegen hohe Temperaturen; bei ca. 1 mm Sdp. 275—280°, bei 2.5 mm Sdp. 287—288°, unter 3—3.5 mm Sdp. 290—295°. Destillat schmolz bei 183°.

Hiernach werden die sämmtlichen fünf- und vierwerthigen Alkohole etc. sich mit Leichtigkeit rectificiren lassen; zugleich zeigen an-

dererseits die Zahlen, wie die eigentlichen Kohlenhydrate (Traubenzucker etc.) selbst im vollständigen Vacuum nicht flüchtig sind.

Die Bernsteinsäure sublimirt unter 2.2 mm scharf und völlig unzersetzt bei 156—157°; unter 2.5—3 mm bei 160—165°. Zum Erhitzen diente ein Bad von Wood'scher Legirung, dessen Temperatur ebenfalls controllirt wurde. Bei destillirenden Flüssigkeiten braucht man mit der Badtemperatur nur wenig über den Siedepunkt der Substanzen zu gehen; charakteristisch dagegen ist die starke Ueberhitzung des Bades, welche bei sublimirenden festen Körpern für richtige Thermometereinstellung erforderlich ist, z. B. erforderte Bernsteinsäure unter 2.2 mm eine Badtemperatur von 190—200°. Es beruht dies darauf, dass die vom anfänglichen Sublimat alsbald durchsetzte und zusammengebackene Krystallmasse die Gefässwandungen nur unvollkommen berührt, sondern ähnlich dem Flüssigkeitstropfen beim Leidenfrost'schen Phänomen, von ihrem eigenen Dampf unter weithin vernehmbarem und für die Wandungen eines schwachen Gefässes nicht ganz unbedenklichem Hämmern beständig in die Höhe gehoben wird. Störend bei der sicheren Temperaturablesung wirkt ausserdem noch die feste Umhüllung der Thermometerkugel durch das Sublimat.

Für die Fumarsäure kann man den Sublimationspunkt bei Berücksichtigung des letzteren Umstandes und bei genügend raschem anfänglichen Erhitzen des Bades gleichfalls mit ziemlicher Schärfe ermitteln. Temperatur des Metallbades 210—220°; das Niveau wurde stets annähernd in gleicher Höhe mit demjenigen der eingefüllten Substanz gehalten. Beobachtet wurde die Sublimationstemperatur 165° unter 1.7 mm. — Maleinsäure giebt selbst unter tiefen Drucken Wasser ab, während ihr Anhydrid unter 2 mm bei 45—46° sublimirt.

Die mit der Fumarsäure homologe Mesaconsäure sublimirt merkwürdigerweise bei wesentlich tieferer Temperatur als die erstere. Bei einer Bestimmung wurde für die Mesaconsäure, Schmp. 202°, unter 1.5 mm der Sublimationspunkt 139—141°, ein anderes Mal unter 2 mm derjenige 143—145° beobachtet; das Metallbad musste auf etwa 220° erhitzt werden.

Auch die bei 162° schmelzende Itaconsäure sublimirt noch völlig glatt unterhalb des Schmelzpunktes; unter 1.5 mm stellte sich die Temperatur dauernd auf 140—141° ein und stieg nicht, obwohl das Metallbad auf 215° erhitzt wurde. — Die Citraconsäure liess sich dagegen einer raschen Verflüchtigung nicht ohne Anhydridbildung unterwerfen.

Ein Versuch mit α -Oxyisobuttersäure zeigte, dass dieselbe unter 1.5 mm bereits bei 84° siedet. Die in Bezug auf die v. Babo'sche

Pumpe und das ausserordentlich starke Sinken der Verflüchtigungstemperaturen gemachten Erfahrungen regten zur Inangriffnahme schwieriger und wichtigerer Aufgaben mit Hilfe des erprobten Apparates an, und stellten wir uns demgemäss zunächst diejenige einer Reindarstellung der Milchsäure, die bekanntlich bisher allen Isolirungsversuchen hartnäckig widerstanden hat. Die bezüglichen Versuche erlauben wir uns in einer anschliessenden Mittheilung etwas eingehender zu beschreiben.

Den vorstehenden Angaben wollen wir noch beifügen, dass die von uns benutzten Quecksilberpumpen mit dankenswerthester Bereitwilligkeit von dem Glasbläser Hrn. E. Greiner der Firma C. Desaga hieselbst angefertigt wurden.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

518. F. Krafft und W. A. Dyes: Ueber constant siedende und krystallisirbare Gährungsmilchsäure.

(Eingegangen am 17. October.)

Nachdem ein Vorversuch sofort gezeigt hatte, dass käufliche Gährungsmilchsäure vom spec. Gew. 1.21 an der Babopumpe unter sehr stark vermindertem Druck, ca. 1 mm, nach Abdunsten des beigemengten Wassers gossentheils bei ziemlich constanter Temperatur überdestillirt, und dass das dickflüssige Destillat nach eintägigem Stehen bei mässiger Winterkälte, rascher und vollständiger noch in einer Kältemischung, krystallinisch erstarrt, ist derselbe Versuch häufiger unter verschiedenen Bedingungen wiederholt worden. Dabei hat sich ergeben, dass, entgegen der bisherigen Annahme, das Milchsäurehydrat $C_3H_6O_3$ (resp. $2C_3H_6O_3$) als Körper von gut definirten Eigenschaften existirt, obwohl die Schwierigkeiten, die sich seiner Reindarstellung entgegensetzen, in der That sehr bedeutende sind und in auffälligster Weise an die Umstände erinnern, welche, wie man weiss, die Isolirung des Schwefelsäurehydrats SO_4H_2 zu einer recht unbequemen Arbeit machen. —

Zunächst wurde eine etwas grössere Menge käuflicher Milchsäure, 1.21, in einen Destillirkolben mit ca. 15 cm Steighöhe eingefüllt, an den mehrere Kugeln mit scharf ausgeglühtem Chlorcalcium angeschmolzen waren, und der sich durch die Babopumpe leicht bis auf 1—2 mm evacuiren liess. Die Temperatur eines Bades mit Wood'schem Metall, in welches der Kolben eintauchte, betrug 130 bis 140°, während die Milchsäure ohne eigentliche Siedeerscheinung

bei 109—125° überdestillirte. Dass es nur etwa die Hälfte der Säure in der Vorlage angesammelt werden konnte und die Siedetemperatur zugleich nichts weniger als constant gewesen war, schien theils von dem nicht unbedeutenden Anhydridgehalt der verwendeten Milchsäure, theils von der beträchtlichen Steighöhe des Destillirkolbens und der hierdurch verursachten Ueberhitzung der Flüssigkeit und der Dämpfe herzuführen. Für die nochmalige Rectification des Destillats wurde daher ein Kolben benutzt, dessen Dampfableitungsrohr kaum 2 cm über der Kugel angesetzt war. Die Milchsäure (ca. 7 g) begann nunmehr schon bei einer Badtemperatur von etwa 100° zu destilliren, indem nicht sowohl ein eigentliches Aufkochen, als vielmehr ein äusserst beschleunigtes Verdampfen eintrat; dabei stieg das in die Dämpfe der Säure eintauchende Thermometer, bei einem Manometerstand von etwa 0.5—1 mm, diesmal nur von 82—88°. Zu Beginn der Destillation konnte noch das Entweichen von Wasser an einer geringen Erwärmung des vorgelegten Chlorcalciums erkannt werden, dasselbe hörte aber während des Uebergehens der Milchsäure selbst anscheinend ganz auf; ein Destillationsrückstand war diesmal fast garnicht vorhanden, zum Beweis, dass schon die erste Destillation eine von Anhydrid so gut wie freie Milchsäure geliefert hatte.

Der syrupöse Inhalt der vom Destillirkolben abgeschnittenen und gut verschlossenen Vorlage begann in einer Kältemischung nach einigen Stunden kleine Krystallwarzen abzuscheiden, die langsam wuchsen, sodass nach etwa 15 Stunden das Destillat nahezu ganz erstarrt war. Diese Krystallmasse wurde zwei bis drei Mal rasch zwischen Fliesspapier in einer Handpresse abgepresst und in einen kalt gehaltenen Exsiccator eingestellt; sie war so hart, dass es eines Messers bedurfte, um sie zu zerkleinern. Sehr erschwerend für die Verarbeitung der Milchsäure erwies sich jedoch ihre Hygroskopicität, infolge deren sie an feuchter Luft rasch zerflieset, wie denn schon ein geringer Wassergehalt dem Erstarren recht hinderlich zu sein scheint. Das Präparat ging bei einer nochmaligen dritten Rectification unter einem Druck von ca. 0.5—1 mm, bei einer Temperatur des äusseren Metallbades von 90—100°, vollständig zwischen 82—85° über (der Druck wurde bei diesen ersten Versuchen nicht mit Kathetometer abgelesen).

Von dieser wiederholt im Vacuum destillirten und zwischendurch ausgepressten Milchsäure wurde eine Verbrennung ausgeführt, die auf die Formel $C_3H_6O_3$ gut stimmende Zahlen gab.

0.3470 g gaben 0.5110 g CO_2 und 0.2128 g H_2O .

Analyse: Ber. für $C_3H_6O_3$.

Procents: C 40.00, H 6.67.

Gef. » » 40.16, » 6.81.

Vergleichshalber sei beigefügt, dass sich für das Milchsäureanhydrid $C_6H_{10}O_5 = 44.44$ pCt. C und 6.17 pCt. H, für das andere Condensationsproduct der Milchsäure, das Lactid $C_6H_8O_4 = 50.0$ pCt. C und 5.56 pCt. H berechnen.

Nach dem Resultat der Analyse kann man demnach mit Sicherheit annehmen, dass das bisher so oft vergeblich gesuchte Milchsäurehydrat vorlag, welches allerdings noch spurenweise durch Anhydrid und Lactid verunreinigt sein konnte.

Der Schmelzpunkt des vorliegenden Präparats wurde an einer gleichfalls in ein Glasrohr mit Capillarendung aufgesaugten und ohne Mühe zum Erstarren gebrachten Probe als ziemlich scharf bei 18° liegend gefunden. Eine eben solche Probe, einmal erstarrt, blieb in einem kühlen Raume während 10 Wochen vollkommen fest und schmolz erst, als die äussere Temperatur zufällig 18° erreicht hatte.

Wenn bisher die Bemühungen ausgezeichneter Fachgenossen zur Isolirung des Milchsäurehydrats, $C_6H_8O_5$, resultatlos verlaufen waren, so beruht dies darauf, dass bei dieser Substanz gleichzeitig zwei wesentliche Schwierigkeiten auftreten und fast vollständig in einander übergreifen, die sich anscheinend ausschliessen sollten: die Milchsäure ist nämlich einerseits stark hygroskopisch, andererseits aber spaltet sie bekanntlich langsam schon bei andauerndem Stehen in der Kälte im Exsiccator und rasch beim Erwärmen auf ca. 140° Wasser ab unter Bildung von Milchsäureanhydrid, $C_6H_{10}O_5$, einer noch einbasischen Säure, und von Lactid, $C_6H_8O_4$, einem unter Ringschliessung sich bildenden neutralen Körper.

Es handelt sich bei der Reindarstellung der Milchsäure also darum, zwischen diesen beiden gegenüberstehenden Schwierigkeiten hindurch den Mittelweg zu finden, und dass dieser, obwohl recht schmal, doch gerade noch vorhanden ist, das ergibt sich aus dem uns fast mühelos gelungenen Nachweis der Existenzfähigkeit des krystallisirten Hydrats $CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Wir bemerken übrigens, dass uns dieselbe angesichts der Existenz der Glycolsäure und der Oxybuttersäuren von vornherein kaum zweifelhaft gewesen ist. Da wir aber nach Ausführung der obigen Versuche von den zwei Bedingungen zur Reindarstellung des Milchsäurehydrats — Benutzung einer gut arbeitenden Quecksilberpumpe, sowie scharfer und möglichst trockener Winterkälte — über das letztere Hilfsmittel in Folge Eintritts der wärmeren Jahreszeit einstweilen nicht mehr verfügten, haben wir auf die Wiederholung resp. consequente Durcharbeitung des gewonnenen Resultats bis zur nächsten Kälte verzichtet und zunächst das Verhalten der gewöhnlichen Milchsäure, soweit es sich auf ihre Reingewinnung bezieht, näher untersucht.

Hygroskopicität und Trocknen der Milchsäure.

Legt man Krystallkrusten einer etwa 99procentigen Milchsäure (s. u.) bei Gefriertertemperatur offen auf eine Thonplatte, um der Säure die anhaftende Feuchtigkeit durch Absaugen zu entziehen, dann ist sie selbst in der relativ trocknen Winterluft nach etwa einer halben Stunde zerflossen.

Um das Maass der Hygroskopicität der Milchsäure kennen zu lernen, wurden 2.613 g einer frisch destillirten, etwa 95procentigen Säure in einem offenen Wägegöläschen in einem unbenutzten Raume 5 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte die Probe um 0.479 g oder 18.3 pCt. ihres ursprünglichen Gewichts zugenommen. Bei einer zweiten Probe von 1.9504 g, die während des Stehens öfter umgeschüttelt wurde, betrug die Gewichtszunahme nach 8 Tagen 0.4611 g oder 23.6 pCt., nach 9 Tagen 0.4766 g oder 24.4 pCt.

Es läge hiernach vielleicht nahe, die Hygroskopicität der Milchsäure mit der Bildung eines Hydrats $C_3H_6O_3 + H_2O$ (oder wenn man will: $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)_2$) in Zusammenhang zu bringen, da die Milchsäure $C_3H_6O_3$ 20 pCt. ihres Gewichts an Wasser aufnehmen muss, um ein Hydrat $C_3H_6O_3 + H_2O$ zu bilden. Allein ein auf 45 Tage ausgedehnter Versuch in einem mit Feuchtigkeit gesättigten Raume ergab bei zwei Proben Wasseraufnahme von 103.4 resp. 106.7 pCt., und damit war die Hygroskopicität noch nicht an ihre Grenze gekommen; es ist somit aus solchen Bestimmungen eine directe Schlussfolgerung in Betreff der Hydratbildung nicht zulässig.

Unter Zuhilfenahme eines Vacuumexsiccators kann man die Entwässerung der Milchsäure sehr weit treiben. Eine käufliche Säure vom spec. Gew. 1.16, welche bei der Titration (letztere nur auf Hydrat $C_3H_6O_3$ berechnet) einen Säuregehalt von 64.76 pCt. ergab, wurde zur völligen Verseifung etwa beigemengter Anhydridspuren mit dem gleichen Volum Wasser am Rückflusskühler während drei Stunden im Oelbad bis zum Sieden erhitzt. Diese wässrige Säure mit 52.02 pCt. $C_3H_6O_3$ wurde sodann in einer flachen Schale im Vacuumexsiccator über viel Schwefelsäure getrocknet. Nach 12 Tagen verbrauchte eine Probe von 4.2962 g zur Neutralisation 45 ccm Normalnatronlauge, was berechnet auf $C_3H_6O_3$ einem Säuregehalt von 94.27 pCt. entspricht. Die partielle Verseifbarkeit dieses Präparats durch heisse Natronlauge zeigte jedoch, dass demselben bereits Anhydrid resp. Lactid beigemischt war. — Bei einem zweiten Versuch wurden 54.5 g käufliche Milchsäure vom spec. Gew. 1.16 mit 52 g Wasser anhaltend gekocht; nach 5tägigem Verweilen im Vacuumexsiccator betrug die Gewichtsabnahme 65.5 g. 3.9815 g erforderten jetzt zur Neutralisation in der Kälte 41.8 ccm. die 94.48 pCt. Milchsäure entsprechen würden; jedoch wurden beim Aufkochen mit überschüssiger Normalnatronlauge weitere 2.15 ccm dieser letzteren ver-

braucht, was auch hier auf einen Anhydridgehalt hindeutet. — Bei einem dritten Versuch wurden 52.7 g derselben Milchsäure mit 51.5 g Wasser aufgeköcht; die Lösung wurde schon nach dreitägigem Stehen im Vacuumexsiccator untersucht und hatte jetzt eine Säurigkeit von 94.95 pCt.

Bei einem vierten Versuch, mit 52 g Säure und 51.8 g Wasser, wurden der trocknenden Säure häufig Proben entnommen, um den Gang des Trocknens näher zu verfolgen. Nach 40stündigem Trocknen im Vacuum Säurigkeit 69.48 pCt.; sodann nach 24 Stunden, ohne Evacuiren, 83.93 pCt.; hierauf wurde stets evacuirt: nach 8 Stunden Säurigkeit 90.82 pCt. (die Röthung nach dem Filtriren mit Phenolphthalein blieb sehr lange bestehen, das Präparat war mithin wohl noch anhydridfrei, indem ein Anhydridgehalt durch Wasseraufnahme die Röthung zum Verschwinden bringt). Nach weiteren 8 Stunden Säurigkeit 94.73 pCt.; nach 15 Stunden 96 pCt.; nach 7 Stunden 96.56 pCt.; nach 15 Stunden fast unverändert 96.45 pCt. Auch in diesen Fällen ist Anhydridbildung, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Maasse eingetreten, denn die Röthung mit Phenolphthalein ist nach 3—4 Tagen noch völlig unverändert. Da aber der Säuregehalt nicht mehr steigt, vollzieht sich für die angegebenen Bedingungen jetzt der Uebergang zur Anhydridbildung, welche bereits J. Wislicenus (diese Berichte 8, 980; u. a. a. O.) nach Verlauf mehrerer Monate beobachtete. In der That ergab die nächste Titration, als das Trocknen unter 12—15 mm über frischer Schwefelsäure noch kurze Zeit fortgesetzt wurde, nur noch 93.82 pCt. Säurigkeit; und nach 6 wöchentlichem Stehen im Exsiccator ergab sich bei der Titration sogar eine Säurigkeit von nur 72 pCt., was auf einen ganz bedeutenden Anhydridgehalt schliessen lässt.

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass bei Zimmertemperatur, unter einem Druck von nur 15—20 mm die Entwässerung der Milchsäure bis auf 95 pCt., wenn auch nicht bis auf 100 pCt. Säuregehalt getrieben werden kann. Neben diesem weitgehenden Ergebniss erschien die Prüfung der einzelnen Proben auf die Grösse des Anhydridgehalts zunächst von geringem Interesse. Wasserhaltige Milchsäure scheint sich auch nach längerem Stehen nicht oder nur wenig zu ändern; nach 6 wöchentlichem Stehen einer geschmolzenen reinen Säure bei Sommertemperatur in verschlossener Flasche zeigte sich dagegen bei der Titration ein Sinken der Säurigkeit auf etwa 80 pCt.

Destillation der Milchsäure an der Wasserluftpumpe.

Obwohl zunächst das werthvolle Hilfsmittel des Auspressens bei starker und namentlich sehr trockner Winterkälte in Wegfall kam, haben wir zum Zweck der Reindarstellung der Gährungsmilchsäure noch eine Reihe von Vacuumdestillationen ausgeführt, und sind dabei zu dem

überraschenden und nach den vorhandenen Literaturangaben sehr unerwarteten Resultat gekommen, dass man in kleineren Mengen (10 — 20 g) eine mindestens 98 — 99 procentige und krystallisationsfähige Milchsäure schon bei Anwendung der gewöhnlichen Wasserluftpumpe und ohne Auspressen sich verschaffen kann — freilich nur unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaassregeln, zu deren Anwendung es immerhin einer gewissen Uebung und Geschicklichkeit bedarf.

Mehrere Destillationen sind noch mit Hilfe der v. Babo'schen Pumpe, und unter Benutzung einer 3—5 Tage im Vacuumexsiccator vorgetrockneten Milchsäure ausgeführt worden. Arbeitet man zu vorsichtig und langsam (namentlich beim Anwärmen zur Vertreibung des letzten Wassers) und wiederholt dazu noch die Rectification häufiger, z. B. 4—5 mal, dann findet man kleinere oder grössere Mengen des hochschmelzenden Lactids im Producte; die Destillationen sind daher so rasch auszuführen, als dieses ohne ein Ueberschleudern in Folge von Ueberhitzung möglich ist. Zu dem Zweck dürfen die Kolben (wenn man sich nicht grösserer Quecksilberpumpen bedienen will) nicht zu gross (60—100 ccm) und nur bis höchstens zur Hälfte mit Milchsäure gefüllt sein; das Dampfableitungsrohr muss recht weit und fast unmittelbar über der Kugel des Destillirkolbens angeschmolzen sein und führt in eine als Vorlage dienende Kugel, an welche ein System (Kugeln oder bequemer: weite, an beiden Enden verengte Glasröhren) mit Chlorcalcium und Kalihydrat (das man zweckmässig auf 0° hält) angeschmolzen oder weniger sicher durch mittelharten und dickwandigen Kautschukschlauch bester Qualität angeschlossen ist. Das Trockensystem steht durch Schiffe mit der Quecksilberpumpe in Verbindung. Damit die Milchsäuredämpfe, trotz der absorbirenden Körper, bei raschem Destilliren nicht doch bis in die Quecksilberpumpe gelangen, empfiehlt sich Wasserkühlung der Vorlage, in welcher das Destillat gesammelt wird. Als Bad wurde, wie erwähnt, meist Wood'sche Legirung benutzt. Die Resultate entsprechen bei sicherem Arbeiten stets dem Anfangs beschriebenen, der Schmelzpunkt wurde wiederholt bei ca. 18° beobachtet; dagegen wurde auch wahrgenommen, dass die überdestillirte Milchsäure, wenn zu lange erhitzt wurde, so dass im Kolben Anhydrid- resp. Lactidbildung eintrat, von dem dabei sich abspaltenden Wasser leicht wieder etwas absorbirte.

So wurde wesentlich in Folge dieses letzteren, anfangs unbekanntes Umstandes, wiederholt eine Säure mit nur ca. 95 pCt. Gehalt erhalten, es lässt sich das jedoch leicht vermeiden, wenn man die Vorlage nicht zu stark abkühlt. Dergestalt zeigten sich nachträglich, besonders beim Verarbeiten etwas grösserer Substanzmengen kleine Schwierigkeiten, die sich umgehen lassen, die jedoch die Iso-

lirung der Milchsäure zu einer der schwierigeren präparativen Aufgaben machen und es sehr wohl verstehen lassen, warum dieselbe früher niemals hat gelingen wollen.

Die bei einem solchen Versuch wahrgenommene Lactidbildung veranlasste dazu, auch den Siedepunkt des reinen Lactids, Schmp. 125° , zu bestimmen. Dabei zeigte sich, dass derselbe unter 15 mm bei $141-142^{\circ}$ (uncorr.), unter 12 mm bei 138° (uncorr.) lag; bei sehr tiefen Drucken sublimirt das Lactid schon unterhalb seines Schmelzpunkts, so bei ca. 1.5 mm Druck vollständig bei $95-96^{\circ}$. Da nun unter 1-2 mm die Milchsäure etwas tiefer siedet als das Lactid, war anzunehmen, dass dasselbe auch unter 12-15 mm der Fall sein werde; die Gährungsmilchsäure würde sonach unter den letzteren Drucken einen Siedepunkt von $130-120^{\circ}$ (bei Vermeidung von Ueberhitzung) haben müssen. Denn auch unter diesem Druck würde die Temperatur von 140° , bei der erfahrungsgemäss eine rapide Zersetzung der Milchsäure eintritt, noch nicht erreicht werden; ausserdem hatten die Milchsäuredämpfe bei den früheren ersten Destillationen, in Folge von Ueberhitzung, eine solche Temperatur von $120-130^{\circ}$ ertragen müssen.

Somit führte die obengenannte Siedepunktsbestimmung des Lactids zu dem Schlusse, dass auch die Milchsäure schon im Vacuum der Wasserluftpumpe bei einer nicht wesentlich höheren Temperatur wie der obengenannten, sich müsse verflüchtigen resp. rectificiren lassen.

Wenn dieser Versuch nicht gleich unternommen wurde, so unterblieb das auf Grund der über die Nichtisolibarkeit der Milchsäure gemachten Angaben, deren Zuverlässigkeit für die jeweiligen innegehaltenen Bedingungen auch wir nicht in Zweifel ziehen wollen. Ausserdem findet sich für solche Versuche noch in der neuesten Literatur (diese Berichte 1893, 26, 264) die folgende Angabe: »Die Destillation der Milchsäure im Vacuum führte zu demselben Product, welches früher Gay-Lussac, Pelouze und Wislicenus erhalten hatten«.

Käufliche Milchsäure, 1.21, die einige Tage im Exsiccator getrocknet worden war, wurde in einen Kolben von 60-80 ccm Inhalt nicht ganz bis zu dessen halber Füllung eingegeben; das centimeterweite Dampfableitungsrohr mit angeschmolzener Vorlage war möglichst tief am Hals des Kolbens angesetzt. In die siedende Flüssigkeit tauchte eine haarfein ausgezogene Capillare ein. Unter 14-15 mm ging reichlich die Hälfte der Milchsäure bei $130-135^{\circ}$ über und wurde in der nicht abgekühlten, sich stark erwärmenden Kugelvorgabe aufgefangen; bei nochmaliger Destillation unter denselben Umständen lag der Siedepunkt ca. 10° tiefer, vermuthlich weil das Product der ersten Destillation wohl kaum mehr anhydridhaltig war. Das Destillat erschien vollkommen wasserhell, dickflüssig und geruchlos.

Zur Neutralisation brauchten 4.3685 g der in viel kaltem Wasser gelösten Substanz 47.55 ccm Normalnatronlauge; auf Milchsäure $C_3H_5O_3 = 90$ berechnet führt dies zu einer Säurigkeit von 98.07 pCt. Lässt man ausser Betracht, dass die Destillation der Milchsäure unter solchen relativ hohen Drucken immer nur mit einer begrenzten Substanzmenge wird ausgeführt werden können, so war dies Resultat ebenso günstig, als das zu Anfang mit Quecksilberpumpe und scharfem Auspressen erreichte. Um die beliebige Wiederholung des Versuchs zu ermöglichen, wurden dessen Bedingungen daher noch genauer festgestellt.

Eine zweite Destillation mit gleichfalls vortrockneter Substanz, wurde genau wie vorstehend unter 14 mm ausgeführt, indem zunächst das Wasser durch Erwärmen im Wasserbad auf 70° möglichst vertrieben und hierauf mit der 2—3 cm hohen, schwach russenden Flamme eines Bunsenbrenners unter kreisförmigem Bestreichen des Kolbens die regelmässig siedende Milchsäure direct erhitzt wurde. Aufgefangen wurde etwa die Hälfte der angewandten Säure unter $126—129^\circ$; bei einer zweiten Destillation ging unter 14—15 mm fast die Hälfte des ersten Destillats scharf bei 122° über, und nur allmählich stieg die Temperatur auf 125° . Auch bei diesem Versuch war die Vorlage warm gehalten worden, sodass in derselben wohl Milchsäure, aber kein Wasser zurückbleiben konnte. Zur Neutralisation erforderten 2.2664 g des Destillats 25 ccm Normalnatronlauge, 99.27 pCt. Milchsäure im Destillat entsprechend; 1.7885 g brauchten 19.8 ccm = 99.63 pCt. Milchsäure.

Einige weiterhin angestellte Destillationen, bei denen die Vorlage versuchsweise — um die Milchsäure möglichst wenig zu erwärmen — minder heiss gehalten worden war, wie bei dem soeben erwähnten Versuche, ergaben etwas schwächere Destillate, mit theilweise nur 95—97 procentiger Säure, woraus sich deutlich zeigt, dass eine Condensation des Wassers in der Vorlage sehr leicht mit der hygroskopischen Säure zusammen stattfindet. Beim einmaligen Erwärmen der Vorlage auf nur 60° entsprach die Säurigkeit des Destillats einem Gehalt von nur 95 pCt., während Erwärmen der Vorlage auf 70° zu einer Säure von 96.75 pCt. führte. Als sodann der Recipient vollständig in Wasser von 94° eingetaucht wurde — eine Destillation, bei der in der zweiten Rectification unter 13—14 mm drei Viertel der Säure zwischen $119—120^\circ$ übergangen, wurde wiederum eine 99 procentige Gährungsmilchsäure erhalten: 4.0390 g brauchten zur Neutralisation 44.4 ccm Normalnatron = 98.93 pCt. Milchsäure; 2.8260 g brauchten zur Neutralisation 31.1 ccm Normalnatron = 99.04 pCt. Milchsäure. Da die Milchsäure durch die feuchte Luft hindurch in das Wäagegläschen eingefüllt wurde, so können die bei den Titrationen

erhaltenen Zahlen wohl um ein Geringes zu tief, kaum aber zu hoch ausgefallen sein.

Zur nochmaligen Bestimmung des Schmelzpunkts wurde eine 98procentige Milchsäure weiter gereinigt, durch Auspressen in einem Eiskeller, dessen Temperatur 2° betrug, der aber trotzdem wegen seiner Feuchtigkeit zum Auspressen grösserer Mengen krystallisirter Milchsäure nicht sonderlich geeignet schien. Ein grösseres Stück der harten, von sehr wenig Syrup durchtränkten Substanz wurde rasch und möglichst scharf in einer abgekühlten Handpresse zwischen Fliespapier ausgepresst und in ein sofort gut verschlossenes Proberohr gebracht. Der Schmelzpunkt lag, wie bei dem Eingangs beschriebenen Präparat, wiederum deutlich zwischen $17,5-18^{\circ}$, welche Zahl, vorbehaltlich nochmaliger Prüfung im Winter, der richtigen jedenfalls mindestens sehr nahe kommt.

Eine käufliche Gährungsmilchsäure vom spec. Gewicht 1.16 verursachte, weil stärker wasserhaltig, beim Trocknen wohl etwas mehr Mühe, war aber dann von Anfang an reicher an Milchsäurehydrat als die Säure 1.21; in Folge dessen stellte das Thermometer hier unter 12 mm sich sofort bei 119° ein und stieg nur auf 121° , nachdem ca. $\frac{2}{3}$ der Säure übergegangen waren. Für Darstellung reinen Milchsäurehydrats in etwas grösserem Maassstabe ist deshalb diese Säure wohl vorzugsweise geeignet.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

514. Henry B. Hill und Joseph Torray: Ueber die Bildung von *s*-Trinitrobenzol und *p*-Nitrophenol aus Nitromalonsäurealdehyd.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. October.)

Im Jahre 1882 haben C. R. Sanger und der Eine von uns¹⁾ einige stickstoffhaltige Körper beschrieben, welche durch die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali bezw. Natron auf die Mucobromsäure erhalten wurden. Da die damals gewonnenen Thatsachen keine Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Structur dieser nicht aninteressanten Körper ergeben hatten, schien es uns wünschenswerth, das Studium derselben wieder aufzunehmen.

Die einfachste der früher erhaltenen Verbindungen, welche als Natronsalz, $C_3H_2NO_4Na$, durch die Einwirkung von salpetrigsaurem Natron auf die Mucobromsäure gewonnen wurde, schien das End-

¹⁾ Diese Berichte 15, 1906.

product der Zersetzung vorhergebildeter complicirter Verbindungen zu bilden und deshalb wählten wir dieselbe zur näheren Untersuchung.

Das Verhalten dieses Körpers gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin, welches wir erst später beschreiben werden, liess alsbald vermuthen, dass wir das Natronsalz des Nitromalonsäurealdehyds, $\text{CHO} \cdot \text{CNaNO}_2 \cdot \text{CHO}$, in den Händen hatten. Diese Ansicht erhielt auch eine unerwartete Bestätigung, als wir die Abscheidung der Verbindung aus dem Natronsalz versuchten. Als wir eine wässrige Lösung des Salzes mit genau einem Molekül Salzsäure versetzten, erhielten wir nach längerem Stehen, oder auch in kurzer Zeit beim Erwärmen, kleine, harte, hellgelbe, in Wasser kaum lösliche Prismen, welche, aus Salpetersäure umkrystallisirt, den constanten Schmelzpunkt 121° zeigten.

Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Substanz ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. Procente: C 33.95, H 1.58, N 19.71.
Gef. » » 33.98, » 1.57, » 19.95.

Nach Schmelzpunkt und Zusammensetzung war also dieser Körper *s*-Trinitrobenzol und die Identität desselben konnte auch leicht weiter constatirt werden durch die Bildung der von Hepp ¹⁾ beschriebenen Additionsproducte mit Benzol und Anilin.

In der vom Trinitrobenzol abfiltrirten Mutterlauge konnte durch Destillation Ameisensäure leicht nachgewiesen werden. Bei der Reaction ist also die eine Aldehydgruppe als Ameisensäure abgespalten, während die zweite auf bekannte Weise die Bildung der Benzolkette bewirkt.

Um unsere Verbindung auf noch bestimmtere Weise als Nitromalonsäurealdehyd zu charakterisiren, glaubten wir die beiden Aldehydgruppen auf einmal in Reaction bringen zu müssen, und es schien uns nicht unwahrscheinlich, dass dieselbe auf Aceton unter Bildung von *p*-Nitrophenol einwirken könnte. Eine wässrige Lösung des Natronsalzes wurde also mit einem Molekül Aceton vermischt und Natronlauge in kleinen Mengen allmählich zugegeben. Nach längerem Stehen wurde ein grosser Ueberschuss von Natronhydrat zu der tiefrothen Lösung hinzugesetzt und das sich sogleich ausscheidende gelbe krystallinische Natronsalz abgesaugt. Auf Zusatz von Salzsäure erhielten wir *p*-Nitrophenol, welches bei 114° schmolz und bei der Analyse folgende gut stimmende Zahlen lieferte:

Analyse: Ber. Procente: C 51.79, H 3.59.
Gef. » » 51.92, » 3.78.

¹⁾ Bull. Soc. Chem. 30, 4.

Schon bei den ersten Versuchen erhielten wir etwa 25 pCt. der theoretischen Ausbeute an *p*-Nitrophenol.

Die Nebenproducte der Reaction haben wir noch nicht untersucht. Das Studium des Nitromalonsäurealdehyds werden wir in nächster Zeit in anderen Richtungen fortsetzen.

Harvard University, 5. October 1895.

515. Johannes Thiele: Ueber Phenylazo-carbonamid und -carbonsäure.

(Mittheilung aus dem chem. Labor. der Akademie d. Wissensch. in München.)

(Eingegangen am 18. October.)

Im letzten Hefte der Berichte¹⁾ theilt O. Widman Beobachtungen über die in der Ueberschrift genannten Körper mit, gleichzeitig beschreiben auch Hantzsch und Schultze²⁾ einige Derivate derselben. Durch später im Zusammenhange zu publicirende Versuche bin ich ebenfalls auf das Studium des Phenylazocarbonamids geführt worden, und kann die Beobachtungen von Widman in einigen Punkten ergänzen.

Phenylazocarbonamid. Die Oxydation des Phenylazocarbonamids geschieht am besten in neutraler Lösung. 20 g Semicarbazid in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, werden auf Eis gegossen. Darauf setzt man 30 g Magnesiumsulfat zu und lässt bei etwa 20° C. so lange gesättigte Permanganatlösung zulaufen, als dieselbe noch verbraucht wird. Eine Gasentwicklung findet dabei nicht statt. Das ausgeschiedene Superoxyd und die Magnesia werden mit Schwefligsäure in Lösung gebracht. Das ungelöst zurückbleibende Phenylazocarbonamid bildet ein orangegelbes Pulver vom Schmp. 84°, der durch Umkrystallisiren aus organischen Lösungsmitteln, oder Liegen an der Luft auf 114° steigt.

Der bei 84° schmelzende Körper enthält Krystallwasser und zwar scheinen es 2 Mol. zu sein, doch ist eine genaue Bestimmung wegen des ausserordentlich raschen Verwitterns nicht ausführbar;

(gef. 17.1 pCt., ber. 19.9 für $C_6H_5 \cdot N : NCONH_2 + 2 H_2O$).

Selbst beim Krystallisiren aus Wasser geht das Krystallwasser häufig fort und der Körper schmilzt dann sofort bei 114°. Die sonstigen Eigenschaften des Körpers fand ich übereinstimmend mit Widman.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1925. ²⁾ l. a. 2073.

Analyse. (Präp. vom Schmp. 114°).

Ber. für $C_6H_5N:N.CONH_2$.

Procents: C 56.38, H 4.70, N 28.19.

Gef. » » 56.37, » 4.82, » 28.26.

Kaliumverbindung. Ein Wasserstoffatom im Phenylazocarbonamid ist durch Kalium ersetzbar. Man erhält die Kaliumverbindung in Form dunkelrother glänzender Blättchen, wenn man eine Acetonlösung des Azoamids mit methylalkoholischem Kali versetzt. Der geringste Ueberschuss Alkali löst die Fällung wieder auf.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N:N.CONHK$.

Procents: N 22.46, K 20.85.

Gef. » » 22.63, » 20.67.

Die Verbindung ist unlöslich in Aceton, Benzol, Aether, leicht löslich in Alkohol, Wasser zersetzt sie und es hinterbleibt niedrigschmelzendes Krystallwasser haltendes Azoamid. Zersetzungspunkt 103–104° unter Verpuffung.

Phenylazocarbonsaures Kalium. Man erhält dasselbe aus dem Amid, indem man 10 g desselben mit 15 ccm Kalilauge (1:1) und 20 ccm Wasser verreibt, und die filtrirte Lösung durch Eis abkühlt, wobei sich das phenylazocarbonsaure Kalium in Form orangerother feiner Nadelchen abscheidet. Ebenso entsteht dasselbe Salz direct aus Phenylsemicarbazid durch Oxydation in alkalischer Lösung. Nach dem Waschen mit Alkohol ist das Salz annähernd rein.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N:NCOOK$.

Procents: K 20.74, N 14.89.

Gef. » » 21.29, » 14.64.

Eine weitere Reinigung ist unausführbar, da das Salz wie das azodicarbonsaure Kalium¹⁾ schon durch Wasser unter Stickstoffentwicklung zersetzt wird.

Die Zersetzung verläuft complicirt, es wurden Azobenzol, Phenylhydrazin sowie Benzol nachgewiesen.

β -Naphthylazocarbonamid, $C_{10}H_7(\beta).N:N.CONH_2$.

Wegen seiner Schwerlöslichkeit ist das β -Naphthylsemicarbazid weit schwerer oxydirbar als die Phenylverbindung. 5 g desselben werden in Eisessig heiss gelöst, durch Eis ausgefällt und durch Zusatz der berechneten Menge concentrirter Permanganatlösung bei 5° oxydirt. Nach beendeter Oxydation wird das Mangansuperoxyd durch Schwefligsäure entfernt und das zurückbleibende β -Naphthylazocarbonamid aus Wasser umkrystallisirt, in dem es schwer löslich ist. Orangerothe Kryställchen vom Schmp. 137–138°.

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 130.

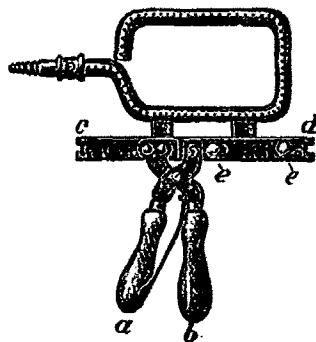
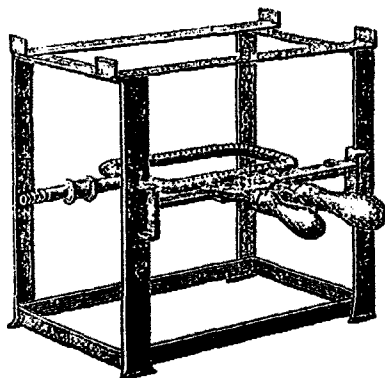
Analyse: Ber. für $C_{10}H_7N:NCONH_2$.
 Procente: N 21.11.
 Gef. » » 21.42, 21.10.

Bei diesen Versuchen erfreute ich mich der ausgezeichneten Unterstützung des Hrn. Dr. Bahaghel. Eine Fortsetzung derselben ist im Hinblick auf die Untersuchungen von Hantzsch und von Widman nicht beabsichtigt.

516. Johannes Thiele: Heizvorrichtung für Trockenkästen.

(Eingegangen am 18. October.)

Die gewöhnlich zum Heizen von Trockenschränken verwendeten Heizschlangen leiden vor Allem an dem Uebelstand, dass die Schrauben, mit deren Hilfe sie in verschiedene Höhen einzustellen sind, sich nur unbequem hantiren lassen. Während des Gebrauchs der Schlange versagt diese Stellvorrichtung ganz, da die Schrauben dann so heiss werden, dass sie nicht mehr anzufassen sind. Die untenstehend abgebildete Heizschlange ist von diesen Uebelständen frei. Die Schlange ist an einer Schiene c d befestigt, welche bei c eine Führung trägt, die den Füßen des Trockenschrankes angepasst ist. Eine zweite Führung bei d ist an einer Schiene angebracht, welche auf der ersten Schiene durch 2 Knöpfe e e so befestigt ist, dass sie nach rechts



und links verschiebbar ist. Die zweite Schiene ist mit dem Handgriff a, die erste mit dem Griff b verbunden, so dass der Druck einer zwischen beiden Griffen befindlichen Feder die Führungen bei c und d auseinanderschiebt und an die Füße des Trockenschrankes anpresst. Dadurch ist die Heizschlange ganz fest eingestellt, ein Druck auf die

Handgriffe genügt, um die Führungen c d einander zu nähern, so dass das ganze System sich beliebig nach oben und unten verschieben lässt. Ich bediene mich dieser Heizvorrichtung, welche die Herren Dr. Bender und Dr. Hobein, München, auffertigen, schon seit längerer Zeit.

Berichtigungen:

- Jahrg. 28, Heft 14, S. 1991, Z. 8 v. o. lies: »Wärmetönungen« statt »Wärmestörungen«.
» 28, » 14, S. 2034, Z. 24 v. o. lies: »Ketonbildung« statt »Anhydridbildung«.

Sitzung vom 28. October 1895.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Freund, Dr. Franz, Zürich:

Freese, Hans

Hornbostel, Ernst von } Würzburg;

Benedict, J. G., Boston, Mass.;

Corti, Arnold, München.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Woerner, Dr. E., Hannoversehe Str. 12, Berlin NW. (durch H. Thierfelder und A. Neumann);

Fühner, Dr. H., Pforzheim (durch C. Graebe und F. Kehrman).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

- 396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfg. 71. Breslau 1895.
- 703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. III. Aufl. Lfg. 51—53. Hamburg und Leipzig 1895.
- 448. Pumpelly, Raphaël, J. E. Wolff and T. Nelson Dale. Geology of the Green Mountains in Massachusetts. Washington 1894 (Monographs of the U. S. Geological Survey; Vol. XXIII).
- 449. Wittfield, Parr Robert. Mollusca and crustacea of the miocene formations of New Jersey. Washington 1895 (Monographs of the U. S. Geological Survey; Vol. XXIV).
- 628. Bolley's Technologie. Bd. I, 2. Gruppe, 2. Abthlg., 2. Theil: Die Fabrication der Mineralöle und des Paraffins aus Schweißkohle, Schiefer u. s. w., sowie die Herstellung der Kerzen und des Oelgases von W. Scheithauer. Braunschweig 1895.
- 760. S. Levy's Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate. 3. Aufl. Bearb. von A. Bistrzycki. Stuttgart 1895.
- 761. Buchka, Karl v. Physikalisch-chemische Tabellen der anorganischen Chemie. (Erg.-Bd. zu Dammer's Handbuch der anorganischen Chemie.) Stuttgart 1895.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

W. Will.

Mittheilungen.

517. C. F. Cross, E. J. Bevan und Claud Smith:
Ueber einige chemische Vorgänge in der Gerstenpflanze.

(Eingegangen am 12. October.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ haben wir auf die exceptionellen Eigenschaften der »Cellulosen« der Cerealien hingewiesen; dieselben sind »Oxycellulosen« von niedrigem Kohlenstoffgehalt und liefern beim Kochen mit Salzsäure 12—13 pCt. Furfurol. Da dieser Procentsatz nur wenig niedriger ist als der, welchen das gesammte Stroh liefert, so ist es ersichtlich, dass die energischen hydrolysirenden Eingriffe, welche zur Isolirung der Cellulosen nothwendig sind, die proportionale Vertheilung der Furfuroide nicht ändern.

Diese Bestandtheile finden sich mithin in der gesammten Strohs- substanz in einem annähernd constanten Verhältniss zu den übrigen Constituenten — wahrscheinlich Aldosegruppen —, zu welchen sie auch in einer nahen Beziehung zu stehen scheinen.

Der aussergewöhnlich hohe Gehalt an Furfuroiden in diesen Naturproducten lässt dieselben als vielversprechende Untersuchungs- objecte zur Lösung gewisser Assimilationsprobleme erscheinen. Wir haben während zweier Jahre, 1894 und 1895, dauernde Beobachtungen an ausgewählten Gerstenpflanzen angestellt, welche auf den Feldern 1 und 6 der Royal Agricultural Society's Experimental Station in Woburn gewachsen waren.

Die Absicht und der Zweck dieser Beobachtungen wird sich aus dem Bericht über die angewandten Methoden und deren Resultate erkennen lassen.

Die Felder waren derartig ausgewählt, dass das eine (a) ein Minimum (Feld 1) und das andere (b) ein Maximum (Feld 6) der Ernte an Stroh und Korn während eines jahrelangen Zeitraums lieferte, indem (a) beständig ungedüngt blieb, (b) dagegen per Morgen und per Jahr eine Maximaldüngung mit künstlichem Dünger erhielt, der zusammengesetzt war aus 90 K Kaliumsulfat, 45 K Natriumsulfat, 45 K Magnesiumsulfat, 180 K Superphosphat und 124 K Natrium- nitrat.

Die Pflanzen wurden in Intervallen gesammelt und nach dem folgenden Schema analysirt: 1) Trockne Substanz, 2) Asche, 3) Per- manentes Gewebe, 4) Furfurolbestimmung in der gesammten Pflanze und im permanenten Gewebe²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1061.

²⁾ Die Resultate sind durchweg in Beziehung auf die ganze Pflanze wiedergegeben. Für die landwirthschaftliche Bedeutung der Zahlen ist es

Wir müssen die Bedeutung dieses letzteren Ausdrucks, und wie die Menge dieses Pflanzentheils bestimmt wurde, in Kürze erklären. Man kann die Pflanze betrachten als aufgebaut aus Zellgewebe, faserigem Gewebe und Zellinhalt. Unter letzterem verstehen wir die leichter hydrolysirbaren Bestandtheile einschliesslich der Pentosane. Der Eliminationsprocess ist nun der folgende:

Die ganze Pflanze wird zunächst zu Spreu zerkleinert und darauf mit siedendem Alkohol erschöpfend extrahirt.

Der Rückstand wurde mit Natronhydratlösung (2 pCt. Na_2O) einige Stunden lang in der Kälte digerirt, darauf mit kaltem und schliesslich mit kochendem Wasser gewaschen. Der nun bleibende Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure (2 pCt. HCl) einige Stunden lang in der Kälte behandelt, darauf mit kaltem und schliesslich mit kochendem Wasser ausgewaschen. Das nun Zurückbleibende sehen wir als den Theil an, der annähernd nur die Gewebebestandtheile darstellt. Der Process besteht in einer stufenweisen Hydrolyse und ergibt wie alle solchen Prozesse ein Resultat von empirischem und etwas willkürlichem Werth. Dieser Werth kann am besten durch Betrachtung der numerischen Resultate beurtheilt werden.

Die Furfurobestimmung in diesem Rückstand zeigt die Beziehung zwischen den Furfuroïden dieses Products und denjenigen der gesammten Pflanze und mithin das Verhältniss in den leichter hydrolysirbaren Bestandtheilen der Pflanze. Die Verhältnisszahlen in der letzten Columne geben daher ein Bild von der Geschichte des Aufbaues in Bezug auf die Furfuroïde.

Die Zahlen für die Asche sind nicht angegeben; die in der Tabelle enthaltenen Resultate sind auf aschefreie Substanz berechnet.

Stickstoffbestimmungen wurden zwar auch ausgeführt, sie sind jedoch nicht angegeben, da sie zu dem in dieser Mittheilung behandelten Problem in keiner Beziehung stehen.

Wir wollen die in der Tabelle niedergelegten Resultate nicht in ihren Einzelheiten besprechen. Die geringeren Abweichungen erklären sich selbst, und uns interessiren bei dem jetzigen Stande der Untersuchungen nur deren allgemeine Ergebnisse.

I. Die Bedingungen der Bodenernährung haben, wie man sieht, nur wenig Einfluss auf die Zusammensetzung der Pflanze. Ein Vergleich von je zwei Zahlen, die sich auf die beiden Felder beziehen, zeigt allerdings gewisse Schwankungen, welche besonders in der activsten Zeit des Wachstums, d. h. in der Blüthezeit, hervortreten. Im Gegensatz zu diesen Abweichungen ist die Zusammensetzung der

nothwendig, die späteren in Beziehung auf Korn und Stroh erhaltenen Resultate in Betracht zu ziehen. Diese Gesichtspunkte werden an anderer Stelle erörtert werden.

Gerstenproben (Woburn) 1894.

Datum	Alter der Pflanze	Feld	Trocken- substanz pCt.	Furfurol pCt. der Trocken- substanz (a)	Permanentes Gewebe pCt. der Trocken- substanz	Furfurol aus dem permanenten Gewebe pCt. der des Gewebes ganzen Pflanze (b)	Verhältnis a : c
7. Mai	6 Wochen	1	19.4	7.0	53.4	12.7	1.03 : 1
		6	14.7	7.0	55.9	10.3	1.23 : 1
4. Juni	10	1	17.6	7.7	52.9	11.6	1.26 : 1
		6	13.5	8.1	58.5	13.4	1.04 : 1
10. Juli	15	1	42.0	9.0	65.7	9.8	1.40 : 1
		6	32.9	10.6	65.7	12.5	1.30 : 1
21. August	21	1	64.0	11.9	70.0	14.5	1.18 : 1
		6	64.6	13.4	70.5	15.0	1.26 : 1
Ernte { 31. August	22	1	84.0	12.7	75.0	16.5	1.02 : 1
		6	86.4	12.4	78.4	15.1	1.05 : 1
Gerstenproben (Woburn) 1895.							
15. Mai	7	1	20.6	6.6	53.9	10.2	1.20 : 1
		6	17.8	5.8	56.7	9.6	1.07 : 1
18. Juni	12	1	34.6	8.0	38.2	14.7	1.42 : 1
		6	33.4	7.6	44.5	15.0	1.14 : 1
16. Juli	16	1	52.8	12.1	55.6	16.3	1.33 : 1
		6	54.4	10.6	46.2	19.1	1.20 : 1
16. August	20	1	65.8	9.2	49.1	17.0	1.10 : 1
		6	65.0	9.8	49.8	19.1	1.04 : 1
Ernte { 3. September	22	1	84.3	10.4	45.7	17.6	1.31 : 1
		6	86.3	10.2	45.3	17.3	1.30 : 1

Feld 1 Minimalernte.

Feld 6 Maximalernte.

Pflanze in dem Anfangsstadium der Keimung und des frühen Wachstums und in der Periode des Reifens unter Bedingungen einer minimalen und maximalen Bodenernährung die gleiche.

II. Die atmosphärischen Bedingungen haben selbstverständlich einen sehr deutlichen Einfluss auf die Geschichte der Assimilation. In den zwei Jahren 1894 und 1895 haben wir in Beziehung auf Sonnenschein, Temperatur und Regenmenge zwei in entgegengesetzter Richtung von dem normalen Mittel abweichende Jahre gehabt, und ihr Einfluss auf die experimentellen Zahlen ist ein ausserordentlich grosser; er tritt am meisten hervor in Beziehung auf das permanente Gewebe. In dem verhältnissmässig nassen Jahre 1894 zeigen die Zahlen für diese »Constante« ein beständiges Anwachsen; im Jahre 1895 hat der strahlende und beständige Sonnenschein bis zu und noch einschliesslich der Blütheperiode einen ganz abweichenden Verlauf hervorgerufen, indem die Umbildung der Kohlehydrate in die permanente oder celluloseartige Form bedeutend vermindert worden ist. Die folgende Periode war regnerisch und die Gewebebildung blieb in einem fast constanten Verhältniss zur Assimilation. In der Reifeperiode zeigt sich ein Abfallen; die Substanzveränderung, welche mit der Samenbildung zusammenfällt, scheint auf Kosten des Gewebes stattzufinden.

Der hohe Procentgehalt an hydrolysirbaren Kohlehydraten in der Pflanze¹⁾ des Jahres 1895 und das Anwachsen dieses Gehaltes von der Blüthe bis zum Reifen deutet auf naheliegende Schlussfolgerungen bezüglich des relativen Futterwerthes von Stroh, welches in schönen trocknen Jahren gewachsen ist, und andererseits bedingt die beständige Vermehrung des Gewebes (Cellulose) in dem Stroh der nassen Jahre einen höheren Werth für die Papierfabrication und andere Verwendungen.

III. Die Furfuroide lassen sich, wie schon angeführt wurde, in der Hauptsache als oxydirte Abkömmlinge der Hexosen auffassen, und es erschien möglich, dass sie durch Oxydation von Hexosen in der Pflanze gebildet werden. Die Resultate deuten jedoch nicht darauf hin, dass sie erst nach der Assimilation entstehen; sie scheinen als solche assimilirt zu werden und ihre Bildung würde mithin mehr von der Constitution der assimilirenden Substanz als von den Assimilationsbedingungen abhängen.

Die »Gesamtfurfuroide«, deren Menge sich aus dem aus der ganzen Pflanze erhaltenen Furfurol ergibt, zeigen ein beständiges

¹⁾ Derselbe ist zum Theil den abweichenden Gewichtsverhältnissen des Strohs zum Korn zuzuschreiben. Diese Verhältnisse werden anderswo discutirt. Für das Stroh allein (Feld 6) wurden bestimmt: Trockensubstanz 88.8, Furfurol 13.2, permanentes Gewebe 65.8, Furfurol aus perm. Gew. 18.4.

Anwachsen. Im Jahre 1894 verlief dieses Anwachsen continuirlich und *pari passu* mit der Vermehrung des permanentes Gewebes. Es muss bemerkt werden, dass sich in der vierten Periode dieses Jahres (1895) ein beträchtliches Abfallen bemerkbar machte, und zwar geschah diese Veränderung auf Kosten der hydrolysirbaren Furfuroide, denn die Gewebefurfuroide blieben constant.

Bei einer breiten und allgemeinen Betrachtung der Resultate macht sich eine deutliche Neigung zur Ansammlung von Furfuroiden bemerkbar, und zwar werden dieselben hauptsächlich in den beständigeren oder celluloseartigen Formen aufgebaut.

Auf der anderen Seite zeigt die Geschichte dieser Producte in den 1894er Pflanzen ein continuirliches Anwachsen der hydrolysirbaren Formen bis zu einem Maximum in der Blütheperiode, wo sie 83 pCt. der Gesamtmenge betragen. In der Reifeperiode dauert zwar dieses Anwachsen in Beziehung auf die Gesamtfurfuroide fort, die hydrolysirbaren Furfuroide aber nehmen bis zu jenem geringen Procentgehalt ab, welcher die frühen Perioden des Wachstums kennzeichnet.

Im Jahre 1895 waren die Ergebnisse durchaus andere. In Feld 6 zeigen die hydrolysirbaren Furfuroide ein beständiges Ansteigen, aber zu einem niedrigeren Maximum in der Blütheperiode; dann folgt wiederum eine Verminderung wie im Jahre 1894. In der letzten Periode aber, welche auf das Mähen folgt, wurde umgekehrt wieder das Maximum erreicht. Es lässt sich bemerken, dass auch das »permanente Gewebe« eine rückläufige Veränderung aufweist. Nach diesen Zahlen scheint es, dass die Gewebestandtheile in dem Maasse, als der Samen heranreift, zur Befriedigung der Bedürfnisse der Pflanze beitragen müssen.

Das Hauptergebniss dieser Beobachtungen ist, dass dieselben zeigen, dass diese Gruppe von Furfuroiden nicht als Absonderungs-Producte anzusehen ist. Die Pentosane haben folgende Eigenschaft: wenn sie einmal gebildet sind, so scheinen sie nicht mehr weiter zur Bildung des Gewebes verwendbar zu sein. Aber in den Assimilationsproducten der Cerealien haben wir eine Gruppe Furfurol liefernder Kohlehydrate vor uns, welche zum Aufbau der Cellulose in der Pflanze dienen und im Allgemeinen ihre organische Verwandtschaft zur Pflanze beibehalten.

Das Problem, welches sich jetzt darbietet, besteht in der Constitutionsbestimmung dieser Furfuroide als nothwendige Grundlage für eine erschöpfendere Analyse der Kohlehydrate der wachsenden Pflanze.

Wir sind damit beschäftigt, die Producte der verschiedenen hydrolytischen Aufspaltungsprocesse des Strohs und der Strohcellulosen zu

studiren in der Absicht, die Furfurose zu isoliren und ein vollständigeres Schema zur Diagnose des Assimilationsverlaufes und der Substanzveränderung aufzustellen.

New Court, London W.C.

518. C. F. Cross: Ueber die Constitution der Pectinstoffe.

(Eingeg. am 12. October.)

Die Pectinverbindungen bilden eine Gruppe von Pflanzenbestandtheilen, welche lange Zeit als nahe Verwandte der Kohlehydrate angesehen wurden. Man nahm gewöhnlich an, dass sie durch ein höheres Atomverhältniss von Sauerstoff zu Wasserstoff als das normale 1 : 2 ausgezeichnet seien und in Folge dessen mehr die Merkmale von Säuren besäßen und durch Spaltung (Hydrolyse) in ein Gemenge von neutralen (Aldose-) Gruppen und von Säuren (COOH-Verbindungen) übergingen.

Nach späteren Untersuchungen, welche von Tollens in seinem Buch »Kohlenhydrate« (11, 1895) aufgeführt sind, scheint es jedoch, dass diese Unterscheidung nicht mehr aufrecht erhalten werden kann.

Eine neuere Untersuchung von Tromp de Haas und Tollens¹⁾, welche unter andern in dem genannten Werk citirt ist, hat gezeigt, dass in einer Reihe typischer Pectinstoffe das Atomverhältniss O : H annähernd gleich 1 : 2 ist und dass also diese Verbindungen sowohl in ihrer Zusammensetzung als in ihren Eigenschaften durch unmerkliche Zwischenstufen allmählich in die Gruppe der Pflanzenschleime übergehen. Ueber diesen Punkt äussern sich die genannten Autoren folgendermaassen: »Nach der obigen Annahme sind manche Pectinstoffe zwar den Pflanzenschleimen sehr nahe stehend, aber doch als besondere Gruppe von den letzteren getrennt zu betrachten, nämlich als Oxy-pflanzenschleime«.

Eine Betrachtung der Resultate dieser Untersuchungen führt jedoch zu umfassenderen und positiveren Schlussfolgerungen, welche in dieser Mittheilung kurz auseinandergesetzt werden sollen.

Die bei einer Reihe von Pectinstoffen erhaltenen analytischen Resultate fallen mit einer einzigen wichtigen Ausnahme zwischen die Grenzwerte:

$$C = 40.8 - 43.5 \quad H = 5.6 - 5.7.$$

Ich hebe hervor, dass die Zusammensetzung der Körper der Oxycellulose-Cellulosereihe der natürlichen Producte grösstentheils in denselben Grenzen liegt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 278—295.

Für das Pectin, welches im Johannisbeersaft enthalten ist, wurden die folgenden exceptionellen Zahlen erhalten:

$$C = 47.0 \quad H = 5.8 \quad O = 47.2.$$

Dieselben Zahlen stellen auch die Zusammensetzung der typischen Lignocellulose, der Jutefaser, dar.

Die hierdurch angezeigte Identität, welche von den genannten Autoren nicht erwähnt worden ist, habe ich durch weitere Untersuchungen auch auf die constitutionellen Merkmale des Products ausgedehnt.

Dasselbe reagirt leicht mit Chlor unter Bildung von Chinonchloriden, welche durch Reduction in Derivate des Pyrogallols verwandelt werden. Es reagirt mit Ferriferricyanid, indem es rasch eine grosse Menge der blauen Cyanide aufnimmt. Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.06) liefert es 9.7 pCt. Furfurol.

Gleichzeitig gab das untersuchte Specimen keine Reaction mit Phloroglucin bei Gegenwart von Salzsäure, und ebensowenig mit Anilinsalzen. Es ist also eine lösliche Lignocellulose, welche frei ist von den gewöhnlich in den Faserverbindungen dieser Klasse vorhandenen Nebenproducten ¹⁾.

Die Identificirung einer löslichen Lignocellulose in der Pectinform als ein in der Pflanze vorkommendes Product erweitert die Gruppe derartig, dass die Bezeichnung »Pectin« schliesslich ihre specielle Bedeutung verliert und nur noch definiert werden kann als zusammenfassender Ausdruck für die gemeinsamen Eigenschaften der Hydratation, der Gelatinirung und der Löslichkeit, Eigenschaften, welche eine grosse Anzahl der stickstofffreien Pflanzenbestandtheile aufweist.

Die Unterscheidungsmerkmale, welche sich nun in der Gruppe der Pectinverbindungen ergeben, bilden eine ganz ähnliche Reihe wie die der Cellulosegruppe, von welcher sie lediglich die löslichen oder unbeständigen Uebergangsformen darzustellen scheinen.

Diese Ansicht wird durch das Studium der Erscheinungen bestätigt, welche die Reactionen der Cellulosegruppe mit Alkalihydrat und Schwefelkohlenstoff begleiten, sowie durch die Erkennung der Eigenschaften der resultirenden Thiocarbonate in Lösung ²⁾. Bei dieser Behandlung werden nämlich die Umwandlungen der Pectinkörper vollkommen nachgeahmt sowohl in Betreff des Auflösungsprocesses, als auch der Rückverwandlung aus der löslichen in die unlösliche und gelatinöse Form.

Bei den Pectinverbindungen und den Pflanzenschleimen zeigen sich also keine speciellen Merkmale weder in der Constitution noch

¹⁾ Diese Berichte 28, 1558.

²⁾ Diese Berichte 26, 1090; J. Chem. Soc. 1895, 434.

in den physikalischen Eigenschaften, die man nicht auch in der Cellulosegruppe einschliesslich der Hemicellulosen und Oxycellulosen vorfindet. Wenn aber einerseits diese Substanzen das Recht verlieren, als besondere chemische oder constitutionelle Typen behandelt zu werden, so stellen sich nun andererseits die physiologischen Probleme ihrer genetischen Beziehungen und Functionen in der Pflanze in einem neuen Licht dar und es ergeben sich daraus deutliche Winke für fernere Untersuchungen.

519. **H. J. F. de Vries: β -Lactylphenylhydrazid, citronensaures und weinsaures Phenylhydrazin.**

(Eingeg. am 19. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

In der Kälte bildet sich aus Phenylhydrazin und gewöhnlicher Milchsäure Phenylhydrazinlactat¹⁾; beim Erhitzen entsteht aber ein brauner Syrup, welcher die Bülow'sche Reaction giebt und woraus sich nach einigen Tagen Krystalle abscheiden, welche sich als die β -Lactylverbindung erweisen.

Man stellt diese Verbindung am leichtesten dar, indem man Molekularmengen von Phenylhydrazin und Milchsäure im Schwefelsäurebad erhitzt, bis bei 125° die Masse anfängt stark zu schäumen. Nun steigert man die Temperatur auf 135° bis 140° und hält diese 1½ Stunde constant.

Den Syrup giesst man noch warm in ein Schälchen und trägt einige Krystalle der Lactylverbindung hinein. Am folgenden Morgen ist der Syrup in eine Krystallmasse verwandelt, welche man nun mit Aether mischt, absaugt und so lange mit Aether auswäscht, bis die Flüssigkeit farblos abläuft. Schliesslich krystallisirt man aus kochendem Wasser um und erhält so eine rein weisse Verbindung, welche bei 114.5° schmilzt.

Der Stickstoff wurde bestimmt durch Kochen mit Fehling'scher Lösung²⁾. Es wurden gefunden 15.3 pCt. Stickstoff; berechnet für Lactylphenylhydrazid, $C_6H_5HNNH.CO.CHOH.CH_3$, 15.6 pCt. Stickstoff.

Eigenschaften: Die Verbindung löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Chloroform, zeigt wie alle β -Phenylacetylverbindungen sehr schön die Bülow'sche Reaction und schlägt

¹⁾ Diese Berichte 27, 1521.

²⁾ Diese Berichte 27, 1521.

aus Silbernitratlösung nach einigen Minuten, aus Goldchloridlösung sogleich die Metalle nieder.

Fehling'sche Lösung wird in der Kälte nur langsam, beim Kochen sofort reducirt, Kupfersulfatlösung scheidet selbst beim Kochen nichts aus, färbt sich dabei aber dunkelgrün. An der Luft bleibt die Verbindung unverändert.

Citronensaures Phenylhydrazin.

Dieses Salz wird leicht erhalten, indem man ein Molekül krystallisirte Citronensäure in wenig heissem Alkohol löst und die doppelte Molekularmenge von Phenylhydrazin hinzufügt. Nach einiger Zeit entstehen in reichlicher Menge Krystalle, welche man erst mit wenig Alkohol und danach mit Aether auswäscht. Schliesslich bekommt man die Verbindung in harten Nadelchen durch Umkrystallisiren aus Wasser von 70° bis 80°. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 102°.

Der Stickstoff wurde wieder bestimmt durch Kochen mit Fehling'scher Lösung. Es wurden gefunden 13.0 und 13.1 pCt. Stickstoff; berechnet für citronsaures Phenylhydrazin, $(C_6H_5N_2H_3)_2 \cdot C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 13.1 pCt. Stickstoff. Das Salz bräunt sich an der Luft, löst sich ziemlich schwer in Wasser, schwer in Alkohol und sehr schwer in Aether. Die wässrige Lösung reducirt in der Kälte Gold- und Silberlösung, ebenso Kupfersulfat- und Fehling'sche Lösung.

Weinsaures Phenylhydrazin.

Auch diese Verbindung wird dargestellt durch Zusammenbringen von Weinsäure und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung.

Der Schmelzpunkt liegt unter 100°, konnte bisher aber nicht genau bestimmt werden; auch der Gehalt an Stickstoff ist noch nicht genau bekannt.

Das Salz bräunt sich an der Luft, hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $(C_6H_5N_2H_3)_2C_4H_6O_6 \cdot 3H_2O$ und verwandelt sich durch Uebergiessen mit Methylalkohol in eine Verbindung, die bei ungefähr 127° schmilzt. Später hoffe ich über diese und andere Phenylhydrazinverbindungen Näheres zu berichten.

Groningen, im October 1895.

520. Heinrich Wolff:

Ueber Verbindungen von Amidoguanidin mit Zuckerarten.

(Eingegangen am 19. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

[II. Mittheilung.]

In derselben Weise wie mit Dextrose¹⁾ verbinden sich auch Galactose und Milchzucker mit Amidoguanidin unter Wasseraustritt zu gut krystallisirenden Verbindungen.

Bei der Darstellung von Amidoguanidinverbindungen mit den Aldosen bieten sich zwei Wege; entweder man erhitzt die Componenten in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur oder man schmilzt dieselben direct zusammen. Letzteres führt bequemer zum Ziele, wenn der Schmelzpunkt der neuen Verbindung erheblich über dem des betreffenden Zuckers liegt, ersteres, wenn das Gegentheil der Fall ist.

Galactoseamidoguanidinchlorid.

Die Darstellungsweise ist dieselbe wie bei der Dextroseverbindung. Molekulare Mengen der Componenten werden in concentrirter wässrig-alkoholischer Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und dann zur Krystallisation hingestellt. Die erhaltenen Krystalle saugt man ab, wäscht mit verdünntem Alkohol aus und reinigt dieselben durch häufiges Umkrystallisiren. Die Abscheidung der Krystalle erfolgt schneller wie bei der Dextroseverbindung und die Substanz ist etwas schwerer löslich in Alkohol. Schön ausgebildete rhombische Krystalle, die bei 125° im Vacuum $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser verlieren. Der Körper schmilzt unter Entwicklung kleiner Bläschen zu einem Glase, welches nur ganz schwach gefärbt sein darf.

Diese, sowie die folgenden Wasserbestimmungen wurden in einer starkwandigen Glasflasche ausgeführt. Der Stöpsel derselben war dreifach durchbohrt und trug an einem Glasstab befestigt das Trockengläschen, ein Thermometer und das Rohr zur Pumpe. Auf dem Boden stand ein kleines Gefäß mit Phosphorsäureanhydrid. Das Ganze wurde bis über den Hals in ein klares Paraffinbad getaucht, welches wieder ein Thermometer hatte. Es gelingt bald die Flamme so zu reguliren, dass innen und aussen fast gleiche Temperatur ist, alsdann führt man die Substanz ein und evacuirt. Bei Abwendung von ca. 2 g Substanz ist die Operation in etwa $\frac{3}{4}$ Stunde beendet. Es entweicht nur Wasser und kein Ammoniak, was durch besondere Versuche constatirt wurde.

Der neue Körper dreht schwach rechts. Pulverisirt man denselben möglichst staubförmig und kocht ihn mit viel absol. Alkohol am Rückflusskühler, so geht er allmählich in Lösung. Diese Lösung

¹⁾ Diese Berichte 27, 971.

ist linksdrehend. Dampft man dieselbe ein und nimmt mit Wasser auf, so erhält man wieder rechtsdrehende Krystalle, die denselben Chlorgehalt haben wie die ursprünglichen. Ebenso sind die wie oben angegeben getrockneten Krystalle nach der Aufnahme in Wasser rechtsdrehend. Die aus der heissen absolut alkoholischen Lösung beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle halten hartnäckig Alkohol zurück, ziehen energisch Wasser an der Luft an und ergaben daher bei der Analyse zu wenig Chlor; 11.11 pCt. statt (ber.) 13.03 pCt.

Analyse: Ber. für $C_7H_{16}N_4O_5 \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$.

Procente: N 19.89, Cl 12.61, Wasser 3.19.
Gef. » » 19.90, [Mittel von 7 Analysen] » 12.47, » 3.26, 3.60.

Galactoseamidoguanidinsulfat.

Da diese Substanz schwer löslich in Alkohol ist, so erhitzt man die wässrig alkoholische Lösung der Componenten auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und setzt soviel Alkohol hinzu, dass eine leichte Trübung entsteht. Der Körper fällt ölig aus und erstarrt erst nach längerer Zeit zu schönen, rhombischen Krystallen, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether sind. Drehung: schwach rechts.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{16}N_4O_5)_2H_2SO_4 + 3H_2O$.

Procente: SO_3 12.32, Wasser 8.65.
Gef. » » 12.79, » 8.50.

Milchzuckeramidoguanidinsulfat.

Diese Verbindung des Milchzuckers krystallisirt mit 7 Molekülen Wasser. Die Darstellung ist dieselbe wie die des Galactoseamidoguanidinsulfates, nur erfolgt die Abscheidung der Substanz meist sogleich in Krystallform, oder das abgeschiedene Oel erstarrt sogleich beim Erkalten.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{22}O_{10})_2 \cdot (CN_4H_4)_2 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$.

Procente: C 30.59, H 6.67, N 10.98, SO_3 7.84,
Gef. » » 30.84, » 6.75, » 11.10, » 7.88, 7.81,
Procente: Wasser 12.35.

Gef. » » 12.39, 12.21, 12.47, 12.26.

Ferner: SO_3 berechnet für die wasserfreie Substanz.

Procente: SO_3 8.95.

Gef. » » 9.20, 9.06.

Lässt man 2 Mol. Amidoguanidinsulfat auf 1 Mol. Milchzucker einwirken, so erhält man schliesslich nach häufigem Umkrystallisiren dieselben Krystalle wie oben. Die Substanz ist rechtsdrehend; das Wasser wurde bei 135° im Vacuum bestimmt.

Milchzuckeramidoguanidinnitrat.

$C_{12}H_{22}O_{10} \cdot CN_4H_4 \cdot HNO_3$. Diese Verbindung entsteht durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen der Componenten zweck-

mässig in einem Oel- oder Paraffinbade. Man kann die Temperatur bis 150° steigern ohne Zersetzung befürchten zu müssen. In kurzer Zeit beginnen sich Nadelchen aus der Schmelze abzuscheiden und bald ist das Ganze erstarrt. Man krystallisirt aus Alkohol um Mikroskopische Nadeln, die bei ca. 200° unter Bräunung und Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist gleichfalls rechtsdrehend.

Da die Elementaranalyse des Dextroeamidoguanidinnitrates keine brauchbaren Zahlen geliefert hatte, habe ich auch hier davon abgesehen.

Die zahlreichen Acetylungsversuche mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid an den beschriebenen Verbindungen lieferten nur teigige, gelb bis braun gefärbte Massen von niedrigem Schmelzpunkt, die nicht zum Krystallisiren zu bringen waren. Auch wurde die Salpetersäure durch den Zucker bei der Reaction bereits merklich reducirt, was an dem Auftreten salpetrigsaurer Dämpfe zu beobachten war.

Die aus der Lösung der Sulfate mittels Barythydrat freigmachten Basen, welche stark alkalisch reagiren, färbten sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator gelb und trockneten zu amorphen Massen ein.

Schliesslich will ich noch eine falsche Zahl an der Eingangs erwähnten Stelle berichtigen: das spezifische Drehungsvermögen des Dextroeamidoguanidinchlorids beträgt $[\alpha]_D = -15.8$ und nicht wie irrtümlich angegeben -8.94 , was übrigens auch schon aus der für die 10 proc. Lösung angegebenen Drehung annähernd hervorging.

Berlin, Laboratorium des Vereins für Rübenzuckerindustrie.

521. Hugo Michaelis: Eine Modification des Liebig'schen Kühlapparates.

(Eingegangen am 30. October.)

Unter diesem Titel hat J. J. L. van Rijn im vorigen Hefte (No. 15) dieser Berichte, S. 2388 eine Einrichtung an einem Liebig'schen Kühler beschrieben, welche es ermöglicht, durch einfache Drehung des Apparates einen Rückflusskühler in einen solchen zum Abdestilliren zu verwandeln. — Ich kann die Zweckmässigkeit dieser kleinen Vorrichtung aus eigener Erfahrung bestätigen, da ich mich ihrer bereits seit etwa 10 Jahren gelegentlich bediene. Der Apparat von van Rijn ist demnach nicht neu; derselbe ist von mir im Jahre 1886 in der »Chemiker-Zeitung«, Jahrg. X, S. 1556 mit Abbildung unter dem Titel »Anordnung, um nach dem Arbeiten am Rückflusskühler das Destillat abzudestilliren« publicirt worden.

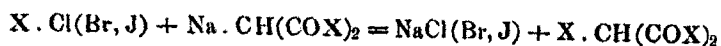
522. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. I. Alkylierung des Malon- und Acetessigsäureesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 21. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Die Nothwendigkeit, die von mir entwickelte »dynamische Hypothese« in systematischer Weise experimentell zu begründen, veranlasste mich zu Studien über den quantitativen Verlauf gewisser »Verkettungsreactionen«¹⁾.

Im Folgenden sollen die Erfahrungen, welche bei der Alkylierung des Malonsäureesters und Acetessigsäureesters gemacht wurden, kurz beschrieben werden.

Ueber die Geschwindigkeit dieser Reactionen hat sich zuerst auf Grund von Zeitmessungen J. Wislicenus²⁾ ausgesprochen. Seinen Ausführungen liegt derselbe Gedanke zu Grunde, wie den ausgedehnten Untersuchungen von M. Conrad und C. Brückner³⁾, dass nämlich der Endpunkt des Processes:

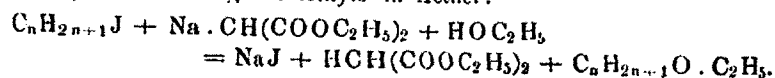


mit dem Verschwinden der alkalischen Reaction des Ingredienzgemisches zusammenhänge. Neben dem in obiger Gleichung veranschaulichten normalen Verkettungsvorgang finden jedoch stets Nebenreactionen statt, die gleichfalls zum Eintritt neutraler Reaction des Gemisches führen. Ich erblicke daher in diesem Moment wohl die Ueberführung des Systems in einen gewissen neuen Gleichgewichtszustand, halte es aber nicht für möglich, aus den Zeitunterschieden, die sich für die verschiedenen Alkyle ergeben, einen Rückschluss auf die Leichtigkeit, mit der diese Reste im Sinne obiger Gleichung reagiren, zu machen. Ausser dem normalen Verkettungsvorgang finden noch folgende Reactionen statt:

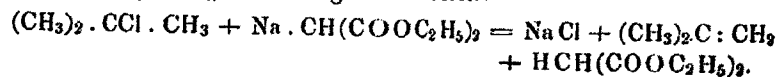
a) Verseifung des Ausgangsesters.

b) Verseifung des Endproductes.

c) Ueberführung des Alkyls in Aether:



d) Abspaltung von Halogenwasserstoff:

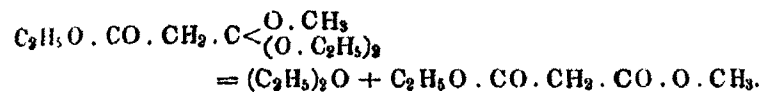
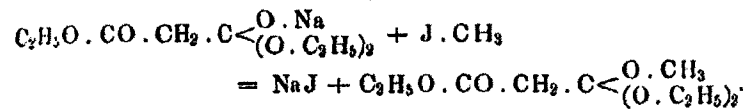


e) Auswechslung von Alkylresten am Carboxyl im Sinne der Gleichungen:

¹⁾ Diese Berichte 27, 1491.

²⁾ Ann. d. Chem. 212, 239.

³⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 7, 291.



Wie viel vom normalen Verkettungsproduct in jedem einzelnen Fall entstanden war, liess sich mit genügender Genauigkeit ermitteln. Zu diesem Behufe wurde die neutrale Reaktionsmasse zunächst mit eingesenktem Thermometer bis 100° erhitzt, der Rückstand mit Wasser von den Natriumsalzen befreit und das hinterbliebene Oel nach dem Trocknen einer quantitativen fractionirten Destillation unterworfen, wobei die einzelnen Antheile in Intervallen von 5 zu 5° aufgefangen wurden. Die Versuche wurden, wo nicht anders angegeben, in 10procentiger alkoholischer Lösung durchgeführt. Ausser den in kleinem Maassstab ausgeführten Vergleichsversuchen wurden auch grössere Portionen verarbeitet. Die dabei gewonnenen, in praktischer Beziehung interessanten Resultate füge ich gleichfalls bei.

Für die Besprechung der theoretischen Ergebnisse erschien es nothwendig, eine Bezifferung der Kettenglieder anzugeben, da hierdurch die Verkettungsschwierigkeiten deutlich aus den Skeletten der Systeme ersichtlich sind.

1
C
+

1. Methylmalonsäurediäthylester, C.C.O.CO.C.CO.O.C.C.
6 5 4 3 2 3 4 5 6

Angewendet		Erhalten		Angewendet		Erhalten	
Na	4.6 g	100—180°:	1.6	Na	39 g	Rohöl:	259 g
Mol. E	32.0 »	180—185°:	0.3	Mol. E	270 »	194—200°:	213 g
CH ₃ J vom	34.0 »	185—190°:	0.6	CH ₃ J	304 »	Sdp. 197°	
Sdp. 43°		190—195°:	19.7				
bis 46°		195—200°:	4.7				

Die Ausbeute betrug je nach der in Arbeit genommenen Menge 70—80 pCt. der theoretisch berechneten. Vor- und Nachlauf waren unbedeutend; die Differenz rührt mithin hauptsächlich von der theilweise eingetretenen Verseifung her.

1
C
+

2. Methylmalonsäuredimethylester, C.O.CO.C.CO.O.C.
5 4 3 2 3 4 5

Da die Ingredienzen lebhaft reagirten, wurde der Zufluss des Jodürs so geregelt, dass die Masse stets im Sieden blieb.

Ausbeute in 10 procentiger methylalkoholischer Lösung:

- a) aus 23.0 g Na, 132 g Ester, 150 g Jodür: 120 g Rohöl } 165 g von 174—176°
 b) » 11.5 » : 66 » » 80 » » 58 » » } bei 744 mm.

Der Ester, mithin mit 75 pCt. Ausbeute erhalten, stellt ein farbloses, leicht bewegliches Oel dar.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}O_4$.

Procente: C 49.32, H 6.85.

Gef. » » 48.80, » 6.66.

3. Methylacetessigsäureäthylester, $C_4CO.C_2CO.O.C_2C$

Aus 11.5 g Na, 65 g Ester, 85 g Jodür:

100—170°: 4.9 g	180—185°: 33.4 g
170—175°: 3.1 »	185—186°: 1.8 »
175—180°: 20.8 »	

Hier tritt für die Berechnung der procentischen Ausbeute insofern eine Schwierigkeit ein, als zwei grössere Fractionen aufeinanderfolgen. Rechnet man diese zusammen, so ergeben sich 76 pCt.

Die Firma C. A. F. Kahlbaum, von welcher ich den zu später zu beschreibenden Umsetzungen verwendeten Methylacetessigester bezog, theilte mir auf meine Anfrage in dankenswerther Weise mit, dass die Ausbeute an diesem Ester im Mittel der letzten Jahre bei Verwendung von 1 kg Natrium 77 pCt. beträgt, wenn man Jodür, dagegen nur 46.4 pCt., wenn man Methylbromür anwendet. Neben dem Methylacetessigsäureäthylester entsteht eine merkliche Menge Methylacetessigsäuremethylester und zwar anscheinend etwas mehr beim Jodür als beim Bromür.

Darauf dürfte auch die Zersplitterung in die oben angeführten Fractionen zurückzuführen sein.

4. Aethylmalonsäurediäthylester, $C_7C_2O.CO.C_4CO.O.C_2C$

Aus 4.6 g Na, 32 g Ester, 37.5 g Jodür (Sdp. 71.5°):

100—195°: 1.6 g	205—210°: 23.9 g
195—200°: 0.7 »	210—215°: 4.4 »
200—205°: 3.6 »	

Aus 39 g Na, 270 g Ester, 225 g Bromür (Sdp. 35—45°): 256 g zw. 205—215°.

Die Ausbeuten betragen demnach 73—80 pCt. Zwischen der Verwendung von Jodür und Bromür ist kein wesentlicher Unterschied wahrnehmbar. Dass beim Bromür relativ mehr erhalten wurde, liegt in der Aufarbeitungsart: die grössere Portion liess ein öfteres Refractioniren der Nebenfractionen zu.

5. Aethylacetessigsäureäthylester, $\overset{2}{\text{C}} \cdot \overset{1}{\text{C}} \cdot \overset{+}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}$
_{5 4 3 4 5 6 7}

Aus 11.5 g Na, 65 g Ester, 65 g Bromür: 66.5 g Rohöl.

100—110°: 3.2 g	160—170°: 0.5 g
110—120°: 1.2 »	170—180°: 1.0 »
120—130°: 0.5 »	180—185°: 0.8 »
130—140°: 0.7 »	185—190°: 4.4 »
140—150°: 0.3 »	190—195°: 41.5 »
150—160°: 0.4 »	195—200°: 6.2 »

Die Fractionen 190—200° entsprechen einer Ausbeute von 60 pCt. Die Firma C. A. F. Kahlbaum erzielt bei Verwendung des Bromürs eine Durchschnittsausbeute von 58 pCt.

Mein Kollege, Hr. Prof. Dr. Walden erhielt:

aus 11.5 g Na, 65 g Ester, 80 g Jodür 67 g zw. 190 und 192°, also 85 pCt.

6. Propylmalonsäurediäthylester, $\overset{3}{\text{C}} \cdot \overset{2}{\text{C}} \cdot \overset{1}{\text{C}} \cdot \overset{+}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}$
_{8 7 6 5 4 5 6 7 8}

Aus 4.6 g Na, 32 g Ester, 41 g Jodür (Sdp. 100.5—101°).

100—200°: 4.0 g	215—220°: 6.8 g
200—205°: 0.4 »	220—225°: 17.7 »
205—210°: 0.7 »	225—230°: 5.4 »
210—215°: 2.1 »	

Aus 59.1 g Na, 385 g Ester, 315 g Bromür (Sdp. 75.5°): 390 g zw. 219—230° (Sdp. 223°).

Die Ausbeuten entsprechen mithin 61—75 pCt. und die Verwendung des Bromürs erscheint vortheilhaft.

7. Propylacetessigsäureäthylester, $\overset{3}{\text{C}} \cdot \overset{2}{\text{C}} \cdot \overset{1}{\text{C}} \cdot \overset{+}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}$
_{6 5 4 5 6 7 8}

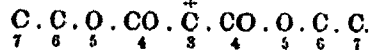
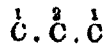
Hr. Prof. Dr. Walden erhielt aus

15.4 g Na, 95 g Ester und 120 g Jodür: 98 g zw. 203—210° = 78 pCt.

Die Firma C. A. F. Kahlbaum erhält aus 1 kg Na bei Verwendung des Bromürs 72.4 pCt. im Durchschnitt. Die Rectification der Nebenproducte, welche ich bei Verwendung des Bromürs erhielt, lieferte aus 73.7 g Rohöl:

100—150°: 3.8 g	205—210°: 39.8 g
150—200°: 1.7 »	210—215°: 6.5 »
200—205°: 7.4 »	215—225°: 4.1 »

8. Isopropylmalonsäurediäthylester,



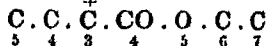
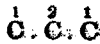
Aus 4.6 g Na, 32 g Ester, 42 g Jodür (Sdp. 83.5–89°).

100–200°: 2.7 g	210–215°: 21.9 g
200–205°: 0.6 »	215–220°: 9.5 »
205–210°: 0.7 »	

Aus 43.5 g Na, 300 g Ester, 236 g Bromür (Sdp. 60–63°): 296 g zw. 210–220°.

Der Process verläuft demnach glatt, die Ausbeuten entsprechen 85 bzw. 77 pCt.

9. Isopropylacetessigsäureäthylester,



a) aus 11.5 g Na, 65 g Ester, 80 g Bromür (nach dreitägigem Kochen nicht neutral):

–170°: 8.0 g	200–205°: 9.0 g	
170–190°: 7.0 »	205–210°: 2.0 »	b = 762 mm
190–200°: 9.5 »	Rest: 1.0 »	

b) aus 6.9 g Na, 29 g Ester, 40 g Bromür (nach 200stündigem Kochen nicht neutral):

100–120°: 0.5 g	150–160°: 0.9 g	
120–130°: 1.4 »	160–170°: 0.2 »	b = 765 mm
130–140°: 4.7 »	170–180°: 0.6 »	
140–150°: 2.6 »		

Es war mithin in hohem Grade Verseifung eingetreten. Die Hauptfraction (130–140°) dürfte dem Isopropylessigäther: $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ entsprechen, worauf auch der Geruch deutet.

c) 11.5 g Na, 65 g Ester in Toluollösung reagierten mit dem Bromür nach 30 stündigem Erhitzen im Autoclaven auf 5 Atmosphären zwar neutral, die Rectification des Oeles ergab aber keinen Isopropylacetessigester.

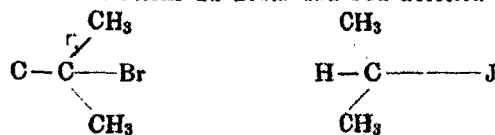
d) aus 13 g Na, 75 g Ester, 97 g Jodür, 130 g Alkohol (neutral nach 16 Stunden).

100–110°: 2.0 g	160–170°: 0.5 g	
110–120°: 2.0 »	170–180°: 0.3 »	Sdp. 201.5° bei 758 mm
120–130°: 1.0 »	180–190°: 1.5 »	
130–140°: 0.5 »	190–200°: 19.5 »	
140–150°: – »	200–210°: 49.5 »	
150–160°: 0.5 »		

Hier liegt also der erste grosse Unterschied vor: Isopropylbromür eignet sich zur Erzeugung des Systems No. 8, aber nicht

mehr zu der des Systems No. 9, mittels Isopropyljodür können beide in reichlicher Menge dargestellt werden. Diese Erscheinung steht im Einklang mit den Consequenzen meiner »dynamischen Hypothese«. Nach derselben sind als »collidirende Stellen« bei Kohlenstoffketten jene zu bezeichnen, welche bei Modellen, die mit Zugrundelegung des Tetraëderwinkels ($109^{\circ} 28'$) construiert sind, die grösste räumliche Nähe aufweisen, sobald man den Versuch macht, die sämtlichen Kohlenstoffatome der Modellkette so zu drehen, dass sie in eine Ebene zu liegen kommen, ohne dass die Verbindungsdrähte der Modelle eine Zickzacklinie darstellen. Nehmen wir, was aber vorläufig ganz willkürlich ist, in der Kette gleiche Abstände aller Kohlenstoffkettenglieder von ihren Structurnachbarn an, so ergibt sich in erster Linie für die Positionen 1—5 und 1—6 die grösste räumliche Nähe und hieraus entstehen Collisionen der an diese Atome gebundenen anderweltigen Molekularbestandtheile. Aendern wir die Abstände, so werden solche »kritische Stellen« bei anderen Positionen auftreten, z. B. bei 1—4. Die obigen Systeme No. 8 und No. 9 zeigen den Unterschied, dass bei No. 8 die Position 1—5 zweimal von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen besetzt ist, bei No. 9 dagegen einerseits Kohlenstoff und Sauerstoff, andererseits Kohlenstoff und Kohlenstoff sich an den kritischen Stellen befinden. Die letztere Configuration ist die weniger begünstigte, da gleichartige Atome sich in räumlicher Nähe in Bezug auf ihre Schwingungsbahnen mehr stören müssen, da ferner im letzteren Fall einmal auf Stelle 5 Methyl steht, welches offenbar weniger leicht als das in System No. 8 an Stelle 5 stehende Sauerstoffatom zum Ausweichen geeignet erscheint. Es wird daher das System No. 9 nur unter besonders günstigen Versuchsbedingungen zu Stande kommen. Diese Voraussicht findet ihre Bestätigung in dem differenten Verhalten des Isopropylbromürs gegenüber dem des Isopropyljodürs.

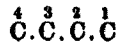
In analoger Weise, wie ich dies früher¹⁾ für das Chloralhydrat im Gegensatz zum hypothetischen Acetaldehydhydrat dargelegt habe, sind zwischen Isopropylbromür und Isopropyljodür räumliche Unterschiede vorhanden, die sich aus dem Verwandtschaftsverhältniss des Wasserstoffs zu Brom und Jod ableiten lassen:



Diese Formeln, die natürlich nur ein ungenügendes Bild von den Modellverhältnissen geben, zeigen, wie ich mir die Position der Halogenatome denke:

¹⁾ Diese Berichte 23, 3414.

Brom näher, Jod entfernter von den sämtlichen Wasserstoffatomen des Isopropylrestes. Nach diesen Bauverhältnissen erscheint daher das Jodür besser geeignet, sich dem Natrium des Natriumacetessigesters zu nähern, als das Bromür. Im letzteren Falle scheidet die Annäherung bis zu jener Grenze, bei welcher die chemische Umsetzung ausgelöst wird, daran, dass das Isopropylbromür zugleich mit dem Brom die beiden Methylene so der Natriumverbindung nähert, dass die Collision der an 1 und 5 befindlichen C-Atome (Skelett No. 9) eine zurückstossende Wirkung äussert.



10. Butylmalonsäurediäthylester, $\text{C}_9\text{C}_8\text{O}_7\text{CO}_6\text{C}_5\text{CO}_6\text{O}_7\text{C}_8\text{C}_9$

Aus 4.6 g Na, 32 g Ester und 44 g Jodür (Sdp. 128—131°) wurden erhalten:

100—200°: 12.6 g	225—230°: 4.7 g	
200—205°: 0.2 »	230—235°: 9.5 »	Sdp. 236—237° bei 772 mm
205—210°: 0.5 »	235—240°: 10.0 »	
210—215°: 0.5 »	240—245°: 5.2 »	
215—220°: 1.7 »	245—250°: 2.2 »	
220—225°: 2.9 »		

Der Ester ist ein farbloses, leicht bewegliches Oel.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$.

Procente: C 61.11, H 9.26.

Gef. » » 61.35, » 9.26.

Das Butyljodür gab von allen normalen Jodüren die relativ schlechteste Ausbeute, sowie die meisten Nebenfraktionen. Es steht dies im Einklang damit, dass im Skelett No. 10 die »kritischen Stellen« 1—5 und 1—6 alle von Kohlenstoffatomen besetzt sind.



11. Isobutylmalonsäurediäthylester, $\text{C}_8\text{C}_7\text{O}_6\text{CO}_5\text{C}_4\text{CO}_5\text{O}_6\text{C}_7\text{C}_8$

a) aus 46 g Na, 32 g Ester, 44 g Jodür (Sdp. 118.5—119°):

b) aus 11.5 g Na, 85 g Ester, 95 g Jodür.

a		b		a		b	
100—210°: 6.9 g	12.3 g	225—230°: 7.0 g	20.5 g				
210—215°: 1.5 »	11.5 »	230—235°: 8.5 g	17.3 »				
215—220°: 4.1 »	17.5 »	235—240°: 4.0 »	6.6 »				
220—225°: 7.0 »	22.1 »						

c) aus 66.5 g Na, 355 g Ester, 400 g Bromür (Sdp. 92°).

II. Destillation:

100—219°: 50 g
219—222°: 30 »
222—227°: 95 »
227—233°: 189 »
233—260°: 24 »

III. Destillation:

—222°: 73 g
222—232°: 189 »
232—260°: 110 »

Die Zersplitterung in Nebenfraktionen ist bedeutend, ausserdem differiren die Analysen der reinsten Fraction im Kohlenstoffgehalt um 1 pCt. mit dem berechneten Werth:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{20}O_4$.

Procente: C 61.11, H 9.26.

Gef. » C 60.01, 60.01, 59.89, H 9.23, 9.25, 9.12¹⁾.



12. Isobutylacetessigsäureäthylester, $C_6C_5C_4C_5CO_6O_7C_8$.

Von 4.6 g Na, 26 g Ester, 35 g Bromür, die nach viertägigem Kochen noch nicht neutral reagierten, hatten sich der Titration zu Folge 1.3933 g Na nicht umgesetzt. Hiernach wären 71 pCt. Ester zu erwarten, es wurden aber nur ca. 6 pCt. gefunden, wie folgende Tabelle der Nebenproducte zeigt, die in analoger Weise von 11.5 g Na, 65 g Ester und 70 g Bromür stammen:

100—110°: 6 g	200—210°: 2.1 g
110—150°: 1 »	210—220°: 2.8 »
150—170°: 17 »	220—230°: 3.0 »
170—190°: 2.7 »	230—240°: 1.0 »
190—200°: 2.2 »	240—250°: 1.6 »

Auch die Wiederholung des Versuches in Toluollösung (statt in alkoholischer) ergab kein besseres Resultat, obwohl die Masse neutral reagierte, nachdem sie 18 Stunden auf 3.5 Atmosphären erhitzt war.

Glatter reagiert auch hier Isobutyljodür:

Hr. Prof. Dr. Walden erhielt aus 15.4 g Na, 95 g Ester, 130 g Jodür 90 g zwischen 210—218° entsprechend 66 pCt. der Theorie.

Aber auch hier treten Nebenproducte in nennenswerther Menge auf, wie folgende Rectification einer grösseren Menge Rohester zeigt:

200—205°: 10.5 g	220—225°: 14.5 g
205—210°: 29.0 »	225—235°: 13.0 »
210—215°: 62.5 »	235—240°: 3.5 »
215—220°: 92.0 »	

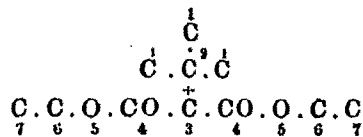
Von allen untersuchten Alkylen mit zweifacher Verzweigung der Kette sind die Isobutyl-derivate die ungünstigsten: Die Ausbeuten am normalen Verkettungsproduct sind selbst bei der Verwendung des Jodürs sowohl beim Malon- als beim Acetessigester die schlechtesten. Bei letzterem Ester kann von der Bildung des Isobutyl-substituenten bei Verwendung des Bromürs überhaupt kaum noch gesprochen werden.

Vergleicht man die Skelette No. 11 und 12 mit denen der Isopropyl-derivate No. 8 und 9, so ist die den Reaktionsverlauf entschei-

¹⁾ M. Guthzeit, Ann. d. Chem. 209, 236.

dende vermehrte Besetzung der »kritischen Stellen« deutlich ersichtlich. Noch deutlicher tritt der Einfluss der Stellungen 1 — 5 bzw. 1—6 hervor, wenn drei Alkylgruppen in »Portion 1« sich befinden, wie die folgenden Versuche zeigen.

13. Pseudobutylmalonsäurediäthylester,



11.5 g Na, 150 g Aethylalkohol, 80 g Ester, 50 g Pseudobutylchlorid reagierten nach 16 stündigem Erhitzen im Autoclaven (Druck 2.5 Atmosphären) im Wasserbade neutral. Aus dem Autoclaven konnten ca. 160 ccm Gas abgelassen werden. Dasselbe enthielt neben Kohlensäure hauptsächlich Butylen. Der Niederschlag in der Reaktionsmasse, mit 40 ccm Alkohol abfiltrirt, wog 36 g (für NaCl berechnet 29.3 g). Es waren also in Folge von Verseifung Natronsalze entstanden. Im alkoholischen Filtrat wurden nach der Rectification Pseudobutyläthyläther und regenerirter Malonester, letzterer nach der Methode von Bischoff und Siebert¹⁾ nachgewiesen. Als höchst siedende Antheile wurden 4.5 g zw. 200 — 205° und 2.5° zw. 205 — 210° isolirt. Der gesuchte Ester sollte gegen 220° sieden. Er war also nicht entstanden.

Um die Mitwirkung des Alkohols auszuschliessen, wurden 11.5 g Na, 80 g Ester, 200 g Toluol zur Lösung gebracht und mit 50 g Pseudobutylchlorid 20 Stunden unter Verschluss im Wasserbade gekocht. Da nach dieser Zeit noch alkalische Reaction vorhanden war, wurde im Paraffinbad auf 160° erwärmt. Der Druck zeigte 3 Atmosphären, nach 8 Stunden war neutrale Reaction erreicht. Auch hier war Verseifung eingetreten: 50 g Salz (ber. für NaCl 29.3 g). Bei der Rectification ging Alles bis 210° über. Auch hier war keine Substitution eingetreten.

Als der Versuch mit den gleichen Mengen unter 5 Atmosphären Druck wiederholt wurde, resultirten etwa 100 ccm Gas, welches Kohlensäure enthielt und nur schwach brannte.

Aus dem Oel liess sich nach sorgfältiger dreimaliger Rectification an hochsiedenden Producten Folgendes gewinnen:

200—205°: 2.5 g	225—230°: — g
205—210°: 3.0 »	230—235°: — »
210—215°: — »	235—240°: 0.5 »
215—220°: 1.0 »	240—245°: 0.5 »
220—225°: 1.0 »	245—250°: 0.5 »

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 95.

Die Analysen der beiden Fractionen 215 — 225° deuten darauf hin, dass in geringem Maasse Verkettung eingetreten war.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{20}O_4$.

Procente: C 61.11, H 9.26.

Gef. » » 59.16, 58.78, » 8.48, 8.47.

Ber. für $C_7H_{12}O_4$ » 52.50, » 7.25.

Pseudobutyljodid, nach Butlerow's ¹⁾ Angaben bereitet, erwies sich nach dem Waschen mit Alkalicarbonat- und -thiosulfatlösung als rein, so dass im Hinblick auf Butlerow's Erfahrungen von der Destillation abgesehen wurde.

Analyse: Ber. für C_4H_9J .

Procente: J 69.02.

Gef. » » 69.55.

4.6 g Na, 46 g Aethylalkohol, 32 g Ester und 44 g Jodid reagierten unter heftiger Butylenentwicklung nach 5 Minuten neutral.

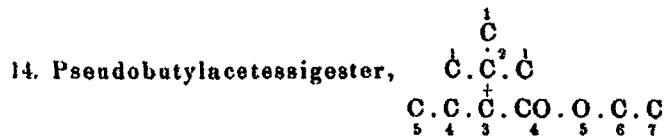
Rectification: 100—200°: 20.0 g. Auch hier war demnach keine Ver-

» 200—205°: 1.5 » kettung eingetreten.

Rückstand: 1.5 »

Ebenso negativ war das Resultat, als 52 g Malonsäuredimethylester mit 9.2 g Na, 92 g Methylalkohol, 50 g Pseudobutylchlorid in Reaction gebracht wurden. Nach 4-tägigem Kochen am Kühler trat zwar neutrale Reaction ein, es entwich jedoch Butylen und die Rectification ergab:

100—180°: 4.5 g; 180—190°: 26.0 g; Rückstand 1.5 g.



11.5 g Na, 120 g Alkohol, 65 g Ester, 50 g Chlorür reagierten nach 2-stündigem Erhitzen im Wasserbad (Temp. der Masse 80°, Druck im Autoclaven 2.5 Atm.) nicht neutral. Nach 10-stündigem Erhitzen war der Druck auf 4 Atm. gestiegen. Es resultirten nach dem Erkalten etwa 875 ccm Gas (zur Hälfte aus Kohlensäure und Butylen bestehend), 41.5 g Salze (ber. für NaCl 29.3 g).

Der gesuchte Ester war nicht entstanden, wie folgende Tabelle der II. Rectification der über 100° siedenden Antheile zeigt:

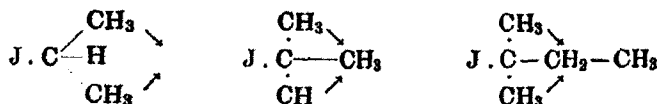
—150°: 1.5 g	175—180°: 8.0 g	} Acetessigester.
150—160°: — »	180—185°: 8.0 »	
160—165°: 1.0 »	185—190°: 3.5 »	
165—170°: 0.5 »	190—195°: 2.0 »	
170—175°: 1.0 »	195—200°: 1.5 »	
	200—205°: 0.5 »	

¹⁾ loc. cit. 144, 5, 22.

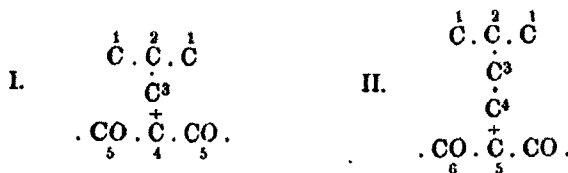
11.5 g Na, 200 g Toluol, 65 g Ester, 50 g Chlorür wurden 10 Stunden im Autoclaven auf 60° erhitzt. Die Reaction war noch alkalisch. Nun wurde 6 Stunden auf 85° erhitzt. Die Umsetzung war vollendet. Die 800 ccm Gas bestanden auch hier aus Kohlensäure und Butylen zu gleichen Theilen. Salze waren 60 g (ber. für NaCl 29.3 g) aufgetreten. Die Rectification ergab ein ähnliches Bild wie zuvor: 3 g zwischen 170 und 250°. Also war auch hier keine Verkettung eingetreten.

Beim Pseudobutyl ist mithin nicht einmal die Jodverbindung im Stande, die normale Verkettung zu bewirken, beim tertiären Amyl gelingt die Verkettung nur in sehr geringem Maasse noch in Bezug auf den Malonester (s. Kap. 17.)

Die Collisionen sind hier die gleichen wie bei den Isopropyl-derivaten, aber um eine vermehrt, und diese letztere gestattet kein Ausweichen mehr im Sinne der Pfeile:

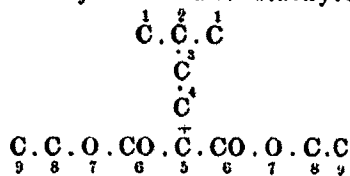


Aus der Bezifferung der den Formeln beigegebenen Skelette ist jedesmal deutlich zu ersehen, wie oft die kritischen Positionen 1—5 und 1—6 durch Kohlenstoffatome besetzt sind, sodass ich eine theoretische Beleuchtung der einzelnen Fälle nicht mehr für nöthig halte. Nur der Vergleich von Isobutyl mit Isoamyl sei hier wenigstens angedeutet: Isoamyl muss sich besser zur Verkettung eignen, als das gleichfalls primäre und ebenfalls mit 2 Methylen ausgestattete Isobutyl:



Im Isobutyl (I) ist 1 und 5 mit vier, im Isoamyl 1 und 5 nur mit drei Kohlenstoffatomen besetzt. Der Befund stimmt mit dieser Voraussicht überein: Beim Malonester ist es für Isoamyl gleichgiltig, ob das Bromid oder Jodid verwendet wird, beim Acetessigester ist der Unterschied zwischen Bromid und Jodid weniger in der Ausbeute, als in der Zeitdauer und in den relativ reichlicheren Nebenfractionen (Bromid) zu Tage getreten, welche unten angeführt sind.

15. Isoamylmalonsäurediäthylester



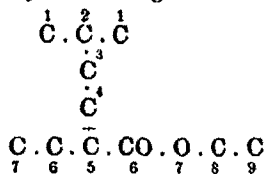
Aus 4.6 g Na, 32 g Ester, 48 g Jodür (Sdp. 144.5–145°):

100–220°: 12.5 g	240–245°: 11.4 g
220–225°: 0.9 »	245–250°: 9.8 »
225–230°: 1.2 »	250–255°: 5.4 »
230–235°: 2.5 »	255–260°: 1.5 »
235–240°: 3.9 »	

76.5 g Na, 530 g Ester, 525 g Bromür (Sdp. 122°):

100–200°: 48 g	240–245°: 133 g
200–235°: 73 »	245–250°: 261 »
235–240°: 50 »	250–290°: 69 »

16. Isoamylacetessigsäureäthylester,



Aus 11.5 g Na, 65 g Ester, 116 g Jodür gewann Hr. Prof. Dr. Walden 75 g zwischen 233–235° entsprechend 75 pCt. Vor- und Nachlauf von 200–240° betrug 12 g.

4.6 g Na, 26 g Ester, 42 g Bromür reagierten nach viertägigem Kochen noch alkalisch. Die Titration ergab, dass 87 pCt. in Reaction getreten waren.

34 g Na, 196 g Ester, 250 g Bromür wurden 9 Stunden im Autoclaven auf 0.5–1 Atmosphäre erhitzt. Die Masse reagierte alkalisch. Die Aufarbeitung ergab 130 g Ester zwischen 220–235°.

23 g Na, 130 g Ester, 170 g Bromür wurden 6 Stunden auf 2.5–3.5 Atmosphären erhitzt. Die Reaction war neutral. Bei der Rectification wurde in den unterhalb 100° siedenden Antheilen viel Essigsäureäthylester constatirt. Die höher siedenden Antheile zersplitterten sich stark, wie die folgende Tabelle zeigt. Der gesuchte Ester siedet zwischen 234–235° (b = 767 mm)¹⁾.

Analyse: Ber. für C₁₁H₂₀O₃.

Procente: C 66.00, J 10.00.

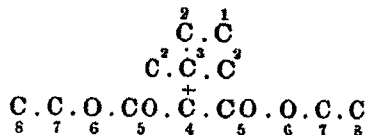
Gef. » » 65.76, » 10.05.

¹⁾ Th. Peters, diese Berichte 20, 3322, giebt als Siedepunkt 227 bis 228° an.

Die bedeutenden Zwischenfractionen sind hier, wie bei Kap. 15 offenbar darauf zurückzuführen, dass das Isamyl (Collisionen 1—61) zum Theil die Kohlenstoffatome 8 und 9 (Aethyl) ersetzt.

100—105°: 2.0 g	160—165°: 2.5 g	210—215°: 9.5 g
105—120°: — »	165—170°: 5.5 »	215—220°: 20.0 »
120—125°: 0.3 »	170—175°: 6.5 »	220—225°: 16.0 »
125—130°: 0.3 »	175—180°: 10.0 »	225—230°: 27.5 »
130—135°: — »	180—185°: 6.0 »	230—235°: 42.0 »
135—140°: 0.8 »	185—190°: 7.0 »	235—240°: 35.5 »
140—145°: 1.5 »	190—195°: 9.5 »	240—245°: 23.0 »
145—150°: 2.5 »	195—200°: 13.5 »	245—250°: 12.5 »
150—155°: 2.5 »	200—205°: 10.0 »	250—255°: 7.5 »
155—160°: 5.0 »	205—210°: 7.0 »	255—260°: 5.0 »
		260—310°: 13.5 »

17. Tertiärer Amylmalonsäurediäthylester



11.5 g Na, 80 g Ester, 80 g Bromür reagierten nach 8 stündigem Kochen am Kühler neutral. Der Gewichtsverlust betrug nur 2 g. Die Masse wurde abdestillirt, bis das Thermometer im Dampf 77° zeigte. Die unter Eiskühlung aufgefangene Fraction I (46.3 g) ergab bei der Rectification:

35—45°: 13.5 g	65—75°: 4.2 g
45—55°: 5.3 »	75—80°: 17.8 »
55—65°: 5.2 »	

In der ersten Fraction wurde Trimethyläthylen (Sdp. 36.8°) nachgewiesen. Dasselbe erwies sich als polymerisirbar.

Auch in der von 77—140° aufgefangenen Rohfraction II (112.3 g) liess sich dieses Amylen nachweisen. Hauptsächlich bestand dieselbe aus Aethylalkohol. Die III. Rohfraction wurde gewonnen, nachdem durch Wasser aus dem Rückstand der II. (139 g) die Salze entfernt waren. Sie betrug 80 g, welche sich auf folgende Intervalle vertheilten:

—190°: 3.5 g	205—210°: 3.0 g
190—195°: 12.5 »	210—215°: 4.0 »
195—200°: 39.0 »	215—230°: 2.5 »
200—205°: 13.0 »	

Es waren mithin von den angewandten 80 g Malonester ungefähr 68 g (190—205°) wiedergewonnen worden. Das Steigen des Thermometers auf 230° deutete an, dass eine kleine Menge des substituirten Esters entstanden war.

50.5 g Na, 350 g Ester, 355 g Bromür ergaben an hochsiedenden Antheilen:

200—202°: 14.5 g	220—222°: 2.0 g
202—204°: 5.0 »	222—224°: 1.5 »
204—206°: 22.0 »	224—226°: 2.0 »
206—208°: 3.0 »	226—228°: 2.0 »
208—210°: 2.5 »	228—230°: 3.0 »
210—212°: 2.0 »	230—232°: 2.0 »
212—214°: 2.0 »	232—234°: 4.0 »
214—216°: 2.5 »	234—236°: 6.0 »
216—218°: 1.5 »	236—238°: 5.5 »
218—220°: 1.5 »	238—240°: 4.5 »

Aus den letzten Fractionen wurde durch wiederholte Destillation ein farbloses, fast geruchloses Oel gewonnen, dessen Siedepunkt bei 238° lag (b = 761 mm).

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{19}O_4$.

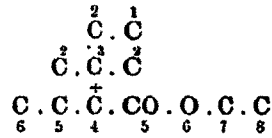
	Procente:	C. 62.61,	H. 9.56.
Gef. (236—238°)	»	» 61.67, 61.64,	» 9.34, 9.32.
» (238—240°)	»	» 61.91, 62.27,	» 9.41, 9.49.

23 g Na, 300 g Toluol, 160 g Ester, 151 g Bromür reagierten neutral, nachdem die Masse 8 Stunden im Autoclaven auf 140° (Druck 8 Atmosphären) erhitzt war. Nach dem Erkalten betrug der Druck des Gases 4 Atmosphären. Dasselbe erwies sich als Kohlensäure, Amylen und enthielt wahrscheinlich auch Aethylen. Amylen vom Schmp. 37° bis 38° konnte auch beim Rectificiren des Autoclaveninhalts nachgewiesen werden. Die höchst siedenden Antheile betragen hier:

221—236°: 3.0 g; 236—246°: 12.5 g; 246—270°: 11.5 g.

Die Verkettung war aber auch bei Ausschluss von Alkohol nur in geringem Betrage eingetreten.

18. Tertiärer Amylacetessigsäure-
äthylester



11.5 g Na, 65 g Ester, 80 g Bromür reagierten nach vierstündigem Kochen am Kühler neutral. Im Vorlauf wurde wie oben Amylen nachgewiesen. Die II. Rectification der höhersiedenden Antheile lieferte folgendes Bild:

—170°: 2.0 g	178—180°: 7.0 g
170—172°: 1.0 »	180—182°: 5.0 »
172—174°: 1.5 »	182—184°: 1.5 »
174—176°: 2.0 »	184—190°: 1.0 »
176—178°: 4.0 »	

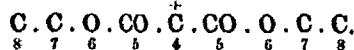
Bei der I. Rectification waren 4 g zwischen 200—235° übergegangen, welche theilweise erstarrten. Die hieraus durch Umkrystallisiren aus Ligroin gewonnenen farblosen Prismen, Schmp. 109°, erwiesen sich als Dehydracetsäure.

Die Verkettung war danach nicht eingetreten.

19. Allylmalonsäure-



diäthylester



Aus je 4.6 g Na, 32 g Ester und 40.5 g Jodür: a) Sdp. 97.5–98° hier dargestellt, b) Sdp. 103–104° (Kahlbaum'sches Präparat) wurden erhalten:

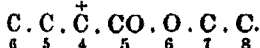
	a	b	a	b
100–210°:	4.5 g	2.5 g	220–225°:	10.4 g
210–215°:	2.9 »	4.7 »	225–230°:	4.4 »
215–220°:	7.3 »	4.5 »	230–235°:	3.5 »
				2.5 »

Aus 37.5 g Na, 260 g Ester, 200 g Bromür (Sdp. 75.5°) entstanden 248 g Allylmalonester, zwischen 220–230° aufgefugen.

Da das Bromür lebhaft reagiert und die Ausbeute gut ist, kann man es dem Jodür der Billigkeit wegen vorziehen. Stereochemisch liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Propylmalonester (siehe Kap. 6). Auch die Ausbeuten an Haupt- und Nebenproducten entsprechen sich, so dass aus diesen Versuchen noch keine Ueberlegung in Betreff des räumlichen Begriffes der Doppelbindung abgeleitet werden kann.



20. Allylacetessigsäureäthylester



Aus 44.2 g Na, 250 g Ester und 340 g Jodür (Kahlbaum) wurden gewonnen:

–200°: 50 g; 200–212°: 117 g; 212–222°: 86 g; 222–250°: 23 g.

Eine viermalige sorgfältige Rectification ergab recht beträchtliche Mengen Nebenproducte, die auf einen theilweisen Austausch von (Carboxyl-) Aethyl gegen Allyl deuten:

195–200°:	6 g	210–212°:	30 g
200–202°:	5 »	212–214°:	35 »
202–204°:	6 »	214–216°:	18 »
204–206°:	20 »	216–218°:	16 »
206–208°:	12 »	218–220°:	12 »
208–210°:	44 »	220–225°:	11 »

Der Siedepunkt der Verbindung liegt mithin bei 209°. Von Wolff¹⁾ wird 206° angegeben.

11.5 g Na, 65 g Ester, 70 g Bromür ergaben folgende Ausbeuten:

–100°:	3.0 g	180–190°:	0.6 g
100–110°:	1.7 »	190–200°:	2.0 »
110–120°:	1.5 »	200–205°:	5.4 »
120–130°:	0.4 »	205–208°:	10.5 »
130–140°:	0.5 »	208–213°:	35.0 »
140–150°:	0.5 »	213–218°:	5.2 »
150–160°:	0.4 »	218–225°:	5.4 »
160–170°:	0.3 »		
170–180°:	0.2 »		

¹⁾ Ann. d. Chem. 201, 46.

Zwischen der Wirkung des Bromäthers und Jodäthers ist mithin kein nennenswerther Unterschied, da man auf 53 bezw. 54 pCt. des Verkettungsproductes rechnen kann, aber gegenüber dem Propylacetessigester (Ausbeute [Kap. 7] 72.4 bezw. 78 pCt.) fällt es auf, dass Allyl ungünstiger ist. Man könnte hierdurch zu der Vermuthung gedrängt werden, dass die Doppelbindung ein Ausweichen gegenüber den Collisionen erschwert.

Aus den mitgetheilten Versuchen glaube ich folgenden Schluss ziehen zu dürfen: Bei Verkettungen von Kohlenstoffketten wird der Verlauf der Reaction mit bestimmt durch die Besetzung der kritischen Stellen 1—5 und 1—6 durch Kohlenstoffatome. Je mehr dieser Atome sich an diesen Stellen befinden, desto grösseren Schwierigkeiten begegnet die Verkettung.

Ich möchte diesen Factor, der neben anderen die Art der Umsetzung beeinflusst, als den räumlichen bezeichnen. Er ist in vielen Fällen, wie auch meine späteren Mittheilungen zeigen werden, der ausschlaggebende. Ob diese Erfahrung und der Grundgedanke meiner »dynamischen Hypothese« zu einer Theorie des chemischen Kampfes um den Raum führen wird, muss der Zukunft überlassen bleiben.

Bei der Ausführung der beschriebenen Versuche erfreute ich mich der werthvollsten Unterstützung seitens des Hrn. Dr. H. Tryller, dem ich auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

Riga, ^{7.}/_{15.} October 1895.

523. S. M. Losanitsch: Ueber Milosin, Alexandrolit und Avalit.

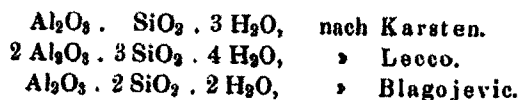
[Auszug aus der Mittheilung der serb. Akademie.]

(Eingegangen am 24. October.)

Milosin und Avalit sind zwei serbische Mineralien, deren Zusammensetzung aber noch nicht festgestellt ist. Um die Frage zu lösen, habe ich diese Arbeit übernommen, welche mich gleichzeitig zur Entdeckung eines neuen Minerals geführt hat. Diese Mineralien haben auch einen praktischen Werth, da sie die Begleiter unserer Quecksilbererze sind.

Milosin findet sich in den Höhlungen mehrerer unserer mit Avalit imprägnirten Quarze. Es ist eine grüne oder blaugrüne erdige Masse.

Die erste quantitative Analyse des Milosins haben wir [von Karsten ¹⁾ und später untersucht es Lecco ²⁾ und Blagojevic ³⁾. Nach diesen Analysen hat Milosin folgende Zusammensetzung:



Worin durch ca. 3 pCt. Chromoxyd die äquivalente Menge des Aluminiumoxyds vertreten ist.

Nach mikroskopischen Untersuchungen von Kengot ⁴⁾ besteht die Masse des Milosins aus einem krystallinischen und einem amorphen Theile. Der krystallinische Theil, sagt Kengot, ist wahrscheinlich Kaolin: $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$, und der amorphe Milosin: $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, worin ein Theil der Thonerde durch Chromoxyd vertreten ist. Diese Formel ist ein Rest der Lecco'schen Formel, nachdem von derselben die Formel des Kaolins abgezogen ist.

Als ich ein Mal ein grösseres Quantum von Milosin in Händen hatte, merkte ich, dass verschiedene Stücke desselben in verschiedenen Nüancen zwischen Grün und Blau gefärbt waren. Durch die nähere Untersuchung kam ich zu dem Schluss, dass dieses Material ein Gemenge aus einem blauen und einem grünen Mineral ist. Für das blaue Mineral werde ich den alten Namen Milosin beibehalten. Das grüne Mineral aber werde ich nach dem Namen unseres Königs Alexandrolit nennen.

Milosin. Milosin hat eine blaugraue Farbe; unter dem Mikroskop zeigt er sich durchsichtig und krystallinisch; sein Wasser verliert er erst in der Glühhitze unter Beibehaltung der Farbe; in kochenden Säuren ist er wenig löslich und von Fluorwasserstoffsäure wird er sehr leicht aufgelöst. Eine bei 130° getrocknete Probe ergab bei der Analyse:

Siliciumoxyd	46.37
Aluminiumoxyd	30.18
Chromoxyd	9.75
Eisenoxyd	0.91
Magnesiumoxyd	Spur
Kaliumoxyd	Spur
Wasser	13.76
	100.88

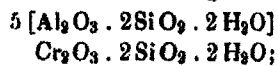
¹⁾ Poggendorf's Ann. 47, 485.

²⁾ Zürich. Naturf. Gesellsch. 17, 68.

³⁾ Geolog. Annalen der Balkanhalbinsel (serb.) II. 72.

⁴⁾ Zürich. Naturf. Gesellsch. 14, 211.

Nach diesen Zahlen hat Milosin folgende Formel:



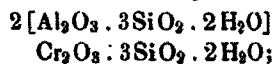
dieselbe verlangt:

SiO ₂	45.34
Al ₂ O ₃	31.89
Cr ₂ O ₃	9.56
H ₂ O	13.51
	100.00

Alexandrolit. Alexandrolit hat eine schöne grüne Farbe; er ist undurchsichtig und amorph; er verliert sein Wasser erst in der Glühhitze und wird braun; in kochenden Säuren ist er wenig löslich und in Fluorwasserstoffsäure sehr leicht. Eine bei 130° getrocknete Probe gab bei der Analyse:

Siliciumoxyd	52.07
Aluminiumoxyd	20.76
Chromoxyd	13.61
Eisenoxyd	2.22
Magnesiumoxyd	Spur
Kaliumoxyd	Spur
Wasser	10.88
	99.67

Diese Zahlen stimmen mit der folgenden Formel überein:



dieselbe verlangt:

SiO ₂	53.73
Al ₂ O ₃	20.30
Cr ₂ O ₃	15.22
H ₂ O	10.75
	100.00

Avalit. Das erste Mal habe ich einen unreinen Avalit analysirt¹⁾. Jetzt bin ich im Stande, nicht nur die Zusammensetzung dieses Minerals festzustellen, sondern kann auch etwas Näheres über sein Vorkommen und seine genetische Beziehung zum Milosin und Alexandrolit mittheilen.

Avalit findet sich bei uns als Begleiter des Quarzes und des Dolomits, in diesem Gesteine stärker oder schwächer imprägnirt, so dass sie durch dieses Mineral grünlich gefärbt sind. Solche avalitische Quarze sind bei uns sehr stark in den Serpentineu verbreitet, das ganze Land in drei parallelen Nord-Süd-Richtungen durch-

¹⁾ Diese Berichte 17, 1774.

ziehend. Neben einigen solchen avalitischen Quarzen kommen grössere Massen von avalitischen Dolomiten vor. Alle diese avalitischen Quarze und Dolomite sind Quecksilber führend.

Die mexicanischen Quecksilbererze in Guadelkasar kommen ebenfalls in einem avalitischen Quarze vor, welcher ebenfalls den Serpentin durchdringt.

In den Spalten des avalitischen Quarzes der Quecksilbergrube »Avala« findet sich eine grüne Erde, welche neben Beimengungen (Sand, Chromit, Cinoborit) einen erdigen und einen krystallisirten Avalit enthält. Durch Schlämmen kann man den erdigen Avalit rein bekommen. Den krystallisirten Avalit aber kann man nicht vollständig vom Quarz trennen, da beide gleiches spec. Gew. besitzen.

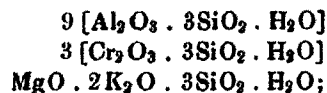
Erdiger Avalit hat eine helle grüne Farbe und der krystallisirte ist smaragdgrün. Befuchteter erdiger Avalit riecht wie der befeuchtete Thon. Erdiger sowie krystallisirter Avalit verliert sein Wasser erst in der Glühhitze unter Bräunung. Avalit ist in Säuren unlöslich, aber von Fluorwasserstoffsäure wird er stürmisch aufgelöst.

Eine bei 130° getrocknete Probe des erdigen Avalits ergab bei der Analyse folgende Zahlen. Die gleiche Zusammensetzung hat auch krystallisirter Avalit; er ist aber etwas sandhaltig, deswegen zeigt er einen höheren Kieselsäuregehalt.

Siliciumoxyd	54.66
Aluminiumoxyd	20.46
Chromoxyd	10.88
Eisenoxyd	1.18
Magnesiumoxyd	2.06
Kaliumoxyd	4.61
Wasser	5.66

99.51

Diese Zahlen stimmen mit folgender Formel überein:



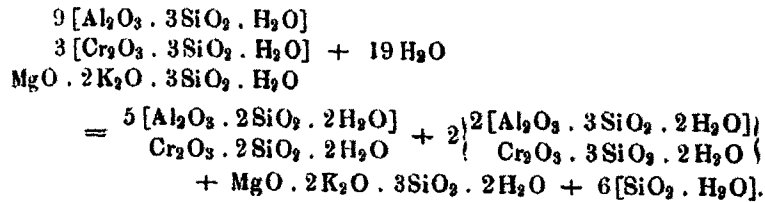
dieselbe verlangt:

SiO ₂	56.0
Al ₂ O ₃	22.0
Cr ₂ O ₃	11.0
MgO	1.0
K ₂ O	4.0
H ₂ O	5.6

100.0

Wenn man berücksichtigt, dass Milosin und Alexandrolit gemeinschaftlich im avalitischen Quarze vorkommen, so ist es wahrschein-

lich, dass diese zwei Mineralien durch die hydratische Zersetzung des Avalsits entstanden sind, welche uns die folgende Gleichung veranschaulichen kann:



524. Max Busch: Synthese von Biazolinderivaten.

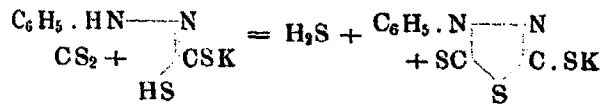
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 24. October.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich mitgetheilt, dass primäre Hydrazine sich bei Gegenwart von alkoholischem Kali mit 2 Molekülen Schwefelkohlenstoff zu Mercaptoderivaten des Dithiobiazolons



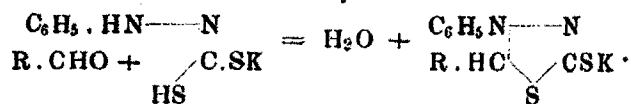
vereinigen, und zwar zeigte sich, dass bei dieser Reaction intermediär das Kaliumsalz der Fischer'schen Phenylsulfocarbaminsäure entsteht, welches dann weiter mit Schwefelkohlenstoff unter Austritt von Schwefelwasserstoff in der tautomeren Form reagirt im Sinne folgender Gleichung:



Nachdem im Verlaufe der angeführten Untersuchung sich weiterhin ergeben hatte, dass die Phenylsulfocarbaminsäure in Form des relativ beständigen Kaliumsalzes in analoger Weise mit Phosgen sowie mit Aethylenbromid unter Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure bezw. Bromwasserstoffsäure in Reaction tritt, habe ich nunmehr die Einwirkung von Aldehyden auf die Phenylsulfocarbaminsäure studirt. Nach den bisherigen Beobachtungen war zu erwarten, dass dabei eine Condensation stattfindet, indem der Sauerstoff des Aldehyds mit dem

¹⁾ Diese Berichte 27, 2507.

Wasserstoff der Imid- und der Sulfhydratgruppe als Wasser austritt, entsprechend:

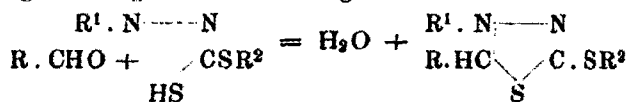


Die nachfolgenden Versuche lehren, dass in der That die Phenylsulfocarbazinsäure mit Aldehyden im Sinne der vorstehenden Gleichung reagirt; es resultiren Derivate des Thiobiazolins



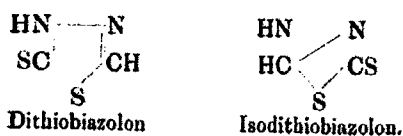
Die Reaction verläuft bei Anwendung von aliphatischen Aldehyden meist schon bei gewöhnlicher Temperatur ungemein leicht und glatt, während bei aromatischen Aldehyden die Einwirkung erst unter Wärmezufuhr erfolgt. Bei höherer Temperatur wird aber gleichzeitig eine Nebenreaction veranlasst, sodass in diesem Falle die Ausbeute an Biazolin mehr oder weniger beeinträchtigt wird. Beim Erhitzen der Lösung des phenylsulfocarbazinsäuren Kaliums spaltet sich dasselbe, wie dies E. Fischer bereits bei der Säure constatirte, theilweise wieder in Hydrazin und Schwefelkohlenstoff; Hydrazin und Aldehyd vereinigen sich alsdann zu Hydrazon, welches deshalb in grösserer oder geringerer Menge als Nebenproduct gewonnen wird.

Um diese Nebenreaction zu vermeiden, habe ich anstatt der Phenylsulfocarbazinsäure die Aether derselben, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{SR}$, in Anwendung gebracht. Letztere bilden sich sehr leicht bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf das Kaliumsalz der Säure; sie stellen schön krystallisirende Verbindungen dar, die sich, wie zu erwarten stand, gegenüber der Säure bzw. deren Kaliumsalz durch grössere Beständigkeit auszeichnen. Dementsprechend verläuft auch die Condensation dieser Aether mit Aldehyden ohne Bildung der oben genannten Nebenproducte, jedoch liess sich beobachten, dass die Condensation weniger leicht von statten geht. Man erhält auf diese Weise je nach Wahl des Aethers und des Aldehyds die verschiedenen Thioäther der oben genannten Thiobiazolinsulfhydrate nach folgender allgemeinen Gleichung:



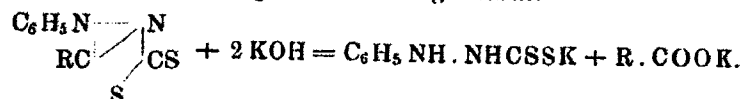
Die Mercapthothiobiazoline sind gleich den letztgenannten Thioäthern gut krystallisirende Verbindungen; sie besitzen stark saure Eigenschaften, jedoch ist die Acidität gegenüber den Dithiobiazolonsulfhydraten etwas abgeschwächt. Mit Alkalien bilden sie wohl

Die neue Verbindung ist danach der Repräsentant einer neuen Reihe von Biazolonderivaten, welche ich in Anlehnung an die von M. Freund¹⁾ auf diesem Gebiete eingeführte Nomenclatur mit dem Namen »Isodithiobiazolone« belegen möchte, entsprechend folgenden Schemata:



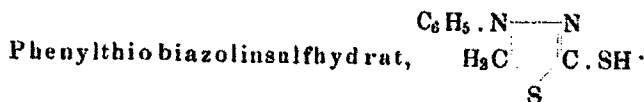
Die in Frage stehende Spaltung konnte bei allen bisher dargestellten Thiobiazolindisulfiden durchgeführt werden.

Die Isodithiobiazolone sind indifferent gegen Säure und Alkali. Bei gelindem Erwärmen mit alkoholischem — z. T. auch mit wässrigem — Alkali tritt Lösung unter gleichzeitiger Entfärbung ein; aus dieser Lösung fällt auf Säurezusatz die Phenylsulfo-carbazinsäure aus. Durch das Alkali ist also eine Sprengung des Biazolringes bewirkt worden, die gemäss folgender Gleichung verläuft:



Die hiernach als zweites Spaltungsproduct entstehende Carbon-säure konnte ebenfalls nachgewiesen werden. Mit diesem Verlauf des Spaltungsprocesses ist aber zugleich auch ein weiterer Anhaltspunkt für die Richtigkeit der angeführten Constitution der Isodithiobiazolone gegeben.

Experimenteller Theil.



Diese Verbindung bildet sich ausserordentlich leicht bei der Einwirkung von Formaldehyd auf phenylsulfo-carbazinsaures Kalium; zur Darstellung derselben löst man das genannte Kaliumsalz in kaltem Wasser, versetzt die Lösung mit einem Ueberschuss an Formaldehyd (in 40proc. wässriger Lösung) und erwärmt nun langsam auf 40–50°. Nach dem Erkalten filtrirt man von geringen Ausscheidungen ab und fällt das Reactionsproduct durch Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure; aus der dabei entstehenden weissen Milch wird durch kräftiges Schütteln ein gelbliches Harz abgeschieden, welches nach einiger Zeit erstarrt. Zur Reinigung wird das neue Product am besten aus Benzol

¹⁾ Diese Berichte 23, 2323.

umkrystallisirt; aus der heiss concentrirten Lösung setzen sich beim Erkalten grosse Krystalldrusen ab, die sich aus weissen, derben Blättchen zusammensetzen. Aus Chloroform erhält man wasserhelle, schön ausgebildete, quadratische Tafeln. Die Krystalle färben sich bei längerem Liegen an der Luft gelb.

Das Phenylthiobiazolinsulfhydrat wird von Alkohol, Benzol, Chloroform leicht aufgenommen, etwas schwerer von Aether; es ist fast unlöslich in niedrig siedendem Ligroin und schmilzt bei 112° zu farblosem Oel.

Kohlensaure Alkalien lösen das Mercaptan in der Kälte langsam, kaustische in ganz verdünnter, wässriger Lösung sehr leicht. Von conc. Schwefelsäure wird es mit malachitgrüner Farbe aufgenommen, die beim Erwärmen in braungelb umschlägt; dabei tritt Geruch nach Formaldehyd und schwefliger Säure auf.

Beim Kochen mit wässrigem Alkali bemerkt man ebenfalls, dass Formaldehyd abgespalten wird, aus der erkalteten Lösung fallen auf Zusatz von Salzsäure weisse Nadelchen aus, die sich durch ihren Schmelzpunkt¹⁾ und sonstige Eigenschaften als Phenylsulfocarbazinsäure charakterisirten.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2S_2$.

Procente: H 4.08, C 48.98, S 32.65.

Gef. » » 4.29, » 48.84, » 32.54.

Die Condensation zwischen Formaldehyd und der Phenylsulfocarbazinsäure geht auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, jedoch bedarf es dann bis zur Beendigung der Reaction eines Zeitraumes von 10—12 Stunden.

Um das Kalisalz des neuen Mercaptans darzustellen, verfährt man zweckmässig in folgender Weise:

Das fein pulverisirte Mercaptan wird mit wenig Wasser aufgeschlemmt und mit conc. wässrigem Alkali versetzt; dabei findet zunächst Lösung statt. Auf weiteren Zusatz von Alkali scheidet sich das Kalisalz in silberglänzenden Blättchen aus. Die Analyse ergab etwas zu viel Kalium, da dem aus stark alkalischer Lösung auskrystallisirenden Salz naturgemäss immer etwas Alkali anhaftet.

Phenylthiobiazolindisulfid, $C_8H_7SN_2 \cdot S \cdot S \cdot C_8H_7SN_2$.

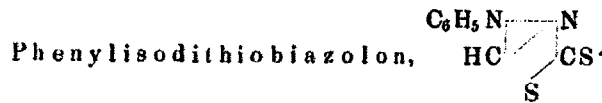
Dasselbe wird am einfachsten durch Zusatz von Eisenchlorid zur alkoholischen Lösung des Sulfhydrats gewonnen; es fällt dabei als orangegebehr Niederschlag aus, der nur von Chloroform in grösserer Menge aufgenommen wird. Aus der Lösung in Chloroform erhält man auf Zusatz von Alkohol orangerothe, glänzende Blättchen, die

¹⁾ Die Phenylsulfocarbazinsäure schmilzt bei 103—104° unter lebhaftem Aufschäumen.

nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform-Alkohol bei 135° schmelzen; das im Moment des Schmelzens entstehende dunkelrothe Oel wird sofort hell citronengelb.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_4S_4$.

Procente: H 3.59, C 49.23.
Gef. » » 3.42, » 48.90.



Lässt man die Lösung des vorstehenden Disulfids in Chloroform längere Zeit stehen, so wird die anfangs dunkelrothe Lösung immer heller und nimmt schliesslich eine hellgelbe Färbung an, dabei scheiden sich zugleich an den Wandungen des Gefässes Büschel von grünlich oder schwach bräunlichgelben, schmalen Blättchen ab. Dieselben lösen sich in den gebäuchlichen Solventien schwer; zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Alkohol. Das gereinigte Product schmilzt bei 190° unter Zersetzung zu braunem Oel.

Wie eingangs angedeutet, kann man denselben Körper auch durch Erhitzen des Disulfids auf 130° gewinnen.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2S_2$.

Procente: H 3.09, C 49.48, N 14.43.
Gef. » » 3.14, » 49.25, » 14.43.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode in Phenol als Lösungsmittel ergab Daten, die der obigen Zusammensetzung entsprechen:

Berechnet $M = 194$.

Gefunden $M = 184$.

Das Phenylisodithiobiazolon löst sich in der Kälte weder in Säuren noch in Alkalien, beim Erwärmen mit letzteren tritt Lösung unter Entfärbung ein; aus der alkalischen Lösung wird durch Säuren ein Product in glänzenden, weissen Nadeln gefällt, dessen Identität mit der Phenylsulfocarbazinsäure festgestellt werden konnte; auch ergab eine zur Controlle ausgeführte Stickstoffbestimmung die entsprechenden Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2S_2$.

Procente: N 15.22.
Gef. » » 15.21.

Engt man die mit Alkohol versetzte Chloroformlösung, aus welcher das Phenylisodithiobiazolon erhalten wurde, stark ein, so krystallisiren beim Verdunsten der letzten Antheile des Lösungsmittels grosse, rautenförmige Tafeln aus. Dieses Product besitzt alle Eigenschaften des Phenylthiobiazolinsulfhydrats, denselben Schmelzpunkt, dieselbe Löslichkeit; es liefert bei der Oxydation dasselbe Disulfid, sodass es zweifellos mit dem genannten Sulfhydrat identisch ist.

Merkwürdiger Weise krystallisirt das auf die eben beschriebene Art gewonnene Präparat immer in rautenförmigen, das direct synthetisch dargestellte in mehr quadratischen Gebilden; auch zeigen beide Krystallformen im polarisirten Licht ein verschiedenes Verhalten ¹⁾).



aus Phenylsulfocarbazinsäure und Acetaldehyd. Die Condensation findet fast momentan statt, wenn man die kalte, wässrige Lösung des sulfocarbazinsäuren Kaliums mit Acetaldehyd versetzt. Die neue Verbindung scheidet sich auf Säurezusatz zunächst harzig ab, wird aber nach einiger Zeit fest. Man nimmt das Product in wenig heissem Benzol auf; beim Erkalten setzt sich eine feste, schwach gelblich gefärbte Krystallkruste an den Wandungen des Gefässes ab. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von wenig Ligroin erhält man grosse, derbe, gefiederte Blätter, die bei 132° schmelzen. Dieselben lösen sich in Alkohol, Aether und heissem Chloroform sehr leicht, ferner in Benzol und Eisessig, sie sind sehr schwer löslich in niedrig siedendem Ligroin. Aus Chloroform wie aus nicht zu concentrirter Benzollösung wird der neue Körper in prächtigen, wasserhellen, grossen Krystallen gewonnen, die nach längerer Zeit trübe und vollkommen weiss werden. Das Mercaptan wird von verdünnten wässrigen Alkalien sehr leicht aufgenommen, ebenso von Sodalösung bei schwachem Erwärmen.

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

Procente: N 13.33, S 30.48.

Gef. » » 13.30, » 30.69.

Das Kaliummercaptid fällt aus der Lösung in Kalilauge bei hinlänglicher Concentration des Alkalis in weissen, glänzenden Blättchen aus. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, an der Luft färbt es sich nach einiger Zeit gelb. — Die alkalische Lösung darf nicht stark erwärmt werden, da hierbei das Biazolin in Acetaldehyd und Phenylsulfocarbazinsäure gespalten wird.

Die Ausbeute an Phenylmethylthiobiazolinsulhydrat entspricht nahezu der theoretischen.

Disulfid, $\text{C}_9\text{H}_9\text{SN}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_9\text{H}_9\text{SN}_2$.

Zur Darstellung desselben verfährt man in derselben Weise wie beim Phenylthiobiazolindisulfid. Wird Eisenchlorid langsam und bei guter Kühlung zur alkoholischen Lösung des Sulhydrats gegeben, so fällt das Disulfid als orangegelbes Mehl aus, im anderen Falle als

¹⁾ Hr. Dr. von Elterlein im hiesigen mineralog. Institut hatte die Liebenswürdigkeit, die Krystalle daraufhin zu prüfen.

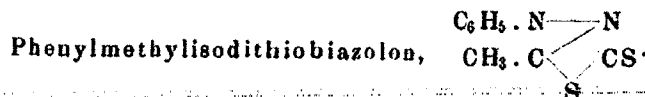
zähe, rothe Masse; es ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in siedendem Benzol, sehr leicht in Chloroform. Aus letztgenanntem Lösungsmittel krystallisirt es auf Zusatz von Alkohol sofort in schön orangefarbigem Blättchen aus, die bei 140° schmelzen; lässt man die Lösung in Chloroform langsam verdunsten, so gewinnt man braunrothe, dicke, rautenförmige Tafeln.

Durch kurzes Erhitzen mit alkoholischem Kali wird das Disulfid wieder zum Sulfhydrat reducirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N_4S_4$.

Procente: H 4.30, C 51.70.

Gef. » » 4.58, » 52.12.



Wie aus obigen Angaben ersichtlich, erleidet das Phenylmethylthiobiazolindisulfid in der Lösung in Chloroform keinerlei Veränderung; um dasselbe in das entsprechende Isodithiobiazolon überzuführen, bezw. in letzteres und das Sulfhydrat zu spalten, bedarf es einer höheren Temperatur. Man erhitzt die Lösung in Chloroform am besten kurze Zeit bei Wasserbad-Temperatur im geschlossenen Rohr; dabei schlägt die rothe Farbe der Lösung in Gelb um; auf Zusatz von Benzol wird alsdann ein hellgelbes Krystallpulver gefällt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den neuen Körper vollkommen rein in büschelförmig verwachsenen Blättchen, bei mehrmaligem Umkrystallisiren sowie beim längeren Stehen der alkoholischen Lösung färbt er sich mehr und mehr schmutzig-grün. Das gereinigte Product schmilzt bei 216° zu braunschwarzem Oel; es wird mit Ausnahme von Chloroform von den gebräuchlichen Solventien schwer aufgenommen. — Die Ausbeute aus 5 g Disulfid betrug 2.4 g an Dithiobiazolon; die Spaltung verläuft also fast quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2S_2$.

Procente: H 3.84, C 51.92.

Gef. » » 4.15, » 51.49.

Von verdünnter Natronlauge wird das Phenylmethylisodithiobiazolon beim Erwärmen farblos gelöst, es findet dabei eine Spaltung in Essigsäure und Phenylsulfocarbaminsäure statt; die letztere wird aus der alkalischen Lösung in weissen Nadelchen abgeschieden.

Durch verdünnte Mineralsäuren wird das Isodithiobiazolonderivat auch beim Erhitzen nicht verändert.

Versuche, durch Reduction das Phenylmethylthiobiazolinsulfhydrat zurückzugewinnen, blieben bisher ohne Erfolg.

Einwirkung von Jodmethyl. Suspendirt man das Phenylmethylisodithiobiazolon in Methylalkohol und fügt die molekulare

Menge Jodmethyl hinzu, so geht das Biazolon nach kurzem Erhitzen am Rückflusskühler in Lösung. Bei genügender Concentration der Flüssigkeit erstarrt dieselbe beim Erkalten zu einer strahlig-kristallinischen Masse. Man reinigt das Product durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist; es stellt dann sehr schöne, lange, glänzende Nadeln dar, die sich in Wasser, Methylalkohol und gewöhnlichem Alkohol leicht lösen, dagegen in Aether, Benzol, Toluol fast unlöslich sind. Die Substanz beginnt bei 160° braun zu werden, erweicht bei 176° und schmilzt bei 180° zu dunkelbraunem Oel. Die alkoholische Mutterlauge wird scheinbar durch Abscheidung von Jod bei längerem Stehen dunkel, während zugleich dunkle, stahlblaue Nadelchen ausfallen.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2S_2 \cdot CH_3J$.

Procente: J 36.28.

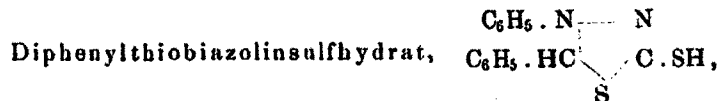
Gef. „ 36.14.

Die wässrige Lösung des vorliegenden Productes giebt mit Aetzalkalien wie mit Alkalicarbonaten einen gelben Niederschlag, der leicht von Aether aufgenommen wird, sich jedoch aus diesem wie aus anderen Lösungsmitteln stets ölig abscheidet. Das erhaltene gelbe Oel verschmiert sehr schnell. Die ölige Base wird auch bereits durch Natriumbicarbonat in Freiheit gesetzt.

Aus dem ganzen Verhalten des jodhaltigen Körpers geht hervor, dass derselbe nicht als ein Jodmethylat betrachtet werden kann, ebenso scheint bei dem Fehlen von Wasserstoff die Möglichkeit ausgeschlossen, dass ein jodwasserstoffsäures Salz vorliegt. Vielleicht steht die Verbindung den von v. Oefele¹⁾ entdeckten Sulfinjodiden nahe, es wäre dann folgende Constitution anzunehmen:



Es soll noch versucht werden, durch Darstellung geeigneter Derivate über die Natur der betr. Base Aufschluss zu erlangen.



aus Phenylsulfocarbazinsäure und Benzaldehyd. Bei der Darstellung dieses Mercaptans arbeitet man zweckmässig unter folgenden Bedingungen. 4 Theile phenylsulfocarbazinsäures Kalium werden mit etwa der gleichen Menge Benzaldehyd und der 10fachen Gewichtsmenge 96procentigen Alkohols übergossen, dazu fügt man eine alkoholische

¹⁾ Ann. d. Chem. 182, 82.

Lösung von 1 Gewichtstheil Aetzkali ¹⁾ und erhitzt die Flüssigkeit auf dem Wasserbade — zunächst gelinde bei langsamer Steigerung der Temperatur — eine Stunde unter Rückfluss zum mässigen Sieden. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, versetzt man dieselbe mit reichlichen Mengen Wasser, wobei das als Nebenproduct entstehende Benzylidenphenylhydrazon in gelben Nadeln ausfällt, filtrirt und giebt zum Filtrat Salzsäure bis zur stark sauren Reaction. Dabei fällt das entstandene Sulfhydrat als bräunliches Oel aus, welches noch Spuren von Benzaldehyd enthält. Zur Entfernung des letzteren behandelt man das Product kurze Zeit mit Wasserdampf; alsdann erstarrt das Oel beim Erkalten zu einer krystallinischen, festen Masse. Behufs Reinigung wird dieselbe in wenig siedendem Benzol gelöst; beim Erkalten dieser Lösung scheiden sich zuweilen noch geringe Mengen Benzylidenhydrazon in gelben Nadelchen aus; man giesst von denselben ab und gewinnt nun das Mercaptan durch vorsichtigen Zusatz von Ligroin als schwach gelb gefärbte Krystallmasse. Bei nochmaliger, gleicher Behandlung mit Benzol-Ligroin setzt sich das neue Product vollkommen rein als nahezu farblose Krystallkruste ab, die unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von schönen, wasserhellen Tafeln und Prismen erscheint. Durch langsames Verdunsten der Lösung in Benzol kann man wohlausgebildete, rhomboëderähnliche Krystalle gewinnen. Der Schmelzpunkt liegt bei 156.5°, bei höherem Erhitzen tritt Zersetzung unter Blasenwerfen ein.

Auch dieses Mercaptobiazolin löst sich leicht in verdünnt-wässrigen Alkalien und wird beim Kochen mit denselben in Benzaldehyd und Phenylsulfocarbazinsäure gespalten.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S_2$.

Procente: N 10.30, S 23.53.

Gef. » » 10.34, » 23.51.

Man kann zur Reinigung des nach dem Behandeln mit Wasserdampf resultirenden Rohproductes auch in der Weise vorgehen, dass man dieses mit verdünnter Natronlauge bei etwa 40—50° behandelt, das Ungelöste abfiltrirt und das Filtrat mit stark concentrirter Natronlauge versetzt; dabei scheidet sich das Natriummercaptid in silberglänzenden Blättchen ab, die durch nochmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Natronlauge vollkommen rein erhalten werden. Das Salz färbt sich in trockenem Zustande bald goldgelb, indem es oberflächlich in Disulfid übergeht; es erweicht bereits bei 100° unter Gelbfärbung. Der Analyse gemäss krystallisirt das Mercaptid mit 3 Mol. Wasser.

¹⁾ Die Versuche ergaben, dass die Ausbeute an Biazolin bei Gegenwart einer geringen Menge freien Alkalis erheblich gesteigert wird, scheinbar weil dadurch die Zersetzung der Sulfocarbazinsäure hintangehalten wird.

Analyse des auf Thon getrockneten Productes:
Ber. für $C_{14}H_{11}N_2S_2Na + 3H_2O$.

Procente: Na 6.6.

Gef. » » 6.8, 7.0.

Durch längeres Erhitzen im Trockenschrank bei 100° verlor das Salz 15.4 pCt. an Gewicht, für 3 Mol. Wasser berechnen sich 16.1 pCt. Wasser. Die Analyse dieser bei 100° getrockneten Substanz ergab ebenfalls den entsprechenden Gehalt an Natrium.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_2S_2Na$.

Procente: Na 7.8.

Gef. » » 7.5.

Das Kaliummercaptid bildet weisse Nadeln und gleicht im Uebrigen ganz der vorigen Verbindung; es erweicht gegen 70° und und schmilzt bei 210° zu einem braunen Oel.

Diphenylthiobiazolin-methylsulfid, $C_{14}H_{11}SN_2 \cdot S \cdot CH_3$,

entsteht durch gelindes Erwärmen der alkoholischen Lösung des Natriummercaptids mit Jodmethyl; es wird aus der alkoholischen Lösung als gelbes, in der Kälte erstarrendes Oel gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in zu Büscheln verwachsenen Nadeln von schwach gelbgrüner Farbe gewonnen, die bei $93-94^\circ$ schmelzen und identisch sind mit dem später beschriebenen, aus Phenylsulfocarbaminsäuremethylester und Benzaldehyd resultirenden Sulfid.

Disulfid, $C_{14}H_{11}SN_2 \cdot S \cdot S \cdot C_{14}H_{11}SN_2$.

Dasselbe wird zweckmässig in der Weise dargestellt, dass man die alkoholische Lösung des Mercaptans mit etwas mehr als der molekularen Menge Jod, gelöst in Alkohol, versetzt; dabei fällt das Disulfid gleich ziemlich rein als orangefarbiger, mikrokrystallinischer Niederschlag aus, die Abscheidung wird durch vorsichtigen Zusatz von Wasser eine vollständige. Das Disulfid löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Essigäther, schwer in Alkohol, kaum in niedrig siedendem Ligroin. Zur Reinigung eignet sich nur Aether-Alkohol, beim Verdunsten des Aethers setzen sich braune, kugelige Krystallaggregate oder ein braunes, glänzendes Krystallpulver ab, das aus schmalen Blättchen besteht. Schmp. 138° .

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{22}N_4S_4$.

Procente: H 4.06, C 61.99.

Gef. » » 4.09, » 61.89.

Diphenylisodithiobiazolon,

Erhitzt man das Diphenylthiobiazolindisulfid in Chloroform im geschlossenen Rohr auf 100° , so bemerkt man kaum eine Aenderung

in der Farbe der rothbraunen Lösung, erst bei 110–120° wird die Lösung bräunlich orangefarben; es bedarf hierzu eines ca. zweistündigen Erhitzens. Versetzt man die Reactionsflüssigkeit mit Alkohol und destillirt das Chloroform ab, so scheidet sich bereits in der Wärme ein Körper in glänzenden, derben Kryställchen von röthlich brauner Farbe ab; beim langsamen Verdunsten des Chloroforms bildet sich ein Netzwerk von schönen, wohl ausgebildeten Säulen. Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol in orangefarbenen, durchsichtigen Krystallen erhaltene Biazolon schmilzt bei 223–224° zu einem dunkelrothen Oel, welches beim Erkalten sofort wieder erstarrt; es löst sich schwer in Alkohol, Aether und Benzol, am besten in heissem Chloroform.

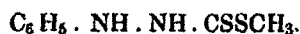
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2S_2$.

Procente: H 3.70, C 62.22.

Gef. » » 4.07, » 61.97.

Die durch Abdestilliren des Chloroforms zunächst sich ergebende alkoholische Mutterlauge enthält Diphenylthiobiazolinsulfhydrat, welches aus den letzten Antheilen Lösungsmittel isolirt werden konnte. Das Diphenylisodithiobiazolon löst sich nicht in wässrigem Alkali, von alkoholischem Kali wird es beim Erwärmen farblos gelöst; beim Eindampfen dieser Lösung hinterbleibt ein Product in weissen Blättchen, welches nach der Untersuchung aus einem Gemenge von phenylsulfocarbazinsäurem und benzoësaurem Kalium besteht, ein Beweis, dass das Isodithiobiazolon unter dem Einfluss von Alkali in der eingangs angegebenen Weise gespalten wird.

Phenylsulfocarbazinsäuremethylester,



Phenylsulfocarbazinsäures Kalium wird in 70 procentigem Alkohol gelöst und die molekulare Menge Jodmethyl hinzugefügt. Nach kurzer Zeit — Zufuhr von Wärme ist nicht erforderlich — schießt der Ester in glänzenden, wasserhellen Nadeln an, durch Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser wird er vollständig ausgeschieden.

Der Körper ist durch grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnet; aus Alkohol krystallisirt er in wunderschönen, flachen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 135° liegt; sie lösen sich leicht in Essigäther und heissem Chloroform, weniger in Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroin, nicht in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2S_2$.

Procente: H 5.05, C 48.48, N 14.14.

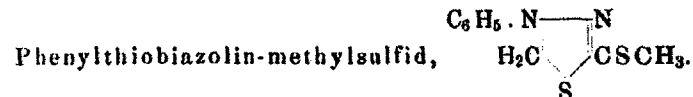
Gef. » » 5.15, » 48.65, » 14.27.

Der Methyläther wird von verdünnter Natronlauge unter schwacher Färbung der Lösung aufgenommen und fällt auf Säurezusatz wieder farblos aus; er zeichnet sich im Gegensatz zur Säure durch grosse Beständigkeit aus. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren

wird er nicht verändert, ebenso wenig wird er beim Kochen der alkoholischen Lösung bei Gegenwart von Alkali oder von Salzsäure angegriffen.

Condensation mit Formaldehyd.

Die alkoholische Lösung des Phenylsulfocarbaminsäuremethylesters wird mit einem Ueberschuss an Formaldehyd kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten fällt Wasser ein gelbliches Oel aus, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Lässt man die verdünnt alkoholische Lösung des Oeles an einem kühlen Ort langsam verdunsten, so schießt das Reactionsproduct in wasserhellen, langen Nadeln an, die sich durch die ganze Flüssigkeit hinziehen; dieselben zerfliessen bereits bei Handwärme, der Schmelzpunkt wurde bei $34-35^{\circ}$ gefunden. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, weniger in Ligroin, unlöslich in Wasser. Die Verbindung ist



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

Procente: H 4.76, C 51.43.

Gef. » » 4.70, » 51.42.

Zum Vergleich wurde der Thioäther des Phenylthiobiazolinsulfhydrats durch Einwirkung von Jodmethyl auf das betr. Kaliummercaptid dargestellt. Das entstandene Methylsulfid erwies sich mit dem obigen identisch.

Condensation mit Benzaldehyd.

Der Mylester wurde mit der für 1 Mol. berechneten Menge Benzaldehyd eine Stunde bei Wasserbadtemperatur erhitzt; es scheiden sich dabei an den Wandungen des Gefässes Wassertröpfchen ab, ein Zeichen, dass die Reaction vor sich geht. Das entstandene dickflüssige Oel krystallisirt aus alkoholischer Lösung in zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei $93-94^{\circ}$ schmelzen; sie werden von Aether, Benzol und siedendem Alkohol leicht aufgenommen, schwerer von Ligroin und garnicht von Wasser; gegen Säure und Alkali ist die Substanz indifferent. Der Körper ist identisch mit dem bereits direct aus dem Diphenylthiobiazolinsulfhydrat dargestellten



Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$.

Procente: N 9.79.

Gef. » » 9.81.

525. George Defren: Ueber die Darstellung des *p*-Aethyltoluols und einiger seiner Derivate.

(Eingegangen am 1. October.)

Aus Anlass der verhältnissmässig grossen Schwierigkeit, welche die Darstellung der drei isomeren Aethyltoluole bietet, sind bis zur Gegenwart nur wenige Arbeiten über diese oder ihre Derivate erschienen. Da die Literatur hierüber sehr karg war, beabsichtigte ich eine umfassende Untersuchung, beschränke mich aber in der heutigen Mittheilung auf das *p*-Aethyltoluol und einige seiner Derivate.

Die drei isomeren Aethyltoluole werden gewöhnlich nach der Fittig'schen Methode dargestellt¹⁾, sodass jedes der Isomeren besonders bereitet werden kann. Die Aluminiumchloridreaction giebt die besten Ausbeuten an den drei Isomeren und es schien der Mühe werth, zu versuchen, ob die letzteren sich in ähnlicher Weise von einander trennen liessen, wie es mit den Xylole möglich ist.

Zunächst stellte ich eine beträchtliche Menge des Aethyltoluols durch Einwirkung von Chloräthyl auf Toluol bei einer unter 30° liegenden Temperatur in Gegenwart von Aluminiumchlorid dar. Die niedrige Temperatur wurde angewandt, um so viel wie möglich Nebenreactionen auszuschliessen, welche durch Zersetzung des Chloräthyls durch Aluminiumchlorid die Entstehung von Xylol und phosphorescirenden Kohlenwasserstoffe veranlassen. Geringe Mengen dieser Körper bildeten sich indessen sowohl bei niedriger wie bei höherer Temperatur, sodass das Product durch fractionirte Destillation gereinigt werden musste. Die Trennung der Aethyltoluole wurde mittels einer Methode versucht, welche mit Erfolg zur Scheidung der drei Xylole angewendet worden war²⁾ und darauf beruhte, dass ihre Sulfosäuren beim Erhitzen mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren bei verschiedenen Temperaturgraden zersetzt werden. Das Experiment, mit den Aethyltoluolen bei 140° ausgeführt, zeigte indessen, dass die Trennung der Aethyltoluole weit schwieriger erfolgt als diejenige der Xylole und da ich nur das *p*-Derivat erforderte, so fand ich es vortheilhafter, dieses nach der Fittig'schen Methode aus reinem *p*-Bromtoluol, Bromäthyl und Natrium in absolut ätherischer Lösung herzustellen.

Das *p*-Bromtoluol wurde durch Bromirung von Toluol bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Jod gewonnen³⁾. Hierbei entsteht neben der *para*- eine beträchtliche Menge der *o*-Verbindung, von welcher die erstere durch Behandlung der Mischung mit seinem halben Volumen rauchender Schwefelsäure geschieden werden kann⁴⁾,

¹⁾ Diese Berichte 7, 1513 und 18, 1121; Ann. d. Chem. 136, 312 und 192, 133.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 32, 243.

³⁾ Diese Berichte 18, 607.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 154, 243.

aus welcher dann die *p*-Verbindung nach einiger Zeit beim Stehen auskrystallisirt. Vortheilhafter vollzieht sich die Trennung der beiden Bromderivate durch Anwendung einer Kältemischung (vgl. Ann. d. Chem. 170, 117). So wurde das *p*-Bromtoluol schliesslich als eine blättrige krystallinische Masse gewonnen, welche einen angenehmen Geruch besitzt, aber die Augen reizt. Es schmolz bei 28.5° und siedete bei 183°.

p-Aethyltoluol ist bereits aus *p*-Bromtoluol, Jodäthyl und Natrium dargestellt worden ¹⁾; es bildet sich auch bei Wechselwirkung zwischen Aethylidenchlorid, Toluol und Aluminiumchlorid ²⁾. Jodäthyl lieferte eine sehr geringe Menge *p*-Aethyltoluol, Bromäthyl dagegen eine weit bessere (30--35 pCt. der theoretischen Ausbeute).

Beim Abdestilliren der Reactionsproducte vom Natrium wurde neben dem *p*-Aethyltoluol eine hochsiedende Substanz in Gestalt eines gelblich gefärbten, bläulich fluorescirenden Oeles gewonnen. Das durch fractionirte Destillation gereinigte Aethyltoluol siedete bei 161--162°. Es bildete eine farblose Flüssigkeit, welche selbst bei -20° nicht fest wurde.

Als Nebenproduct bei der Herstellung des *p*-Aethyltoluols nach der vorstehend beschriebenen Methode bildete sich *p*-Xylol, welches in Form eines bei 135--140° siedenden und bei der Oxydation mit Chromsäuremischung Terephthalsäure liefernden Oeles gewonnen wurde.

p-Aethyltoluolsulfosäure, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot SO_3H$, wurde durch Erhitzen von *p*-Aethyltoluol (10 Theile) mit concentrirter Schwefelsäure (13 Theile) und einem Theil rauchender Schwefelsäure auf 130° bereitet, bis der Kohlenwasserstoff völlig gelöst war. Das resultirende Product wurde in Wasser geschüttelt, in welchem es sehr leicht löslich ist, und der Ueberschuss der Schwefelsäure mit Hilfe von Baryumcarbonat entfernt. Das Baryumsalz wurde darauf durch die zur Ausfällung des Baryums grade genügende Menge Schwefelsäure zersetzt, die wässrige Lösung eingedampft und die Sulfosäure schliesslich ins Vacuum über Schwefelsäure gebracht, woraus sie nach Verlauf einer Woche in Gestalt von glitzernden Blättchen krystallisirte. An der Luft verflüssigt sie sich schnell.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 59--60°.

In der eben angegebenen Weise dargestellt besitzt sie noch $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser.

Analyse: Berechnet für $C_9H_{11}SO_3H + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Procente: H_2O 11.30.

Gef. » » 11.55.

¹⁾ Ann. d. Chem. 186, 312; Diese Berichte 7, 1513.

²⁾ Ann. d. Chem. 285, 314.

Das Baryumsalz, $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$, war leicht in Wasser löslich, aus welchem es in feinen Nadeln krystallisirte¹⁾, die gewöhnlich büschelförmig vereinigt waren. In wasserfreiem Zustande war es in absolutem Alkohol und Aether unlöslich.

Analyse: Ber. für $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba$.

Procente: Ba 25.61.

Gef. » » 25.43.

Analyse: Ber. für $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba + 2H_2O$.

Procente: H_2O 6.30.

Gef. » » 6.10.

Das Natriumsalz, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot SO_3Na + 1\frac{1}{2}H_2O$, wurde aus dem Baryumsalz durch Zugabe von der eben zur Umsetzung hinreichenden Menge Natriumsulfat hergestellt. Es krystallisirte aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in durchscheinenden Tafeln und erwies sich, wasserfrei, als unlöslich in absolutem Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}SO_3Na + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Procente: H_2O 10.82.

Gef. » » 10.88.

p-Aethyltoluolsulfochlorid, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot SO_2Cl$, wurde durch Verreiben des trocknen wasserfreien Natriumsalzes der Sulfosäure mit Phosphorpentachlorid in einem Mörser und folgender Erwärmung hergestellt, um die grösste Menge des Phosphoroxychlorids zu entfernen. Dann wurden nach dem Erkalten Eisstückchen hinzugefügt, um einer zu heftigen, durch die Zersetzung des unverbrauchten Phosphorpentachlorids veranlassten Reaction zuvorzukommen. Das resultirende Product war ein gelbliches schweres Oel, welches in Wasser unlöslich war. Es wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid entwässert und der Aether verduunstet. So erhalten, war das Sulfochlorid zunächst ölig, schied sich aber beim Stehen in einer Kältemischung bei -11° in Gestalt glänzender Tafeln aus, welche etwa bei $+3^\circ$ schmelzen. Es war in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

p-Aethyltoluolsulfamid, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot SO_2NH_2$, wurde durch Verreiben des Sulfochlorids mit trockenem Ammoniumcarbonat und Aufnahme des gebildeten Products in Aether dargestellt, wodurch die Trennung von Ammoniumcarbonat und Ammoniumchlorid erfolgte. Der Aether wurde entwässert und verdampft. Dieses Sulfamid war in heissem Wasser leicht löslich, sowie in Alkohol und Aether, aus welchen es in prachtvollen, radial angeordneten, waselitartigen Formen krystallisirte.

¹⁾ Ann. d. Chem. 146, 142.

Fügt man zu der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung des Sulfamids Silbernitratlösung, so scheidet sich eine weisse, krystallinische Substanz, wahrscheinlich $C_9H_{11}SO_2NHAg$, ab.

p-Aethyltolunitril, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \cdot CN$, wurde durch Schmelzen des trocknen Natriumsalzes der Sulfosäure mit Kaliumcyanid gewonnen. Es bildet ein bräunlich-gelbes Oel, welches einen an Bittermandelöl erinnernden Geruch und einen scharfen beissenden Geschmack besitzt, und ist in Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen begann es bei 235° zu sieden, worauf die Temperatur unter Zersetzung der Substanz schnell stieg. Die Verseifung dieses Nitrils zu der entsprechenden Säure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \cdot COOH$, wurde durch Erhitzen mit starker Salzsäure in geschlossenem Rohre auf 200° versucht. Das Nitril liess sich indessen in die zugehörige Säure nicht verwandeln. Salzsäure schien keine Wirkung auszuüben.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}N$.

Procente: C 82.76, H 7.58.

Gef. » » 83.35, » 7.44.

Chlor-*p*-äthyltoluol, $C_6H_4 \cdot Cl \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Beim Einleiten von trockenem Chlor in auf 0° abgekühltes *p*-Aethyltoluol wird das Monochlorderivat erhalten. Dieses geht aber bei dem weiteren Durchgang des Chlors leicht in das Dichlorid über. In Gegenwart von Jod verwandelte sich indessen fast alles *p*-Aethyltoluol zunächst in das Monochlorderivat, welches vom Dichlorderivat durch fractionirte Destillation getrennt wurde und dann eine farblose Flüssigkeit mit einem angenehmen, an *p*-Bromtoluol erinnernden Geruch darstellt. Der Siedepunkt liegt bei $200-203^\circ$. Selbst bei -10° wird es noch nicht fest.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}Cl$.

Procente: Cl 22.98.

Gef. » » 23.34.

Dichlor-*p*-äthyltoluol, $C_6H_3 \cdot Cl_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$, wurde durch Einleiten von Chlor in kalt gehaltenes *p*-Aethyltoluol oder in das Monochlorderivat bei Gegenwart von Jod erhalten. Es war eine farblose dicke Flüssigkeit, welche bei $240-243^\circ$ unter sehr geringer Zersetzung siedet.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}Cl_2$.

Procente: Cl 37.56.

Gef. » » 36.98.

o-Brom-*p*-äthyltoluol, $C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \cdot Br$, wurde durch Einleiten von Brom in auf 0° gehaltenes *p*-Aethyltoluol dargestellt. Es ist schon früher, aber nicht eingehender, als ein Product der Untersuchung über den Einfluss substituierender Gruppen auf die Oxy-

dirbarkeit von Seitenketten beschrieben worden¹⁾. Man erhält es auch durch Einführung des Broms in *p*-Äthyltoluol in Gegenwart von Jod. Es besitzt einen angenehmen Geruch, wird bei -17.5° nicht fest und siedet bei $215-217^{\circ}$ (corr. bei $220-222^{\circ}$) unter geringfügiger, unter Abspaltung von Bromwasserstoff vor sich gehender Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}Br$.

Procente: Br 40.90.

Gef. » » 40.20.

Dibrom-*p*-äthyltoluol, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot C_2H_5 \cdot Br$, bildet sich beim Einleiten von Brom in *o*-Brom-*p*-äthyltoluol in Gegenwart von Jod. Sein Siedepunkt liegt bei $260-265^{\circ}$ (uncorr.). Obgleich keine Analysen angefertigt sind, so kann es doch keinem Zweifel unterliegen, dass das Dibromsubstitut vorliegt.

Chlor-*p*-äthyltoluolsulfosäure, $C_6H_2 \cdot Cl \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot SO_3H$, wurde hergestellt durch Erhitzen von Chlor-*p*-äthyltoluol mit Schwefelsäure auf 130° in derselben Weise wie die oben erwähnte *p*-Äthyltoluolsulfosäure. Lässt man sie im Vacuum einige Zeit stehen, so krystallisirt sie in glänzenden Blättchen, welche sich an der Luft schnell verflüssigen.

Das Baryumsalz: $(C_6H_2 \cdot Cl \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot SO_3)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt aus Wasser, in welchem es leicht löslich ist, in glänzenden Blättchen. In starkem Alkohol ist es in wasserfreiem Zustande leicht löslich.

Analyse: Berechnet für $(C_9H_{10}ClSO_3)_2Ba + 4H_2O$.

Procente: H_2O 10.71.

Gef. » » 10.48.

Berechnet für $(C_9H_{10}Cl \cdot SO_3)_2Ba$.

Procente: Ba 21.90.

Gef. » » 22.69.

Das Natriumsalz, $C_6H_2 \cdot Cl \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot SO_3Na$, krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in feinen Nadeln. Das lufttrockne Salz scheint kein Krystallwasser zu besitzen.

Chlor-*p*-äthyltoluolsulfochlorid, $C_6H_2 \cdot Cl \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot SO_2Cl$, wurde in derselben Weise gewonnen, wie das nicht chlorirte Product, und war ein gelbliches Oel, welches beim Abkühlen auf -15° sehr dickflüssig, aber nicht fest wurde.

Zufolge eines unglücklichen Zufalls konnte das entsprechende Sulfonamid, $C_9H_{10}Cl \cdot SO_2NH_2$, nicht hergestellt werden.

¹⁾ Diese Berichte 11, 225.

o-Brom-*p*-äthyltoluolsulfosäure, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot C_2H_5 \cdot SO_2H$,^{(1) (2) (4) (3)}
 wurde in der gebräuchlichen Weise aus *o*-Brom-*p*-äthyltoluol dargestellt.
 Nach einigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure krystallisirt es
 in dünnen Platten, welche sich an der Luft schnell verflüssigen.

Das Baryumsalz, $(C_9H_9 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot C_2H_5 \cdot SO_3)_2Ba + 5H_2O$,
 krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem es leicht löslich ist, in
 glänzenden Blättchen.

Analyse: Berechnet für $(C_9H_9Br \cdot SO_3)_2Ba, 5H_2O$.

Procente: H_2O 11.49.

Gef. » » 11.01.

Berechnet für $(C_9H_9BrSO_3)_2Ba$.

Procente: Ba 19.77.

Gef. » » 19.38.

Das Natriumsalz, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot C_2H_5 \cdot SO_3Na + H_2O$,
 krystallisirt aus Wasser, in welchem es ausserordentlich leicht löslich
 ist, in dünnen Blättchen.

Analyse: Berechnet für $C_9H_9Br \cdot SO_3Na + H_2O$.

Procente: H_2O 5.64.

Gef. » » 5.87.

o-Brom-*p*-äthyltoluolsulfochlorid, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot C_2H_5 \cdot SO_2Cl$,^{(1) (2) (4)}
 wurde in üblicher Weise durch Zusammenrühren des trocknen
 Natriumsalzes der Sulfosäure mit Phosphorpentachlorid hergestellt.
 Es war ein schweres, schwach gelbliches Oel, welches bei der Ab-
 kühlung auf -10° dickflüssig, aber nicht fest wurde.

o-Brom-*p*-äthyltoluolsulfamid, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot C_2H_5 \cdot SO_2NH_2$,^{(1) (2) (4) (3)}
 wurde auf die gebräuchliche Art bereitet. Es ist in warmem Wasser,
 aus welchem es sich in Flocken ausscheidet, etwas löslich, leicht lös-
 lich in Alkohol und Aether. Sein Schmelzpunkt liegt bei 143° .

Bei der Zugabe von Silbernitratlösung zu einer alkoholisch-
 ammoniakalischen Lösung des Sulfamids schied sich eine weisse,
 pulverige, wahrscheinlich nach der Formel $C_9H_9 \cdot Br \cdot SO_2NHAg$ zu-
 sammengesetzte Masse aus.

526. Emerich Szarvasy: Ueber neue arsen-selen- und arsen-selen-schwefelhaltige Verbindungen.

(Mittheilung aus dem allgem. chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Budapest.)

[Vorgelegt der kgl. ungar. Akademie der Wissenschaften in der Sitzung vom 21. October 1895.]

(Eingegangen am 28. October.)

Im Julihefte der »Ungarischen chemischen Zeitschrift«¹⁾ habe ich über diesen Gegenstand eine vorläufige Mittheilung gemacht. Inzwischen ist in der Septemberrummer der »Zeitschrift für anorganische Chemie«²⁾ eine Abhandlung von Clever und Muthmann erschienen, welche theilweise verwandtes Gebiet berührt. In Folgendem möchte ich daher meine bisher erzielten Resultate in aller Kürze mittheilen.

Von Arsenselenverbindungen waren bisher drei bekannt: As_2Se_3 , As_2Se_7 , $AsSe_8$. Arsentriselenid wurde durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile zuerst von Berzelius³⁾, später nach ähnlichem Verfahren von Little⁴⁾ dargestellt; Uelsmann⁵⁾ gelangte zu derselben Verbindung, indem er durch die salzsaure Lösung von arseniger Säure Selenwasserstoff leitete; derselbe stellte auch As_2Se_7 und $AsSe_8$ dar.

Die grosse Aehnlichkeit, welche Selen und Schwefel in ihrem ganzen chemischen Verhalten zeigen, machte es wahrscheinlich, dass auch diejenigen Selenide des Arsens darstellbar wären, deren entsprechende Sulfide schon bekannt sind. Ausgehend von dieser Annahme, stellte ich die folgenden Verbindungen dar: Arsenpentaselenid, Arsentriselenidisulfid, Arsendiselentrisulfid, Natriummonoselenarseniat und Natriumselenoarseniat.

Arsenpentaselenid.

Ich gelangte zu dieser Verbindung, indem ich die Bestandtheile im Verhältniss $As_2:Se_5$ — jedoch immer mit geringem Selenüberschuss — in einer mit Stickstoff gefüllten und geschlossenen Kaliröhre zusammenschmolz. Die Vereinigung findet bei ca. 400° statt und es bildet sich eine verhältnissmässig leicht bewegliche schwarze Schmelze. Nach dem Abkühlen resultirt ein schwarzer, lebhaft glänzender, sehr spröder Körper von muscheligem Bruch, der seiner Hauptmenge nach Arsenpentaselenid ist, mit mehr oder weniger Selen verunreinigt. Die zwei Körper wurden mit Hülfe von Vacuumdestillation getrennt.

¹⁾ Magy. Chem. Folyóirat 1, 7.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 1 u. 2.

³⁾ Berzelius, Lehrb. d. Chemie 2, 275.

⁴⁾ On Selenium Dissertation, Göttingen 1859.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 116, 123.

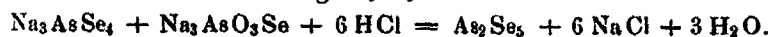
Will man ganz reines As_2Se_3 erhalten, so muss man die Destillation öfters wiederholen. Man kann das überschüssige Selen auch durch Extraction mittels Schwefelkohlenstoffs entfernen, doch ist dieser Weg ein überaus langwieriger. Die Verbindung krystallisirt zu erhalten, ist bisher nicht gelungen.

Analyse: Ber. Procente: As 27.53, Se 72.47.
Gef. » » 27.87, 27.72, 27.69, » 71.92, 72.01, 71.83.

Die somit nach As_2Se_3 zusammengesetzte Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich; concentrirte Salzsäure, Schwefelsäure greifen sie nur sehr langsam an; rauchende Salpetersäure oxydirt zu Seleniger- und Arsensäure. Alkalihydrate und sulfhydrate lösen die Verbindung leicht mit gelbbrauner Farbe; diese Lösungen zersetzen sich rasch an der Luft, Selen scheidet sich ab und in der Flüssigkeit ist arsenige Säure nachweisbar. Säuren scheiden aus der alkalischen Lösung des Pentaselenids einen rothbraunen, flockigen Niederschlag ab, der sich nach der Analyse als As_2Se_3 ergibt. Der auf solche Art dargestellte Körper war nur dann rein, wenn sämtliche Operationen in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt und sämtliche Lösungen vom absorbirten Sauerstoff vollkommen befreit wurden. Die Lösung des Arsenpentaselenids in Alkalihydraten erfolgt nach der Gleichung:



Säuren fällen aus der Lösung As_2Se_3 :



Das Arsenpentaselenid ist auch auf nassem Wege darstellbar, indem man das Natriumselenoarseniat durch Säuren zersetzt:



Analyse des so erhaltenen Productes:

Ber. Procente: As 27.53, Se 72.47.
Gef. » » 26.04, » 73.99.

Den um 1.52 pCt. zu hoch gefundenen Selengehalt schreibe ich der theilweisen Zersetzung des Selenwasserstoffes zu. Diese Darstellungsmethode habe ich blos ein einziges Mal angewandt, weil die Darstellung des Natriumselenoarseniat's mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist.

Behufs Ermittlung der Molekulargrösse des Pentaselenids bestimmte ich die Dichte seines Dampfes nach dem Vorgang von Victor Meyer¹⁾. Ich bediente mich derjenigen Methode, welche auch er bei seinen, bei hoher Temperatur ausgeführten Dampfdichtebestimmungen anwandte. Die zur Verdampfung der Substanz dienende Porzellanbirne wurde in einem Perrot'schen Ofen erhitzt; der ganze

¹⁾ Diese Berichte 12, 1112.

Apparat war mit trockenem, reinem Stickstoff gefüllt. Die Temperatur des Ofens bestimmte ich calorimetrisch.

I. Versuch. $D_1 = 9.652$, $t = 750-800^\circ$.
 II. » $D_1 = 9.531$, $t = 750-800^\circ$.

Die für As_2Se_5 berechnete Dichte D_1 beträgt 18.84, welcher Werth nahezu das Doppelte des experimentell gefundenen ist; hieraus folgt, dass das Pentaselenid bei dieser Temperatur in zwei Molekeln zerfällt. Die einzig wahrscheinliche Annahme ist, dass in dem Dampfgemische As_2Se_3 und Se_2 enthalten sind; die berechnete Dichte dieses Gemenges ist $D_1 = 9.424$, welche Zahl mit den obigen experimentellen Daten gut übereinstimmt. In diesem Verhalten gleicht das Pentaselenid jenen Arsenverbindungen, in welchen das Arsen fünfwerthig ist und aus welchen sich die beständigeren dreiwerthigen Verbindungen leicht bilden. Es ist z. B. bekannt, dass das Arsenpentoxyd schon bei schwacher Rothgluth in Trioxyd und Sauerstoff, das Pentasulfid¹⁾ in Trisulfid und Schwefel zerfällt.

Es schien nothwendig, zu entscheiden, wie sich das Pentaselenid bei noch höherer Temperatur verhält. Ich führte zwei Bestimmungen bei $1050-1100^\circ$ aus und fand die Dichte zu I. $D_1 = 6.161$, II. $D_1 = 6.27$; diese Werthe sind sehr nahe einem Drittel ($18.84 : 3 = 6.28$) der für As_2Se_3 berechneten Dampfdichte. Bei so hoher Temperatur zerfällt daher das Pentaselenid in drei Molekeln. Zwei Fälle sind hier möglich. Entweder findet ein vollständiger Zerfall in seine Bestandtheile statt und es bilden alsdann Arsen- und Selenmolekeln das Dampfgemisch, oder aber die Existenz einer bisher noch nicht beschriebenen Verbindung vorausgesetzt, sind As_2Se , Se_2 , Se_2 (berechnete $D_1 = 6.28$) Molekeln im Dampfe enthalten. In Angriff genommene Versuche sollen entscheiden, welche dieser beiden Annahmen die richtige ist.

Natriummonoselenarseniat.

Das Arsenpentaselenid ist in Alkalihydraten leicht löslich. Es schien interessant, zu untersuchen, was für Verbindungen sich bei diesem Process bilden. Ich bediente mich bei meiner Untersuchung des Natriumhydroxydes, da vorläufige Versuche zeigten, dass die so erhaltenen Producte am leichtesten darstellbar sind. Die Lösung des Pentaselenids in Natroulauge zersetzt sich an der Luft überaus rasch; ich war daher genöthigt, sämtliche Operationen in einer Wasserstoffatmosphäre und mit von absorbirtem Sauerstoff möglichst befreiten Lösungen auszuführen. Die entstehenden Salze sind leicht wasserlöslich und ungemein zersetzlich. Erst nach langen, vergeblichen Versuchen gelang es mir, ein Verfahren ausfindig zu machen, mit Hülfe dessen ich von den entstehenden Salzen so viel darstellen konnte, als

¹⁾ Compt. rend. 76, 2, 1205.

zu den Analysen und zur Ausführung einiger Reactionen erforderlich war. Am vortheilhaftesten ist das folgende Verfahren: in ca. 100 ccm 20—25 procentiger Natronlauge löst man unter Erwärmen 5—8 g Pentaselenid und fügt zu der Lösung so viel Methylalkohol, dass die hierdurch entstehende Trübung eben verschwindet; man lässt diese Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre ruhig stehen; bereits nach 12 Stunden beginnen sich Krystalle abzuschneiden; diese sind zweierlei Art: Farblose und lebhaft rubinrothe; ich vermochte dieselben durch fractionirte Krystallisation zu trennen, da die rothen Krystalle leichter löslich sind und sich daher erst später abscheiden. Die farblosen Krystalle sind prismatisch, öfters nadelförmig; einmal bildete sich ein 4 cm langer Krystall. Der physikalischen und krystallographischen Untersuchung steht die überaus grosse Zersetzlichkeit des Salzes im Wege. An der Luft verlieren die Krystalle ihren Glanz im Laufe einiger Minuten, werden undurchsichtig, Krystallwasser entweicht und sie röthnen sich in Folge von Selenabscheidung. In Wasser lösen sich die Krystalle sehr leicht, die Lösung ist farblos, doch trübt sie sich bald von frei werdendem Selen. Fügt man zur Wasserlösung dieses Salzes Säuren, so scheidet sich das gesammte Selen als rother Niederschlag ab und in der Flüssigkeit ist arsenige Säure nachweisbar. Das Salz enthält: Arsen, Selen, Natrium, Sauerstoff und Krystallwasser; letzteres entweicht vollständig in vacuo über Schwefelsäure. Die Analysen wurden auf folgende Weise ausgeführt: 0.4—0.6 g wurden mit rauchender Salpetersäure vorsichtig oxydirt, dieselbe verjagt und aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung das Selen durch Schwefeldioxyd niedergeschlagen, im Gooch'schen Tiegel getrocknet und gewogen. Im Filtrate wurde, nach Vertreiben der schwefligen Säure, das Arsen durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und nach dem von mir¹⁾ beschriebenen Verfahren bestimmt; in der von Arsenisulfid filtrirten Flüssigkeit das Natrium als Sulfat.

Analyse: Krystallwasserhaltige Substanz.

Ber. Procente: Na 14.19, As 15.41, Se 16.22, O (Diff.) 9.85, H₂O 44.33.
Gef. » » 14.18, » 15.72, » 15.86, » » 10.23, » 44.01.

Analyse: Krystallwasserfreie Substanz.

Ber. Procente: Na 25.49, As 27.68, Se 29.14, O (Diff.) 17.69.

Gef. » » 25.59, » 27.88, » 28.62, » » 17.91.

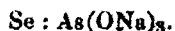
Aus diesen analytischen Daten ergibt sich die Molekularformel: $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{Se} + 12\text{H}_2\text{O}$ und die Benennung: Natriummonoselenarseniat. Eine analog zusammengesetzte Verbindung ist das Kaliumsulfoxyarseniat von Bouquet und Cloëz²⁾ und das diesem Salze entsprechende Säurehydrat, welches de Roy Me Cay³⁾ darstellte.

¹⁾ Magy. Chem. Folyóirat I, 2, 24.

²⁾ Annales de Chimie et de Physique 13, 44.

³⁾ Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 27, 632.

Eine wahrscheinliche Schlussfolgerung bezüglich der chemischen Constitution des Natriummonoselenarseniats zu ziehen, berechtigen die folgenden Reactionen. Aus seiner Wasserlösung fallen lösliche Metall- (Ag, Pb) salze momentan das entsprechende Selenid; hieraus folgt, dass das Selen in der Molekel nicht an Sauerstoff gebunden ist. Säuren fällen aus der wässrigen Lösung das gesammte Selen und arsenige Säure ist in der Flüssigkeit enthalten, die Bindung des Selens kann somit nur eine sehr schwache sein. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich die Constitution zu:



Man kann daher diese Verbindung als arsensaures Natrium auffassen, in welchem ein Sauerstoff durch ein Selenatom ersetzt ist.

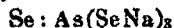
Natriumselenoarseniat.

Zugleich mit dem Natriummonoselenarseniat scheidet die Lösung des Pentaselenids in Natronlauge auch rubinrothe nadelförmige Krystalle ab. Diese werden an der Luft alsbald undurchsichtig und zersetzen sich unter Krystallwasserverlust. In Wasser lösen sie sich sehr leicht mit gelblich-branner Farbe; nach kurzer Zeit scheidet sich aus der Lösung Selen ab. Säuren fällen aus der wässrigen Lösung dieses Salzes unter Selenwasserstoffentbindung As_2Se_5 in Form eines röthlich-braunen flockigen Niederschlages. Auch dieses Salz verliert in vacuo über Schwefelsäure vollständig sein Krystallwasser.

Analyse:	Ber. Procento:	Na 11.11,	As 12.06,
	Gef. »	» 11.23, 11.30,	» 12.31, 12.21,
	Ber. Se 50.80,	H ₂ O 26.03.	
	Gef. » 50.11, 50.26,	» 25.40, 25.62.	

Hiernach ergibt sich die Formel: $\text{Na}_3\text{AsSe}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$; das ist: Natriumselenoarseniat. Wir kennen bereits ähnlich zusammengesetzte Salze, als da sind: Na_3AsS_4 , $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{SbSe}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$.

Die Structurformel ergibt sich nach Analogie:



Bemerkenswerth scheint mir die Eigenschaft des Salzes, dass es, in krystallwasserfreiem Zustande an der Luft auf 95—100° erhitzt, Sauerstoff bindet und zwar successive immer mehr und mehr, bis sein Gewicht endlich constant wird. Der so entstandene Körper ist vom abgeschiedenen Selen dunkelroth, doch sind die Umrisse der Krystalle erhalten; in Wasser löst sich dieser Körper unter Zurücklassung von Selen und in der Lösung ist Arsensäure nachweisbar. Das Gewicht von 0.1359 g krystallwasserfreiem Natriumselenoarseniat nahm um 0.019 g zu; das Gewicht des aufgenommenen Sauerstoffs ist somit nahezu gleich demjenigen (0.0188), welches erforderlich ist, um das Selen im Natriumselenoarseniat vollständig zu substituiren.

Arsentriselendisulfid.

Arsendisulfid und Selen wurden im Gewichtverhältnisse $\text{As}_2\text{S}_3 : 3\text{Se}$ in einer mit Stickstoff gefüllten Glasröhre zusammengeschmolzen und das Product durch öftere Vacuumdestillation gereinigt. Es wurde so ein schwarzer, lebhaft glänzender Körper von muscheligen Bruch erhalten, welcher in dünner Schicht mit purpurrother Farbe durchscheinend ist.

Analyse: Ber. Procente: As 33.26, Se 52.54, S 14.20.
Gef. » » 33.00, 33.45, » 52.03, 52.16, » 14.37, 14.29, 14.11.

Aus der procentischen Zusammensetzung folgt somit die Formel: $\text{As}_2\text{Se}_3\text{S}_2$. Sowohl in ihren physikalischen, als auch chemischen Eigenschaften ist diese Verbindung dem Arsenpentaselenid sehr ähnlich. Sie ist in den gebräuchlichen anorganischen und organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Alkalihydrate und Sulfhydrate lösen sie leicht mit gelber Farbe. Aus ihrer Lösung in Natronlauge scheiden Säuren einen rothen flockigen Niederschlag ab, welcher in vacuo über Schwefelsäure zu einem rothen Pulver zerfällt; dieses schwärzt sich um 100° und schmilzt bei 240° ; nach dem Erkalten erstarrt, nimmt es ein der Ausgangssubstanz ähnliches Aeusseres an und ist nach der Analyse mit derselben auch identisch.

Analyse des rothen Pulvers:

Ber. Procente: As 33.26, Se 52.54, S 14.20.
Gef. » » 33.51, » 52.13, » 14.01.

Die Lösung des Arsentriselendisulfids in Natronlauge zersetzt sich an der Luft, indem sich Selen abscheidet, doch findet diese Zersetzung nicht so rasch wie beim Pentaselenid statt. Aus der Lösung scheidet sich ein Gemenge orangerother und weisser Krystalle ab. Der Lösungsvorgang ist voraussichtlich durch eine der folgenden Gleichungen ausdrückbar:



In Angriff genommene Versuche sollen entscheiden, welche Gleichung die richtige ist.

Die Dampfdichte des Arsentriselendisulfids wurde auf ähnliche Weise, wie beim Pentaselenid, bestimmt. Temperatur des Ofens $550-600^\circ$; gefunden $D_1 = 11.35$. Die für $\text{As}_2\text{Se}_3\text{S}_2$ berechnete Dichte ist $D_1 = 15.59$; es ist somit klar, dass ein Zerfall der Molekel stattgefunden; per analogiam ist es am wahrscheinlichsten, dass sie in As_2Se_3 und S_2 dissociirt, indem das Selen mit dem Arsen verbunden bleibt; diese Voraussetzung wird durch Potilitzin's¹⁾ Untersuchungen sehr wahrscheinlich gemacht; dieser Forscher untersuchte die Wirkung

¹⁾ Diese Berichte 12, 697.

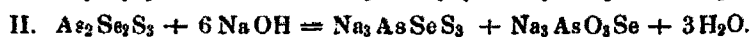
des Selen auf Metallsulfide bei hoher Temperatur und fand, dass das Selen — von höherem Atomgewicht — den Schwefel verdrängt. Die für ein Dampfgemenge As_2Se_3 und S_2 berechnete Dichte ist $D_1 = 7.79$; die experimentell gefundene Zahl ist jedoch höher; hieraus folgt, dass im Dampfgemische Bestandtheile von grösserer Dichte enthalten waren. Wir wissen aus den Untersuchungen von Dumas¹⁾, Mitscherlich²⁾ und Victor Meyer³⁾, dass die Schwefelmolekel um 550° sechsatomig ist; berechnet man nun die Dampfdichte für ein Gemenge von $3(\text{As}_2\text{Se}_3)$ und S_6 so ergibt sich dieselbe zu, $D_1 = 11.697$, welcher Werth mit der experimentell gefundenen Zahl gut übereinstimmt. Es ist daher wahrscheinlich, dass in dem Dampfgemische Arsentriselenid und sechsatomige Schwefelmolekeln enthalten sind. Diese experimentellen Daten rechtfertigen daher die Benennung dieser Verbindung als Arsentriselenidisulfid, obwohl ihre Darstellungsmethode die Benennung: Arsenisulfotriselenid nahelegen würde.

Arsendiselentrisulfid.

Arsentrisulfid und Selen wurden im Gewichtsverhältnisse As_2S_3 :
 Se_2 in einer mit Stickstoff gefüllten Röhre zusammengeschmolzen und das Product durch öfters wiederholte Vacuumdestillation gereinigt. Diese Verbindung unterscheidet sich von der Vorhergehenden äusserlich nur dadurch, dass sie auch in dickerer Schicht mit rubinrother Farbe durchscheinend ist.

Analys: Ber. Procente: Ag 37.13, Se 39.09,
Gef. » » 37.34, » 38.63, 38.71, 38.75,
Ber. S 23.78.
Gef. » 23.61, 23.85, 23.88.

Hieraus ergibt sich die Molekularformel zu: $\text{As}_2\text{Se}_2\text{S}_3$, das ist: Arsenidiselentrisulfid. Lösungsmitteln gegenüber verhält es sich genau wie Arsentriselenidisulfid. Alkalihydrate und Sulphydrate lösen die Substanz mit lichtgelber Farbe; aus ihrer Lösung in Natriumhydroxyd scheidet Salzsäure sie als orangerother Niederschlag wieder ab. Aus der Lösung des Arsenidiselentrisulfids in Natronlauge stellte ich citronengelbe und weisse Krystalle dar. Der Lösungsvorgang in Alkalihydraten kann ebenfalls auf zweierlei Art vor sich gehen.



Die Untersuchung der Krystalle wird entscheiden müssen, welche Gleichung die richtige ist. Ich habe das Arsenidiselentrisulfid auch auf nassem Wege dargestellt, indem ich As_2S_3 in Natronlauge löste

¹⁾ Annal. chim. phys. [2] 1832, 50, 172.

²⁾ Annal. Phys. Chem. 1833, 29, 193. Annal. d. Chem. 1834, 12, 137.

³⁾ Diese Berichte 11, 2256.

und dann noch so viel Selen eintrug, als die Formel $As_2Se_2S_3$ verlangt; Säuren scheiden aus dieser Lösung einen orangeröthen Niederschlag ab, welcher nach der Analyse

Ber. Procente: As 37.18, Se 39.09, S 23.78.

Gef. » » 37.21, » 38.70, » 23.66.

$As_2Se_2S_3$ ist. Interessant ist, dass das Selen, welches sich in Natronlauge nur nach langem Kochen löst, von der alkalischen Arsentrisulfidlösung mit grosser Leichtigkeit aufgenommen wird.

Die Dampfdichte dieses Körpers bestimmte ich bei ca. 750° und wurde $D_1 = 6.402$ gefunden; die berechnete Dampfdichte ist $D_1 = 13.964$, also nahezu das Doppelte der experimentell gefundenen Zahl; es ist daher wahrscheinlich, dass die Molekel in 2 Theile zerfällt und der Dampf entweder aus As_2Se_2S und S_2 oder aus As_2S_3 und Se_2 Molekeln besteht. In Anbetracht, dass das Selen bei hoher Temperatur den Schwefel aus seinen Metallverbindungen verdrängt, ist es sehr wahrscheinlich, dass der Dampf ein Gemenge von As_2Se_2S ¹⁾ und S_2 Molekeln ist.

Die Nomenclatur ist daher aus ähnlichen Gründen wie bei der vorhergehenden Verbindung berechtigt.

527. Victor Valentin: Ueber $\alpha\alpha$ - β -Trihalogenbuttersäuren aus den geometrisch-isomeren α -Halogenacrylensäuren.

(Eingegangen am 26. October.)

(Aus der Dissertation des Verf. mitgetheilt von Johannes Wislicenus.)

1. $\alpha\alpha$ - β -Trichlorbuttersäure aus den α -Chloracrylensäuren.

Die beiden α -Chloracrylensäuren (99.2° und 66.5° Schmp.) nehmen, wenn in ihre Schwefelkohlenstofflösung Chlorgas eingeleitet wird, dasselbe schnell auf und verwandeln sich dabei in die gleiche Trichlorbuttersäure. Da letztere in Schwefelkohlenstoff beträchtlich leichter löslich ist als die Ausgangsverbindungen, so ist es nicht nothwendig, dieselben vollständig zu lösen, sondern es genügt, sie mit der fünffachen Menge Schwefelkohlenstoff zu übergiessen und nun trocknes Chlor hinzutreten zu lassen. Ist der Gasstrom ein schneller, so erwärmt sich die Flüssigkeit beträchtlich und wird zweckmässig von aussen gekühlt.

Sobald das Chlor unabsorbirt hindurchgeht, unterbricht man den Strom und lässt die tief grüngelbe Flüssigkeit 12 Stunden im Dunkeln stehen. Erscheint sie dann nahezu entfärbt, so wird noch einmal mit Chlor gesättigt und schliesslich Lösungsmittel und Chlorüberschuss

¹⁾ As_2Se_2S wurde von Gerichten dargestellt. Diese Berichte 7, 26.

in trocknen Luftströme vollkommen abgedunstet. Es hinterbleibt eine weisse Krystallmasse, welche bei Anwendung entwässelter Ingredienzien vollkommen trocken ist und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Petrolhexan rein gewonnen wird.

α - β -Trichlorbuttersäure aus α -Chlorcrotonsäure vom Schmp. 99.5° , $\text{CH}_2\text{CHCl}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$, krystallisirt meist in rhombischen Tafelchen, seltener in Nadeln und Prismen und schmilzt bei 59.5° — 60° . An feuchter Luft zieht sie begierig Wasser an und zerfliesst — schneller noch beim Uebergiessen mit wenig Wasser — zu farblosem Oel, welches sich in 20—25 Th. Wasser klar löst.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_2$.

Procente: Cl 55.61.

Gef. » » 55.64, 55.55, 55.58.

Eigenschaften und Zusammensetzung stimmen daher vollkommen mit denjenigen der durch Oxydation von Butylchloral zuerst von Krämer und Pinner¹⁾ dargestellten, von Judson²⁾, Garzaroli³⁾ weiter untersuchten Trichlorbuttersäure überein. Zur vollständigen Identificirung wurde aus ihr und aus käuflicher Trichlorbuttersäure das höchst charakteristische, in Aether lösliche, in kulturem Wasser fast unlösliche Bleisalz dargestellt, indem frisch gefälltes, mit Wasser, Alkohol und trockenem Aether ausgewaschenes Bleicarbonat in Aether suspendirt und nach Zusatz von Trichlorbuttersäure so lange geschüttelt wurde, bis jede Spur von Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte. Die vom Bleicarbonat abfiltrirte Lösung hinterliess in beiden Fällen beim Verdunsten im trocknen Luftströme ein farbloses, im Exsiccator nicht ganz fest werdendes Oel, welches an feuchter Luft allmählich krystallinisch erstarrte. Bei Anwendung von wasserhaltigem Aether resultirte sofort das krystallinische Salz.

Analyse des vacuumtrocknen Bleisalzes $(\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_2)_2\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$ aus beiden Säuren.

Ber. Procente: H_2O 5.77, Pb 33.17.

Gef. » » 5.89, 5.85, » 32.90, 33.05.

α - β -Trichlorbuttersäure aus α -Chlorisocrotonsäure vom Schmp. 66.5° ⁴⁾. Die letztere verhält sich bei der Aufnahme von Chlor genau wie die α -Chlorcrotonsäure und liefert bei 59.5° — 60° schmelzende Trichlorbuttersäure, welche in rhombischen Tafeln krystallisirt und durch Wasser in ein in 20—25 Th. Wasser lösliches Oel verwandelt wird.

Analyse: Ber. Procente: Cl 55.61.

Gef. » » 55.56.

Das Bleisalz besass genau die oben beschriebenen Eigenschaften.

¹⁾ Diese Berichte 3, 389.

²⁾ Diese Berichte 3, 785.

³⁾ Ann. d. Chem. 182, 181.

⁴⁾ Wislicenus, diese Berichte 20, 1008.

Zersetzung des $\alpha\alpha$ - β -trichlorbuttersauren Natriums in der Wärme. Die neutralen Natriumsalze käuflicher, der aus α -Chlorcrotonsäure und der aus α -Chlorisocrotonsäure erhaltenen Trichlorbuttersäure zersetzen sich beim Erwärmen schon unterhalb 100° unter starker Kohlensäureentwicklung und Trübung und liefern als Destillat ein farbloses schweres Oel, das schon von Judson ¹⁾ beim Kochen des Silbersalzes, mit Wasser gewonnene bei 78° ohne Vor- und Nachlauf siedende $\alpha\alpha$ -Dichlorpropylen $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CCl}_2$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 63.96.
Gef. „ „ 63.62, 63.79.

Dasselbe riecht angenehm ätherartig wenn es frisch ist, nimmt aber an der Luft mit der Zeit einen unangenehmen scharfen Geruch an und entwickelt dabei schwache Salzsäurenebel.

2. $\alpha\alpha$ - β -Tribrombuttersäure aus den α -Bromcrotonsäuren.

Nach Michael und Norton ²⁾ sollten die beiden α -Bromcrotonsäuren sich mit 2 Atomen Brom zu zwei anscheinend verschiedenen Tribrombuttersäuren verbinden. Für die aus α -Bromcrotonsäure vom Schmp. 106.5° entstehende Tribrombuttersäure gaben sie den Schmelzpunkt zu 111° , für die aus α -Bromisocrotonsäure vom Schmp. 92° dagegen zu 114° und behaupteten, dass die erstere in Wasser leicht, die letztere dagegen schwerer löslich sei. Damals wurden beide Bromcrotonsäuren noch für structurverschieden gehalten. Später erkannten Michael und Browne ³⁾ die β -Bromcrotonsäure vom Schmp. 92° als Allo- α -Bromcrotonsäure ⁴⁾, welche nach Michael und Pendleton ⁵⁾ die gleiche Tribrombuttersäure wie die Isomere liefert, für welche nun der Schmelzpunkt zu 115.5° — 116° gefunden wurde.

Dieselbe Beobachtung habe ich bereits zu einer Zeit gemacht, in welcher die Versuche der beiden Letztgenannten noch nicht veröffentlicht waren. Beide geometrisch-isomeren α -Bromcrotonsäuren verbanden sich in Schwefelkohlenstofflösung leicht mit Brom und hinterliessen nach Abdunsten des Lösungsmittels im trocknen Luftstrome feste Massen, welche aus Aether umkrystallisirt in glänzenden Prismen vom Schmp. 115° — 115.5° erhalten wurden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}_2$.

Ber. Procente: Br 73.85.

Tribrombuttersäure aus α -Bromisocrotons.: Gef. „ „ 73.74, 73.64.
„ „ α -Bromcrotonsäure: „ „ „ 73.93.

Zersetzung des tribrombuttersauren Natriums in der Wärme. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes trübte sich bei

¹⁾ Diese Berichte 3, 739.

²⁾ Diese Berichte 14, 1202.

³⁾ American Chem. Journ. 9, 280.

⁴⁾ Vergl. Wislicenus, Ueber die räumliche Anordnung der Atome, Leipzig 1877, S. 44.

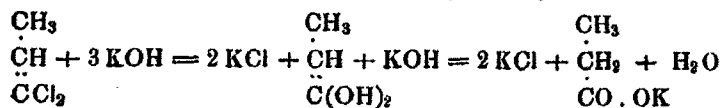
⁵⁾ Michael und Pendleton, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 1.

noch niedrigerer Temperatur als diejenige des trichlorbuttersauren Natriums unter Kohlensäureentwicklung und liess beim Kochen mit den Wasserdämpfen ein farbloses schweres Oel übergehen, von welchem ohne besondere Vorsicht 75 pCt. der nach der Gleichung $C_4H_4Br_2NaO_2 = CO_2 + NaBr + C_3H_4Br_2$ berechneten Menge erhalten wurde. Dieses $\alpha\alpha$ -Dibrompropylen $CH_3 \cdot CH \cdot CBr_2$ wurde mit Chlorcalcium getrocknet und destillierte glatt zwischen 125° und 126° . Frisch dargestellt roch es angenehm ätherisch, nahm aber beim Stehen an der Luft noch leichter als das $\alpha\alpha$ -Dichlorpropylen unter Entwicklung von Bromwasserstoffnebeln den unangenehmen scharfen Geruch an.

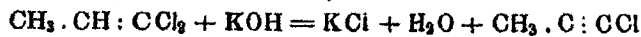
Analys: Ber. Procente: Br 80.00.

Gef. » » 79.33, 79.74.

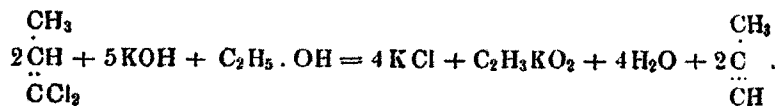
Verhalten der $\alpha\alpha$ -Dihalogenpropylene gegen alkoholische Kalilösung. Das $\alpha\alpha$ -Dichlorpropylen und $\alpha\alpha$ -Dibrompropylen hatte ich in solcher Menge gewonnen, dass ich sie auf ihr Verhalten gegen alkoholische Kalilösung untersuchen konnte. Es erschien denkbar, dass dabei ein Uebergang in Propionsäure



stattfinden, oder aber unter Abspaltung von Halogen und Wasserstoff zunächst α -halogensubstituirtes Allylen



entstehen, oder endlich das letztere durch gleichzeitige reducirende Wirkung der alkoholischen Kalilösung in das Allylen selbst übergeführt werden konnte:



Die letztere Umwandlung findet nun wirklich statt, wenn die beiden Dihalogenpropylene mit einem Ueberschusse von Kali in absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt werden. Die Zersetzung tritt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, und auch bei 100° kaum bemerkbar ein, wohl aber bei 150° . Indessen ist von dem $\alpha\alpha$ -Dichlorpropylen selbst nach 4tägigen Erwärmen auf letztere Temperatur erst ein Theil umgewandelt, während das $\alpha\alpha$ -Dibrompropylen schon nach 12 Stunden vollkommen zersetzt ist.

Die wieder erkalteten Röhren, in denen sich viel Kaliumhaloid abgeschieden hat, öffnen sich beim Anschmelzen der Spitze unter starkem Druck und es strömt ein ganz wie Allylen riechendes, mit stark leuchtender Flamme brennendes Gas aus. Um seine Natur zu erkennen, wurden die Röhren in einem Kochsalz-Eisgemenge stark

erkältet, geöffnet und schnell ein Kautschukrohr übergeschoben, welches das aus den allmählich erwärmten Röhren entweichende Gas in mit ammoniakalischer Chlorsilberlösung gefüllte Kugelapparate übertreten liess. Es entstanden weisse voluminöse Niederschläge, welche auf Filtern gesammelt, gut ausgewaschen und über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrocknet wurden. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche verpufften sie heftig und entwickelten beim Erwärmen mit Salzsäure wieder Allylen. Die Mengen des dabei abgeschiedenen Chlorsilbers entsprachen dem für Silberallylen, C_3H_5Ag , berechneten Werthe.

Analyse: Ber. Procente: Ag 73.47

Gef. » » 73.16 aus Dichlorpropylen.

» » » 73.35 » Dibrompropylen.

Die vom Kaliumhaloid nach dem Austreiben des Allylens abfiltrirten alkoholischen Lösungen wurden mit Wasser vermischt, wobei die mit Dibrompropylen erhaltene klar blieb, die vom Dichlorpropylen stammende sich unter Abscheidung des unveränderten Antheiles der öligen Verbindung trübte. Die wässrig-alkoholischen Lösungen wurden mit Schwefelsäure genau neutralisirt, auf dem Wasserbade verdampft, die Rückstände bei 120° getrocknet und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Es hinterblieben sehr geringe Mengen eines stark hygroskopischen Salzes, die zu weiterer Untersuchung nicht ausreichten, beim Ansäuern mit Schwefelsäure aber starken Essigsäuregeruch entwickelten. Ob auch Propionsäure vorhanden war, konnte nicht festgestellt werden.

Leipzig, I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

528. Wl. Szenic und R. Taggesell: Ueber Derivate der β -Chlorcrotonsäure.

(Eingegangen am 26. October.)

(Aus den Dissertationen der Verfasser mitgetheilt von Joh. Wislicenus.)

Wie vorauszusehen war, liefern die beiden geometrisch isomeren β -Chlorcrotonsäure bei directer Verbindung mit Chlor dieselbe α - β - β -Trichlorbuttersäure, $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CO \cdot OH$.

Um die letztere zu gewinnen, wurden die nach Geuther's Methode¹⁾ aus Acetessigestern und Phosphorpentachlorür dargestellten und getrennten β -Chlorcrotonsäuren in etwa dem 5fachen Gewichte Schwefelkohlenstoff gelöst und ein Strom vollkommen getrockneten Chlorgases schnell eingeleitet. Die Absorption findet unter beträcht-

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1871, 240.

licher Erwärmung statt, so dass man zweckmässig von aussen kühlt. Unterbricht man den Chlorzutritt, ehe die Chlorcrotonsäuren vollständig gesättigt sind, so verschwindet die gelbgrüne Färbung nach kurzem Stehen. Sie bleibt selbst nach mehreren Tagen im Dunkeln unverändert, sobald ein Chlorüberschuss zugegen ist. In der Regel wurde der Chlorstrom erst unterbrochen, wenn weder Erwärmung noch Absorption mehr zu bemerken waren, die Lösung für 24 Stunden im Dunkeln sich selbst überlassen und dann das Lösungsmittel vor der Wasserluftpumpe im getrockneten Luftstrome vollständig abgedunstet.

In jedem Falle hinterblieb eine schneeweisse Krystallmasse, welche bei Anwendung vollkommen trockner Materialien beim Abpressen zwischen Filtrirpapier nichts Flüssiges an letzteres abgab, unter wenig Wasser aber bald zu farblosem schwerem Oele zerfloss, das sich erst in viel Wasser vollkommen löste.

Aus Petroläther von 40–50° Siedepunkt lässt sie sich leicht umkrystallisiren, sowohl durch allmähliches Verdunsten der kalt gesättigten, als auch durch Abkühlen der in der Wärme hergestellten, sehr concentrirten Lösung. Die Krystalle sind rhombische Tafeln, welche bei 51.5–52° schmelzen, unter Wasser zu Oel zerfliessen, welches sich nur schwer in Wasser löst, und von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ausserordentlich leicht und in grosser Menge aufgenommen werden.

Analyse: Ber. Proc.: C 25.07, H 2.61, Cl 55.61.

Präparat aus β -Chlorcrotonsäure: Gef. » » 24.75, » 2.78, » 55.45, 55.52.

» » β -Chlorisocrotonsäure: » » » 25.28, » 2.66, » 55.57, 55.49.

Zurückführung der α - β - β -Trichlorbuttersäure in β -Chlorcrotonsäuren. Eine wässrige Lösung der α - β - β -Trichlorbuttersäure wird von granulirtem Zink langsam verändert. Anfangs entwickelt sich etwas Wasserstoff in Bläschen und es scheiden sich Kryställchen von Zinksalzen aus, welche unveränderte Trichlorbuttersäure neben Chlorcrotonsäure enthalten. Bei mehrwöchigem Stehen verschwindet erstere vollständig und geht in letztere über. Als nach 6 Wochen das überschüssige Metall herausgenommen, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure stark übersättigt und ausgeäthert wurde, hinterliess die filtrirte ätherische Lösung beim Verdunsten eine krystallinische Masse, welche nach dem Abpressen und Trocknen zwischen 45 und 56° schmolz. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, aus Aether oder Petroläther daraus einheitliche Körper darzustellen, gelang nicht, wohl aber konnte sie durch Destillation mit Wasserdämpfen in einen mit diesen leicht flüchtigen und einen schwer flüchtigen Bestandtheil zerlegt werden.

Der erstere bestand aus β -Chlorisocrotonsäure, denn er nahm beim Umkrystallisiren aus Petroläther bald den Schmelzpunkt

59.5° an, welcher auch weiterhin constant blieb. Die Formen der Krystalle — lange Nadeln und Prismen — waren absolut diejenige der aus Acetessigester gewonnenen β -Chlorisocrotonsäure. Die Analyse führte zur Formel $C_4H_5ClO_2$.

Ber. Procents: C 39.83, H 4.15, Cl 29.46.

Gef. » » 39.85, » 4.21, » 29.44, 29.24.

Durch Ausäthern des wässrigen Rückstandes der Destillation wurde eine zweite, höher schmelzende Säure gewonnen, welche nach einmaligem Umkrystallisiren den weiterhin nicht mehr veränderlichen Schmelzpunkt 94.5° annahm. Dieselbe ist, da auch sie zur gleichen Formel stimmende Analysenresultate ergab, β -Chlorcrotonsäure.

Gef. Procents: C 39.93, H 4.31, Cl 29.36.

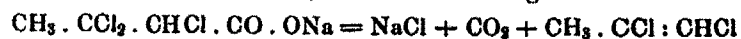
α - β - β -Trichlorbuttersäure liefert daher bei Entziehung von zwei Chloratomen in überwiegender Menge β -Chlorisocrotonsäure neben etwas β -Chlorcrotonsäure.

Zersetzung des α - β - β -trichlorbuttersauren Natriums in der Wärme. Eine durch Sättigung der Säuren mit kohlensaurem Natrium hergestellte Lösung des α - β - β -trichlorbuttersauren Natriums entwickelt beim Erhitzen bis zum Sieden längere Zeit Kohlensäure und gleichzeitig geht mit den Wasserdämpfen ein schweres farbloses Oel über. Dieses wurde mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, wobei es zwischen 84 und 86° destillirt. Chlorbestimmungen ergaben Werthe, welche sehr gut zu den für Dichlorpropylen berechneten stimmten.

Analyse: Ber. Procents: Cl 63.96.

Gef. » » 63.84, 63.81, 63.95.

Die Ausbeute an diesem, nach der Gleichung



gebildeten $\alpha\beta$ -Dichlorpropylen beträgt etwa 65 pCt. von der theoretisch berechneten Menge.

Dieses Dichlorpropylen absorbt trocknes Chlorgas mit grosser Begierde und unter so beträchtlicher Wärmeentwicklung, dass von aussen gekühlt werden muss. Als das Gas unabsorbt hindurchging, wurde das Einleiten unterbrochen und nach einiger Zeit zur Entfernung des unveränderten Chlors ein trockner Luftstrom bis zur Entfärbung des Oeles hindurchgesogen. Bei der Destillation desselben ging weit aus die grösste Menge zwischen 150 und 165° über, dann stieg das Thermometer rasch bis 200°, indem bald kohlige Zersetzung eintrat. Durch wiederholte Rectification des ersteren Antheiles wurden schliesslich unter nur geringem Verluste ein constant zwischen 153 und 154° siedendes farbloses Oel gewonnen, welches sich mit Aether und Alkohol mischt, aus letzterem aber durch Wasser grösstentheils

wieder abgeschieden wird. Es ist, wie zwei Chlorbestimmungen zeigten, das erwartete Tetrachlorpropan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$.

Procente: C 78.02.

Gef. » » 78.26, 78.07.

Durch Aetzkali liess sich dieses Tetrachlorpropan sehr leicht in ein Trichlorpropylen verwandeln. Es wurden zu diesem Zwecke 15 g des Tetrachlorürs mit wenig absolutem Alkohol vermischt und zu der von aussen gekühlten Flüssigkeit 5 g reines festes Aetzkali (1 Mol.) hinzugegeben. Die Masse erwärmte sich bald so stark, dass der Alkohol lebhaft kochte, wobei sich viel Chlorkalium als feines Krystallpulver abschied. Zur Vollendung der Reaction wurde dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und schliesslich so viel Wasser hinzugefügt, dass alles Chlorkalium in Lösung ging. Hierbei schied sich ein Oel ab, welches getrocknet und rectificirt wurde. Die Hauptmenge ging bei $116-117^\circ$ über, änderte bei wiederholter Destillation ihren Siedepunkt nicht, und gab bei der Analyse Werthe, welche zur Formel eines Triphlorpropylens, $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{CCl}_2$ (?), stimmten.

Analyse: Ber. Procente: Cl 73.20.

Gef. » » 73.07, 73.31.

Es ist nach Feststellung dieser Thatsachen wohl nicht zu bezweifeln, dass das oben beschriebene Tetrachlorpropan vom Sdp. $153-154^\circ$ identisch ist mit der von Borsche und Fittig¹⁾ bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorür auf unsymmetrisches Dichloraceton gewonnenen Verbindung, für die sie den Siedepunkt zu 153° fanden und welche durch alkoholische Kalilösung in ein bei 115° destillirendes Trichlorpropylen überging. Das von uns aus dem Natriumsalze der Trichlorbuttersäure gewonnene Dichlorpropylen stimmt in seinem Siedepunkte ($84-86^\circ$) zwar mit dem Acroleinchlorid, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CHCl}_2$ (84.4°), überein, kann aber unmöglich dessen Constitution haben, sondern muss nach seiner Entstehung $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{CHCl}$ sein. Als solches sollte es mit dem von Friedel und Silva²⁾ aus gechlortem Chloracetol durch Erhitzen mit Wasser gewonnenen Dichlorpropylen, für welches der Siedepunkt zu 75° angegeben wurde, structuridentisch sein. Ob die letztere Angabe auf einem Irrthum beruht, oder ob hier ein Fall geometrischer Isomerie vorliegt, kann nur durch besondere Versuche entschieden werden.

Abspaltung von Chlorwasserstoff aus der α - β - β -Trichlorbuttersäure. Versetzt man eine alkoholische Lösung von α - β - β -Trichlorbuttersäure mit einer ebensolchen von 2 Mol. Aetzkali, so findet unter starker, leicht bis zum Sieden ansteigender Erwärmung

¹⁾ Ann. d. Chem. 133, 114.

²⁾ Compt. rend. 74, 807.

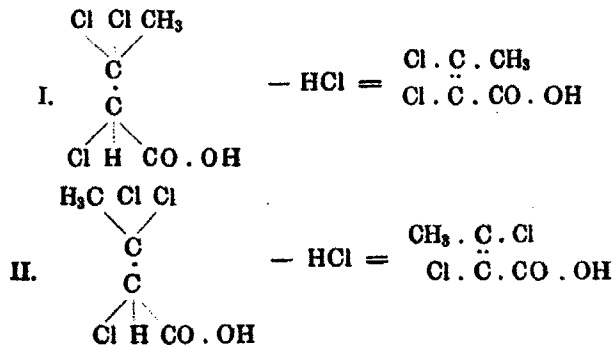
reichliche Ausscheidung von Chlorkalium statt. Nach vollendeter Reaction hinterlässt die Flüssigkeit beim Eindampfen auf dem Wasserbade ein weisses Salzgemisch, welches beim Ausschütteln seiner wässrigen, mit Schwefelsäure übersättigten Lösung mit Aether an diesen eine starke Säure abgibt, die beim directen Verdunsten als Oel, nach längerem Stehen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium aber als Krystallmasse zurückbleibt. Sie ist in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Ligroin ausserordentlich leicht löslich und zerfliesst unter wenig Wasser zu farblosem Oele, löst sich aber im 25fachen Gewichte wasserklar auf.

Sie ist indessen kein einheitlicher Körper, sondern lässt sich durch Behandeln mit kleinen Mengen leicht (40—45°) siedendem Petroläther in zwei Säuren von verschiedenen Schmelzpunkten zerlegen. Weitans die Hauptmenge ist der leichter lösliche Bestandtheil, welcher nach öfterem fractionirten Krystallisiren aus Petroläther schliesslich den constanten Schmelzpunkt 75.5° annimmt. Die schwerer lösliche Säure dagegen, welche sich nur in sehr kleiner Menge bildet, nahm beim Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 92° an. Beide Säuren sind Dichlorcrotonsäuren, $C_4H_4Cl_2O_2$.

Ber. Proc.: C 30.97, H 2.58, Cl 45.80.
 (Säure v. Schmp. 75.5°) Gef. » » 30.72, 31.19, » 2.94, 2.86, » 46.07, 46.01.
 (» » » 92°) » » » 30.87, » 2.64, » 45.83.

Das bei 75° schmelzende Hauptproduct der Zersetzung der $\alpha\beta$ -Trichlorbuttersäure durch Alkali ist zweifellos eine $\alpha\beta$ -Dichlorcrotonsäure, $CH_2.CCl.CO.OH$, die höher schmelzende Isomere dagegen könnte entweder eine strukturverschiedene $CH_2:CCl.CHCl.CO.OH$, oder aber eine mit der ersteren strukturidentische und geometrische Isomere sein.

Die $\alpha\beta\beta$ -Trichlorbuttersäure nämlich besitzt zwei Configurationen, welche den Austritt des Wasserstoffatoms mit einem der β -ständigen Chloratome ermöglicht, von welchen jede zu einer anderen $\alpha\beta$ -Dichlorcrotonsäure führen muss:



Von diesen ist nun Configuration (II), wenigstens wenn das Kaliumsalz der Säure vorliegt, sicherlich die weitaus begünstigtere, sodass das Hauptproduct der Chlorwasserstoffabspaltung die $\alpha\beta$ -Dichlorcrotonsäure mit centrisc-symmetrischer Stellung der Chloratome sein muss, welches bei 75° schmilzt.

Weit weniger begünstigt dagegen ist Configuration (I). Wenn diese überhaupt zur Abspaltung von Chlorwasserstoff gelangt, so muss die $\alpha\beta$ -Dichlorcrotonsäure mit correspondirender oder plansymmetrischer Stellung der Chloratome entstehen, und sie daher könnte die bei 92° schmelzende schwerer lösliche Isomere sein. Eine Entscheidung über die Frage nach der Constitution der letzteren aber wird sich treffen lassen, wenn es gelingt, ein Dichlorür der Tetrolsäure darzustellen und dieses



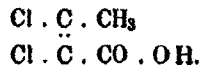
die Eigenschaften des aus der $\alpha\beta\beta$ -Trichlorbuttersäure in geringer Quantität entstehenden Productes besitzt.

Addition von Chlor zu Tetrolsäure. Die Tetrolsäure wurde aus dem, bei der Umsetzung von Acetessigester mit Phosphor-pentachlorür neben den freien β -Chlorcrotonsäuren entstehenden Gemische der Aethylester derselben nach der von Kahlbaum¹⁾ gegebenen Vorschrift dargestellt und aus Petroläther umkrystallisirt. Sie wurde in einer Menge von etwas über 20 pCt. vom Gewichte des Estergemisches in völlig reinem Zustande (Schmp. 76.5°) gewonnen.

Je 5 g Tetrolsäure wurden darauf in möglichst wenig Chloroform gelöst und reines trocknes Chlor langsam unter guter äusserer Kühlung eingeleitet, bis die Gewichtszunahme die für Zutritt von Cl₂ berechnete um etwas übertraf. Darauf wurde die Flüssigkeit 12 Stunden lang im Dunkeln stehen gelassen und zuletzt das Lösungsmittel mit dem Chlorüberschusse im trocknen Luftstrome abgedunstet. Es hinterblieb zunächst eine syrupdicke Flüssigkeit, welche im oft erneuerten Vacuum bald zu krystallisiren anfing und dann bei starkem Abkühlen zu einem Krystallbrei erstarrte. Letzterer wurde auf kalten porösen Thonplatten von anhängender Flüssigkeit befreit und aus warmem Petroläther von niedrigem Siedepunkt umkrystallisirt. Dabei wurde die Säure in farblosen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 92° lag und sich bei wiederholter Krystallisation nicht mehr änderte. Die Analyse dieser, in Petroläther wesentlich schwerer als die Dichlorcrotonsäure vom 75° Schmp. löslichen Verbindung zeigte, dass sie ebenfalls eine Dichlorcrotonsäure — ihre Bildung, dass sie die

¹⁾ Diese Berichte 12, 2, 2338.

$\alpha\beta$ -Dichlorcrotonsäure mit correspondirender Stellung der Chloratome ist:

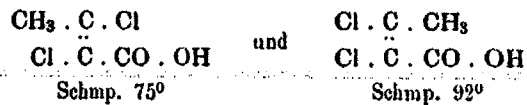


Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_4$.

Procente: C 30.97, H 2.58, Cl 45.80.

Gef. » » 30.05, 30.83, » 2.59, 2.47, » 45.44, 45.51.

Behandlung der geometrisch isomeren $\alpha\beta$ -Dichlorcrotonsäuren mit Zinkstaub. Wenn den beiden Dichlorcrotonsäuren wirklich die ihnen zugeschriebenen Raumformeln



zukommen, so muss ihre Reactionsfähigkeit gegen Metalle eine sehr verschiedene sein, d. h. die Säure vom 92° Schmp. ihr Chlor unter Rückverwandlung in Tetrolsäure viel leichter abgegeben, als die Isomere von 75° Schmp. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung vollständig.

Die beiden Säuren wurden in Mengen von je 0.5 g in gleich viel Benzol (10 g) gelöst und jeder Lösung die gleiche Menge von gereinigtem Zinkstaub zugesetzt. Nach gutem Umschütteln wurden die Gemische drei Tage lang neben einander stehen gelassen, dann die Benzollösungen abgedunstet, die Rückstände mit Wasser ausgezogen, die Zinkstaubrückstände in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die wässrigen Auszüge hinzugegeben und nach Zusatz von etwas Salpetersäure Silbernitrat zugesetzt.

Das Product der bei 75° schmelzenden Dichlorcrotonsäure gab nur eine schwache Opalescenz. Es war daher so gut wie gar kein Chlor aus der Säure ausgetreten.

Das Product der bei 92° schmelzenden Säure dagegen lieferte einen starken Niederschlag von Chlorsilber, welcher gesammelt und wie gewöhnlich zur Wägung gebracht wurde. Seine Menge betrug 0.9010 g, was einer Chlormenge von 0.22290 g oder 44.58 pCt. entspricht. Die $\alpha\beta$ -Dichlorcrotonsäure vom 92° Schmp. war, da sie im Ganzen 45.80 pCt. Chlor enthält, fast vollkommen zersetzt worden.

Auch beim Arbeiten in wässriger Lösung stellten sich die gleichen Verhältnisse heraus. Je 0.5 g der Dichlorcrotonsäuren wurden in 100 ccm Wasser gelöst, mit gleich viel reinem, fein granulirtem Zink versetzt und paarweise neben einander im Dampfbade erhitzt. Auch hier gab die Menge des Chlorsilbers das Maass der Zersetzung. Dieselbe betrug:

bei einer Dauer der Erhitzung	aus Dichlorcrotonsäure, Cl.C.CH_2 Cl.C.CO.OH , Schmp. 92°	aus Isodichlorcrotonsäure, $\text{CH}_2.\text{C.Cl}$ Cl.C.CO.OH , Schmp. 75°
von 12 Stunden	62.20 pCt.	4.28 pCt.
» 18 »	94.58 »	8.04 »
» 24 »	99.78 »	11.74 »

Nach der Abscheidung des Chlorsilbers wurde der letzten Zersetzungsflüssigkeit der Dichlorcrotonsäure durch Ausäthern Tetrolsäure entzogen, die sehr leicht auf ihren Schmelzpunkt 76.5° gebracht werden konnte. Auch die Dichlorisocrotonsäure lieferte Tetrolsäure, wenn die Zersetzung durch Zink durch 30tägiges Zusammenstehen und darauf folgendes 100stündiges Erwärmen vollendet wurde, nur haftet derselben auch jetzt noch etwas Isodichlorcrotonsäure hartnäckig an, so dass die Analyse nur 56.32 pCt. Kohlenstoff (statt 57.14 pCt.), aber 4.80 pCt. Wasserstoff (gegen 4.77 pCt.) ergab.

Es ist nach diesen Versuchen als erwiesen anzusehen:

1) dass beide geometrisch isomeren β -Chlorcrotonsäuren sich mit 1 Mol. Chlor zu der gleichen $\alpha\beta\beta$ -Trichlorbuttersäure verbinden;

2) dass diese, bei 52° schmelzende $\alpha\beta\beta$ -Trichlorbuttersäure bei der Entchlorung durch granuliertes Zink wieder in beide β -Chlorcrotonsäuren, von denen die β -Chlorisocrotonsäuren der Menge nach weitaus überwiegt, zurückgeführt wird;

3) dass die $\alpha\beta\beta$ -Trichlorbuttersäure durch überschüssiges Aetzkali in völliger Uebereinstimmung mit der Theorie unter Abspaltung von Chlor und Wasserstoff die beiden geometrisch isomeren $\alpha\beta$ -Dichlorcrotonsäuren, und zwar diejenige mit centrisch symmetrisch gestellten Chloratomen (75° Schmp.) in weitaus vorwiegender Menge liefert, wogegen die nur in geringer Quantität gebildete geometrisch isomere Säure (92° Schmp.) fast glatt bei der Verbindung von Tetrolsäure mit Chlor entsteht.

Leipzig. I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

529. Milorad Jovitschitsch: Ueber die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoaceton.

[Aus d. Dissert. des Verf. Leipzig 1894; mitgeth. v. Johannes Wislicenus.]

(Eingegangen am 26. October.)

Erwärmt man Isonitrosoaceton¹⁾ mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade, so entweicht mit den Wasserdämpfen Salzsäure und es hinterbleibt schliesslich eine gelbbraune amorphe Masse, die durch reines Wasser in ein weisses Pulver verwandelt wird. Letzteres wird von allen gebräuchlichen neutralen Lösungsmitteln nur spurweise aufgenommen, lässt sich aber aus viel siedendem Wasser umkrystallisiren und bildet so feine weisse Nadeln, welche bei 245—246° lebhaft verpuffen. Die Elementaranalyse war daher mit Schwierigkeiten verbunden, gelang aber nach dem Vermischen der Substanz mit viel Kupferoxyd und führte zu der atomistischen Verhältnissformel C_2H_3NO .

Analys. Ber. Procente: C 42.11, H 5.26, N 24.56.

Gef. » » 41.79, 41.90, » 5.84, 5.53, » 24.65.

In Alkalilaugen löst sich die Substanz sehr leicht mit gelblicher Farbe und wird dann durch Ansäuern unverändert wieder ausgefällt. Die von einem Molekül Alkali aufgenommene Menge entspricht stets dem Dreifachen obiger atomistischer Verhältnissformel, das Molekül ist also $C_6H_9N_3O_3$. Die gesättigte Lösung in Normal-Alkali giebt mit den Lösungen von Salzen des Blei, Zink, Kupfer und Quecksilber (Mercur) dicke gelatinöse Niederschläge, welche sich nicht gut auswaschen lassen. Ebenso — nur langsam — fällt das Silbersalz. Da es sich schnell schwärzt, liess es sich nicht analysiren.

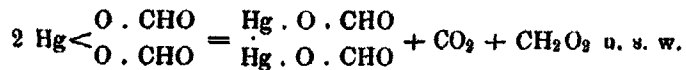
Zur Ermittlung der Constitution habe ich einige Spaltungsversuche durch Erhitzen mit wässriger Schwefelsäure ausgeführt. Die Zersetzung geht bei Anwendung einer dreissigprocentigen Schwefelsäure erst bei einer 140° übersteigenden Temperatur einigermaassen leicht vor sich und vollendet sich im zugeschmolzenen Rohre dann im Verlauf von 8—10 Stunden wenigstens annähernd.

Der Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt und destillirt, das stark saure Destillat mit Natriumcarbonat neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen. Das nach dem Verdunsten des letzteren zurückbleibende Salz gab in wässriger Lösung mit Silbernitrat einen weissen, sich schnell schwärzenden Niederschlag, der sich theilweise aus heissem Wasser umkrystallisiren liess und dann die flachen, hell metallisch glänzenden

¹⁾ O. Meyer und Züblin, diese Berichte 11, 695.

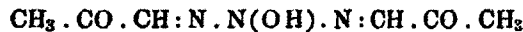
Nadeln von essigsauerm Silber lieferte, welche 64.67 pCt. Metall, genau die für $C_2H_3AgO_2$ berechnete Menge, enthielten.

Die im Destillate neben Essigsäure vorhandene, stark reducierend wirkende Verbindung ist Ameisensäure, denn nach 5 Minuten langem Schütteln eines Theiles der destillirten Lösung mit reinem Quecksilberoxyd gab die filtrirte Flüssigkeit beim Stehen alsbald eine Abscheidung der schimmernden Blättchen von Mercurioformiat, die sich allmählich schwärzten und vollständig zersetzten. Die vom Quecksilber abfiltrirte Lösung reagirte stark sauer und enthielt wieder freie Ameisensäure:



Der stark schwefelsaure Destillationsrückstand enthält Hydroxylaminsalz, da er nach der Neutralisation Fehling'sche Lösung intensiv reducirt. Wird er alkalisch gemacht und nun destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen viel Ammoniak über, welches mit Salzsäure und Platinchlorid gewöhnlichen Platinsalmiak mit 43.84 pCt. Platin ergab. Andere Spaltungsproducte konnte ich nicht auffinden, namentlich auch kein Aceton.

Die weitere Untersuchung habe ich unterlassen, als ich gewahr wurde, dass bereits drei Jahre zuvor Roland Scholl¹⁾ diesen selben Körper auf ähnlichem, wenn auch nicht ganz demselben Wege erhalten und sich sein Studium vorbehalten hatte. Nach meinen Spaltungsversuchen könnte ihm die Formel:



zukommen, doch lassen sie sich auch mit derjenigen eines Isoxazol-derivates vereinigen, welcher R. Scholl nach einer brieflichen Mittheilung den Vorzug giebt.

Leipzig, I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 23, 3578.

580. Milorad Jovitschitsch: Ueber die Producte der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoacetessigester.

[Aus der Dissertation des Verf., Leipzig 1894; mitgetheilt von Hrn. Johannes Wislicenus.]

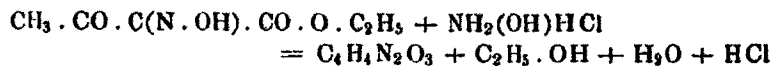
(Eingegangen am 26. October.)

Beim Erwärmen von Isonitrosoacetessigester ¹⁾ mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Chlorwasserstoffhydroxylamin auf dem Wasserbade entweicht unter Aufschäumen Salzsäure und der Isonitrosoacetessigester verschwindet, namentlich bei stetem Umrühren, in kurzer Zeit, wofür sich reichliche Mengen farbloser Krystalle ausscheiden, die beim Erkalten das Ganze zu einem Brei erstarren lassen. Derselbe wird auf dem Filter abgesogen, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, nach dem Trocknen in Aether aufgenommen und Petroläther zunächst nur bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt. Die durch Absetzen und Filtration geklärte Lösung lässt dann beim Vermischen mit mehr Petroläther farblose schimmernde Blättchen fallen, die sich bei 100° nicht verändern, bei 120° sich etwas röthen, bei 141—142° aber unter Aufschäumen und vollständiger Zersetzung schmelzen.

Die Analysen führten zur Formel $C_4H_4N_2O_3$:

Analyse: Ber. Procente: C 37.50, H 3.12, N 21.87.
Gef. » » 37.70, 37.78, » 3.53, 3.40, » 22.13.

Die Bildung dieses Körpers hat also nach der Gleichung



stattgefunden.

Der stark sauer reagirende Körper löst sich leicht in Aether und Alkohol, weniger in Wasser, von welchem 100 Theile bei 18° 3.68 Theile aufnehmen; in Petroläther ist er ganz unlöslich. Von Alkalilauge wird er mit intensiv rother Farbe gelöst, welche aber bei Zusatz eines grösseren Ueberschusses des Alkalis allmählich unter Zersetzung verschwindet. Die von Normalkalilauge bis zur Sättigung aufgenommene Menge betrug stets nach Abzug der auf die rein wässrige Lösung berechneten Quantität ein Mol. $C_4H_4N_2O_3$ auf ein Mol. KOH.

Beim Kochen mit einem 3 Mol. Alkali entsprechenden Ueberschuss von Kalilauge trat vollständige Zersetzung ein, ohne dass sich Ammoniak in bemerkbaren Mengen entwickelt hätte. Die Lösung gab beim Ansäuern und Destilliren viel Blausäure. Mit Potasche wieder neutralisirt und zur Trockne eingedampft, wurde eine Masse erhalten,

¹⁾ Wiegand, diese Berichte 15, 1050. Ceresole ebenda 1326.

welcher absoluter Alkohol einen festen Körper entzog, dessen wässrige Lösung mit Silbernitrat einen gelblichen explosiven Niederschlag lieferte. Derselbe ähnelte durchaus demjenigen der Silberverbindung des in vorstehender Mittheilung kurz beschriebenen Körpers $C_6H_9N_3O_3$.

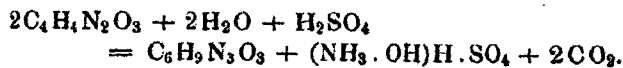
Beim Kochen mit verdünnter, etwa 15 procentiger Schwefelsäure entwickelt sich gleichfalls etwas Blausäure und viel Kohlensäure, die beide in Barytwasser aufgefangen und in dem Niederschlage und der von diesem abfiltrirten Lösung gesondert nachgewiesen wurden. Bei der nachher vorgenommenen Destillation ging eine sehr geringe Menge einer Säure mit den Wasserdämpfen über, welche Ameisensäure zu sein schien, da sie stark reducirend wirkte. Die rückständige saure Lösung wird beim Uebersättigen mit Alkali nicht mehr roth, ein Beweis, dass die ursprüngliche Substanz vollkommen verändert ist.

Die stark saure rückständige Lösung enthält Hydroxylaminsalz und liefert nach genauem Ausfüllen der Schwefelsäure mit Chlorbaryum beim Verdampfen einen zähen Rückstand, der beim Behandeln mit Wasser reichliche Mengen eines weissen Pulvers hinterlässt. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, welche beim Erhitzen heftig verpuffen und abermals die aus Isonitrosoacetone und salzsaurem Hydroxylamin entstehende Verbindung $C_6H_9N_3O_3$ sind.

Analyse: Ber. Procente: N 24.56.

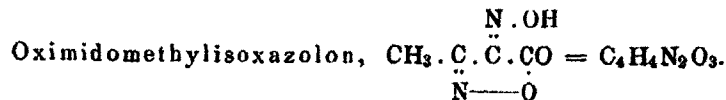
Gef. » » 24.38.

Demnach verläuft die Spaltung durch Schwefelsäure augenscheinlich im Wesentlichen nach der Gleichung



Ebenso leicht wie durch Schwefelsäure wird sie auch vollendet beim Erwärmen mit Salzsäure. Dampft man die durch Uebersättigen mit Alkali nicht mehr roth werdende Lösung zur Trockne ein, so entzieht Wasser dem Rückstande salzsaures Hydroxylamin, welches Fehling'sche Lösung sofort reducirt, während abermals $C_6H_9N_3O_3$ zurückbleibt.

Das Product der Umsetzung von Isonitrosoacetessigester mit salzsaurem Hydroxylamin ist zweifellos das



Es ist augenscheinlich schon früher von Ceresole und Koeckert¹⁾ und später von Nussberger²⁾ bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosoacetessigester in schwach alkalischer Lösung erhalten worden, wenn auch nicht in reinem Zustande. Die beiden

¹⁾ Diese Berichte 17, 819.

²⁾ Diese Berichte 25, 2142.

Erstgenannten schrieben ihm auf Grund ihrer Analysen die Formel $C_8H_{10}N_4O_7$ zu und betrachteten ihn als äusseres Anhydrid der Diisonitrosobuttersäure, $CH_3 \cdot C(NO) \cdot C(NO) \cdot CO \cdot OH$.



Nussberger dagegen sieht ihn als das mit $\frac{1}{3}$ Mol. Wasser krystallisirte innere Anhydrid der Diisonitrosobuttersäure an:



und nennt ihn Oximidosynisoxazon.

Ceresole und Koeckert haben ausser Analysen und kurzer Beschreibung ihres Körpers und seines »ziegelrothen« Silbersalzes keine weiteren Beobachtungen angegeben, Nussberger dagegen hat noch einige Versuche angestellt, die jedoch mit den meinigen nicht ganz übereinstimmen. Nach ihm sollen die Krystalle sich bei 115° röthen und bei 132° schmelzen, während ich dafür 125° und $141-142^\circ$ fand. Er bekommt mit Silbernitrat einen ziegelrothen, ich einen intensiv carminrothen Niederschlag. Nussberger erhielt mit Eisenchlorid keine Reaction und mit Quecksilbernitrat keine Fällung, während das von mir dargestellte Präparat durch Eisenchlorid tief dunkelroth gefärbt wurde und mit Mercuronitrat einen tief carminrothen, mit Mercurinitrat einen gelben Niederschlag gab.

Ich habe den Körper daher noch einmal nach Nussberger's Verfahren dargestellt und obige Angaben desselben nicht bestätigt, sondern ganz die Reactionen meines Körpers gefunden.

Das Oximidomethylisoxazon-Silber fällt, wie schon erwähnt, als explosiver carminrother krystallinischer Niederschlag aus, wenn man die Lösung des Kaliumsalzes oder auch die des freien Oximidomethylisoxazolons mit Silbernitrat vermischt. Im letzteren Falle tritt die Abscheidung wesentlich langsamer als aus der Kaliumsalzlösung ein.

Ceresole und Koeckert erhielten aus der röthlichen Baryumsalzlösung, ebenso wie später Nussberger, einen ziegelrothen, an der Luft unbeständigen Niederschlag, dessen Metallgehalt ziemlich gut zu der Formel $C_8H_8Ag_2N_4O_7$ (mit 44.26 pCt. Ag) stimmte.

Bei meinen Versuchen, dieses Salz analysenrein zu erhalten, zeigten die bei $60-65^\circ$ getrockneten Präparate einen viel zu hohen Silbergehalt (55.14 und 55.16 pCt.), nach dem Trocknen bei 80° sogar bis 69.5 pCt., bei 107° aber 69.75 pCt. Im Exsiccator auf constantes Gewicht gebracht, enthielt er dagegen 45.36, und an anderen Präparaten 45.22, ja theilweise sogar etwas weniger als 45 pCt. Metall, immer aber mehr als die Formel von Ceresole und Koeckert verlangt. Nach mannigfachen Versuchen fand ich die Ursache dieser Abweichungen in der Beimengung eines zweiten an sich farblosen Salzes, welches sich aus der vorher neutralisirten Lö-

sung auch des absolut reinen Oximido-Methylisoxazolons mit dem rothen Niederschlage zusammen ausscheidet und demselben die von Ceresole wie von Nussberger beobachtete ziegelrothe Färbung und Unbeständigkeit gegen das Licht ertheilt. In der wässrigen Lösung der Säure bildet sich dieses zweite Salz langsamer als das rothe, sodass man es unter Umständen deutlich beobachten kann. Wenn man nämlich nach dem Auskrystallisiren der Hauptmenge des letzteren die Flüssigkeit klar abgiesst, so scheidet sie bei längerem Stehen ein deutlich erkennbares Gemenge rother und weisser Kryställchen ab, das an letzteren um so reicher wird, je mehr rothes Salz vor dem Abgiessen schon gefallen war. Da dies weisse Salz sich in Salpetersäure leichter als das rothe löst, so war jetzt eine Methode, letzteres rein zu erhalten, gegeben. Man setzt nämlich zu der concentrirten wässrigen Lösung des Oximido-Methylisoxazolons eine nicht zu geringe Menge concentrirter Salpetersäure und hierauf erst das Silbernitrat. Der schöne carminrothe Niederschlag bildet sich auch hier ziemlich schnell, sodass er auf dem Filter vollkommen gesammelt werden kann, ehe die Ausscheidung des weissen Silbersalzes begonnen hat. Bei langem Stehen des Filtrates geht aber auch sie allmählich vor sich und man gewinnt nun das weisse Silbersalz ebenfalls direct in reinem Zustande. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure hat das rothe Salz die Zusammensetzung des Silber-Oximido-Methylisoxazolons, $C_4H_3AgN_2O_5$.

Analyse: Ber. Procents: Ag 45.96.

Gef. » » 45.76, 45.90.

Bei schnellem Erhitzen verpufft es mit dumpfem Knall. Beim Trocknen in der Wärme verliert es beträchtlich an Gewicht, behält die rothe Farbe bei 60–70° unverändert bei, wird aber bei 100° unter neuer Gewichtsabnahme etwas heller. In diesem Zustande explodirt es bei 110° mit furchtbarer Wirkung und scharfem Knall. Als einmal 0.75 g auf einem Uhrglase in einem kupfernen Luftbade allmählich auf diese Temperatur gebracht waren, wurden durch die nun erfolgende Explosion das Uhrglas zu Staub zerschmettert und beide Kupferböden durchschlagen. Diese Eigenschaft hat bisher die vollständige Analyse des so veränderten Salzes unmöglich gemacht.

Das weisse Silbersalz, welches sich so leicht dem ebenbeschriebenen rothen beimengt, bei Anwesenheit einer genügenden Menge Salpetersäuremenge aber sich erst später abzusetzen beginnt, ist das krystallwasserhaltige Silbersalz der normalen Diisocyanobuttersäure, und wird so direct rein gewonnen, sodass es nur mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet zu werden braucht.

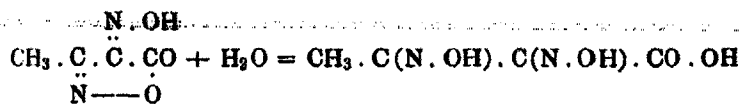
Analyse: Ber. für $C_4H_5AgN_2O_4 + H_2O$.

Procente: C 17.71, H 2.58, N 10.33, Ag 39.85.

Gef. » » 17.71, 17.94, » 3.04, 2.55, » 11.16, » 39.61, 39.93.

Es ist in reinem Zustande lichtbeständig, detonirt bei schnellem Erhitzen ziemlich heftig unter Entwicklung eines gelbgrünen Rauches, verändert sich bei 85° im Trockenschranke noch nicht, schwärzt sich aber oberhalb 90° . Beim Erwärmen mit Wasser wird es schnell dunkel.

Je länger man die wässrige Lösung des Oximido-Methylisoxazolons stehen lässt, desto weniger seiner rothen Silberverbindung und desto mehr des weissen diisonitrosobuttersauren Silbers erhält man. Es findet daher unzweifelhaft eine Aufspaltung im Sinne der Gleichung



statt. Nach 2—3 Tagen ist die sich abscheidende Menge des rothen Salzes schon sehr gering, nach 10 Tagen kaum mehr bemerkbar.

Wesentlich schneller erfolgt die Umwandlung, wenn Oximido-Methylisoxazon mit kohlensaurem Alkali erwärmt wird, bis die rothe Färbung verschwunden ist. Aus der mit Salpetersäure wieder schwach angesäuerten Lösung fällt alsdann auf Zusatz von Silbernitrat nur das weisse diisonitrosobuttersaure Silber.

Analyse: Ber. für $C_4H_5AgN_2O_4 + H_2O$.

Procente: Ag 39.85.

Gef. » » 39.68.

Nach starkem Ansäuern mit Salpetersäure oder bei der Zersetzung des Silbersalzes mit wässriger Salzsäure giebt die wässrige Lösung an Aether die Säure ab, die jedoch beim Abdunsten desselben sich zu Oximido-Methylisoxazon anhydrisirt. Durch Fällen der getrockneten ätherischen Lösung mit Petroläther erhält man wieder die schimmernden, bei 141° sich zersetzenden Blättchen des letzteren, die sich in Alkali mit rother Farbe lösen, und deren salpetersaure Lösung von Neuem die carminrothe Silberverbindung liefert.

Analyse: Ber. für $C_4H_4N_2O_3$.

Procente: N 21.87.

Gef. » » 22.08.

Oxydation des diisobuttersauren Silbers. In Salpetersäure von 1.3 spec. Gewicht löst sich das weisse Silbersalz langsam unter Entwicklung von Stickstofftrioxyd auf. Verdünnt man nach Vollendung des Processes mit Wasser, so lässt sich mit Aether die freie Säure ausschütteln, welche beim Verdunsten des Lösungsmittels

in grossen, farblosen Krystallen zurückbleibt, die an der Luft leicht verwittern. Soll die Säure mit constantem Krystallwassergehalte gewonnen werden, so muss man zum Umkrystallisiren feuchten Aether verwenden. Ihre Zusammensetzung entspricht dann der Formel $C_4H_6N_2O_5$.

Analyse: Ber. Procente: C 29.63, H 3.70.
Gef. » » 29.55, » 3.78.

In derselben ist 1 Mol. Krystallwasser inbegriffen, welches bei längerem Verweilen im trockenen Vacuum vollständig entweicht.

Analyse: Ber. für $C_4H_4N_2O_4 + H_2O$:
Procente: H_2O 11.11.
Gef. » » 11.54.

Die getrocknete Säure ist dann $C_4H_4N_2O_4$.

Analyse: Ber. Procente: C 33.33, H 2.78, N 19.44.
Gef. » » 33.09, » 3.04, » 19.69.

Sie löst sich leicht in Wasser, Aether, Alkohol und Aceton, weniger in Benzol und Chloroform, fast gar nicht in Petroläther. Aus Benzol krystallisirt sie in schönen, wasserhellen Prismen, aus Chloroform in Blättchen. Sie ist identisch mit einer vor zwei Jahren von Angelo Angeli¹⁾ durch Oxydation von Diisonitrosoisafrolyhyper-
 $CH_3 \cdot C \cdot C \cdot C_6H_5(O_2:CH_2)$

oxyd, $\begin{array}{c} \ddot{N} \quad \ddot{N} \\ | \quad | \\ O \quad O \end{array}$, mit Kaliumpermanganat gewonne-

nen Säure, für welche er später die Constitutionsformel einer Per-
 $CH_3 \cdot C \cdot C \cdot CO \cdot OH$

oxydiisonitrosobuttersäure, $\begin{array}{c} \ddot{N} \quad \ddot{N} \\ | \quad | \\ O \quad O \end{array}$, dadurch nach-

gewiesen hat, dass er sie auch aus Diisonitrosobuttersäure durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure erhielt. Er giebt an, dass sie Krystallwasser enthält, ohne dasselbe jedoch bestimmt zu haben, und beschreibt sie übrigens ganz wie ich meine Säure fand.

Wird die wässrige Lösung der Säure mit Silbernitrat versetzt, so fällt ein weisser Niederschlag, der sich aus heissem Wasser in Blättchen umkrystallisiren lässt und dessen Silbergehalt der Formel $C_4H_3AgN_2O_4$ entspricht.

Analyse: Ber. Procente: Ag 43.03.
Gef. » » 42.67.

Dieses peroxydiisonitrosobuttersäure Silber ist auch noch bei 100° sehr beständig, verpufft aber bei stärkerem Erhitzen lebhaft. Mit Salzsäure zersetzt, giebt die Lösung an Aether wieder die freie unveränderte Säure ab.

¹⁾ Diese Berichte 26, 594.

Den Aethylester dieser Säure erhält man aus dem nach Nussberger¹⁾ dargestellten Diisonitrosobuttersäureester durch Zusammenstehen mit Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht, bis die Gasentwicklung aufhört. Man verdünnt mit Wasser, bringt das am Boden befindliche Oel durch Schütteln mit Aether in Lösung, trocknet mit entwässertem Natriumsulfat und gewinnt nun beim Verdunsten ein dickes Oel, welches bei 240–242° ohne Zersetzung siedet. Es entspricht der Formel $C_4H_3(C_2H_5)N_2O_4$.

Analyse: Ber. Procente: C 41.86, H 4.65, N 16.28.
Gef. » » 41.51, 41.87, » 5.03, » 16.42.

Beim Zusammenstehen mit Alkalilauge geht der Ester unter Verseifung bald in Lösung. Der angesäuerten Flüssigkeit entzieht Aether die vorhin beschriebene Säure $C_4H_4N_2O_4 + H_2O$.

Oxydation des Oximidomethylisoxazolonsilbers. Wird dieses rothe Silbersalz mit Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht über freier Flamme erwärmt, so geht es in Lösung, und nach einiger Zeit erfolgt eine heftige Oxydation unter lebhaftem Aufschäumen und Entwicklung rother Dämpfe. Nimmt man die Flamme schnell weg, so geht der Process von selbst zu Ende und es scheiden sich reichliche Mengen eines gelblich-weiss gefärbten krystallinischen Silbersalzes aus.

Die mit Wasser verdünnte Lösung giebt beim Schütteln mit Aether an diesen die Angeli'sche Säure $C_4H_4N_2O_4 + H_2O$ mit allen oben angegebenen Eigenschaften ab.

Das ausgefallene, beim Erhitzen sehr stark verpuffende Silbersalz hielt ich anfangs für dasjenige dieser Säure, um so mehr, als seine Analyse ebenfalls zur Formel $C_4H_3AgN_2O_4$ führte.

Analyse: Ber. Procente: C 19.12, H 1.20, N 11.15, Ag 43.03.
Gef. » » 19.09, » 1.54, » 11.45, » 42.67.

Es lässt sich in heissem Wasser ziemlich leicht lösen und krystallisirt beim Erkalten fast vollkommen wieder in prachtvollen seideglänzenden Nadelchen aus. Die Krystalle hatten demnach absolut andere Form als diejenigen des isomeren Silbersalzes der Angeli'schen Säure.

Auch die Säure des neuen Salzes unterscheidet sich von letzterer ganz wesentlich schon dadurch, dass sie aus der angesäuerten wässrigen Lösung so gut wie garnicht in Aether übergeht, in letzterem überhaupt ausserordentlich schwer löslich ist und dass sie kein Krystallwasser enthält. Um sie zu gewinnen, zersetzt man das Silbersalz mit Salzsäure, filtrirt vom Chlorsilber ab und dampft ohne Weiteres bis zum dicken Krystallbrei ein. Zwischen Papier ausgepresst und mit Aether mehrmals gewaschen ist die neue Säure direct analysenrein.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2152.

Analyse: Ber. für $C_4H_4N_2O_4$.

Procente: C 33.33, H 2.78, N 19.44.
Gef. » » 33.02, » 3.14, » 19.79.

In Wasser ist sie sehr leicht löslich, weniger in Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewicht, so dass man sie am besten aus dieser umkrystallisirt. Sie bildet schöne warzenförmige Krystallgruppen, welche beim Erwärmen bis 120° unverändert bleiben, und sich bei 123° plötzlich zersetzen.

Die wässrige Lösung reagirt ausserordentlich stark sauer. Beim Neutralisiren mit Sodalösung erhält man ein Natriumsalz, welches beim Eindampfen auf dem Wasserbade als zäher Gummi zurückbleibt, der durch geringen Wasserzusatz sofort krystallinisch wird. Beim Verdunsten der sehr concentrirten wässrigen Lösung schiessen prachtvoll ausgebildete grosse wasserhelle Krümen — meist in Durchwachsungszwillingen — an, welche einen ausserordentlich intensiv süssen Geschmack besitzen und gemäss der Formel $C_4H_3NaN_2O_4 + 2H_2O$ zusammengesetzt sind.

Analyse: Ber. Procente: C 23.76, H 3.47, N 13.86, Na 11.38.
Gef. » » 23.55, 23.81, » 3.66, 3.79, » 13.98, » 11.26.

Dieselbe, der Angeli'schen isomere Säure entsteht, wenn man das Oximidomethylisoxazon direct in etwas mehr als der zur Oxydation nothwendigen Menge Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewicht löst und sich selbst überlässt, so lange noch rothe Dämpfe entweichen. Dabei scheiden sich die schönen warzenförmigen Krystallgruppen der freien Säure direct aus, welche alle oben angegebenen Eigenschaften besitzen und bei einer Stickstoffbestimmung den der Formel $C_4H_4N_2O_4$ entsprechenden Werth gaben.

Analyse: Ber. Proc.: N 19.44.
Gef. » » 19.96.

Mit Silbernitrat versetzt schied die Lösung das in seideglänzenden Nadeln krystallisirende Silbersalz, $C_4H_3AgN_2O_4$ aus:

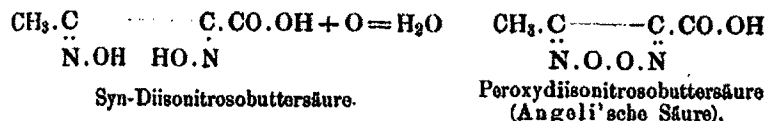
Analyse: Ber. Procente: Ag 43.03.
Gef. » » 42.84.

Mit Natriumcarbonat liefert sie das prachtvolle, Zwillingskrystalle bildende, intensiv süss schmeckende Natriumsalz.

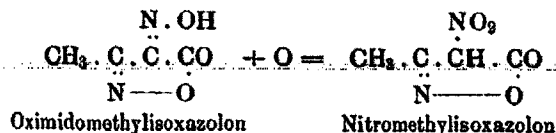
Die von den Krystallwarzen meiner neuen Säure abgegossene Mutterlauge gab an Aether etwas Angeli'sche Säure ab, die zweifellos aus Diisonitrosobuttersäure entstanden ist, welche zuvor durch Einwirkung des Wassers auf Oximidomethylisoxazon entstand.

Constitution der isomeren Säuren $C_4H_4N_2O_4$. Die Angeli'sche Säure ist ohne Zweifel das Superoxyd der Diisonitroso-

buttersäure, und letztere danach die Syn-Verbindung nach der Bezeichnungswiese Hantzsch's:



Eine durchaus andere Constitution muss die isomere, krystallwasserfreie, aus dem Oximidomethylisoxazon gewonnene Säure des süßen Natriumsalzes besitzen. Die zur Aufhellung derselben ausgeführten Untersuchungen, welche für sie zur Formel eines Nitromethylisoxazolons



führten, mussten in Folge eigenthümlicher Umstände schon vor gegenwärtigem Auszuge aus meiner Dissertation veröffentlicht werden. Dort¹⁾ bitte ich meine betreffenden Mittheilungen nachzulesen.

Leipzig. I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

591. Milorad Jovitschitsch: Darstellung des Isonitrosoacetessigesters und eines Isomeren aus Acetessigester.

(Eingegangen am 26. October.)

Den zu den vorstehend beschriebenen Arbeiten erforderlichen Isonitrosoacetessigester habe ich nach den etwas umständlichen Vorschriften von Victor Meyer²⁾, Wleügel³⁾ und Ceresole⁴⁾ dargestellt. Man kann, wie ich neuerdings fand, das Verfahren bei trefflicher Ausbeute beträchtlich abkürzen, wenn man in 1 Mol. Acetessigester 1 Mol. feinst zerriebenen Natriumnitrits vertheilt und unter guter Kühlung und Umrühren allmählich $\frac{1}{2}$ Mol. Schwefelsäure in 18 proc. Lösung zugiebt. Nach kurzer Zeit ist der Geruch des Acetessigesters vollkommen verschwunden. Man verdünnt nun mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, verdunstet den Aether und nimmt in niedrig siedendem Petroläther auf. Die mit entwässertem Glaubersalz getrocknete Lösung hinterlässt den gewöhnlichen Isonitrosoacetessigester in einer Menge von etwa 90 pCt. der theoretisch berechneten zunächst als

¹⁾ Diese Berichte 28, 2093.

²⁾ Diese Berichte 10, 2076.

³⁾ Diese Berichte 15, 1050.

⁴⁾ Diese Berichte 15, 1326.

klares gelbes Oel, dessen Färbung sich beim Stehen an der Luft nicht ändert, welches sich leicht in wässrigem Alkali löst und selbst nach einigem Stehen der Flüssigkeit beim Ansäuern unverändert wieder abgeschieden wird.

Analyse: Ber. für $C_6H_7NO_4$.

Procente: N 8.80.

Gef. » » 8.25, 8.38.

Durch Oxydation mit Salpetersäure enthaltender Salpetersäure liefert der Körper Essigesternitrolsäure¹⁾, beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin Oximidomethylisoxazon.

Eine ganz merkwürdige Veränderung tritt mit dem Isonitrosoacetessigester ein, wenn man salpetrige Säure auf ihn einwirken lässt. Ich habe diese Beobachtung gelegentlich des Versuches gemacht, die Essigesternitrolsäure auf Grund der Arbeiten von Rob. Behrend²⁾ direct aus Acetessigester und salpetriger Säure zu gewinnen.

Lässt man Acetessigester mit einer genügenden Menge reiner Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. stehen, so verschwindet er bei gewöhnlicher Temperatur im Verlaufe von 6—8 Tagen unter fast vollständiger Oxydation zu Wasser und Kohlensäure, denn Essigsäure und Oxalsäure lassen sich in der Lösung nur in geringen Spuren nachweisen. Fügt man dem Gemisch von vornherein eine geringe Menge Natriumnitrit (etwa 0.5 g $NaNO_2$ auf 10 g Acetessigester) hinzu, so läuft der Vorgang in derselben Weise ab. Wendet man dagegen Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. an, so tritt auf Zusatz von etwas Natriumnitrit stürmische Reaction ein, die man durch gutes Kühlen mässigen muss. Es bildet sich jetzt der von Pröpper³⁾ und Cramer⁴⁾ aus Acetessigester durch Oxydation mittels rauchender Salpetersäure dargestellte Körper $[CO(OC_2H_5) \cdot C:NO]_2$, den man wohl zweckmässig als »Peroxydiisonitrosobernsteinsäureester« bezeichnen könnte, und nebenbei entstehen geringe Mengen der Essigesternitrolsäure, die durch ihren Schmelzpunkt identificirt wurde, während jener Ester durch Ausschütteln mit Aether, Trocknen der Lösung mit entwässertem Glaubersalz und Abdampfen des Aethers rein gewonnen wurde.

Analyse: Formel $[CO(OC_2H_5) \cdot C:NO]_2 = C_8H_{10}N_2O_6$.

Ber. Procente: N 12.17.

Gef. » » 12.13.

Ich versuchte dann die Oxydation des Acetessigesters mit einem Ueberschuss von salpetriger Säure durchzuführen, die ja unter Umständen auch nitrirend wirken kann. So geht z. B. das Tetramethyl-

¹⁾ Diese Berichte 25, 1213.

²⁾ Ann. d. Chem. 283, 209.

³⁾ Ann. d. Chem. 222, 46.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 713.

diamidotoinol durch Natriumnitrit und Eisessig in das Nitroderivat¹⁾, Pyren mit Natriumnitrit und Schwefelsäure sogar in Dinitropyren²⁾ über.

In 25 g Acetessigester wurde nicht 1 Mol., sondern 2 Mol. Natriumnitrit vertheilt und unter guter Kühlung langsam 1 Mol. Schwefelsäure in 18proc. Lösung hinzugefügt. Nach einer Stunde wurde bis zur Lösung des gebildeten Natriumsulfates Wasser hinzugegeben und ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen mit entwässertem Glaubersalz und Verdunsten schliesslich im Exsiccator über Schwefelsäure und Aetznatron bis zu constantem Gewichte ein gelbes, an der Luft unveränderliches Oel, welches unter keinen Umständen zur Abscheidung von Krystallen zu bringen war, das aber die Zusammensetzung des Isonitrosoacetessigesters besass.

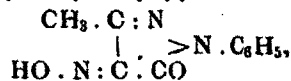
Analyse: Formel $C_8H_9NO_4$.

Ber. Procente: C 45.28, H 5.66, N 8.80.

Gef. » » 44.79, » 5.95, » 8.29.

Von dem gewöhnlichen Isonitrosoacetessigester unterscheidet sich dieser Körper vor Allem durch sein Verhalten gegen Alkali. Während der Isonitrosoacetessigester von verdünnter Alkalilauge zwar gelöst, aber selbst nach mehrstündigem Stehen beim Ansäuern fast unverändert und ohne Entwicklung von Kohlensäure wieder gefällt wird, zersetzt sich dieser isomere Körper mit Alkali fast momentan unter Eintritt gelbrother Färbung (Isonitrosoaceton). Säuert man unmittelbar nach erfolgter Lösung an, so schäumt die Flüssigkeit unter starker Kohlensäureentwicklung auf, ohne die geringste Spur des ursprünglichen Körpers wieder frei werden zu lassen.

Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin liefert der neue Körper wie der gewöhnliche Isonitrosoacetessigester Oximidomethylisoxazon, freilich in viel geringerer Ausbeute als der letztere. Bei der Oxydation mit Salpetersäure bildet sich ebenfalls Essigesternitrosäure³⁾ neben dem Pröpper-Cramer'schen Peroxydiisonitrosobenzsteinsäureester, und mit Hydroxylamin in der Kälte der gewöhnliche, bei 142° schmelzende Diisonitrosobuttersäureester. Salzsaures Phenylhydrazin endlich verwandelt beide Verbindungen in das gleiche 4-Isonitroso-3-methyl-1-phenylpyrazolon,



wenn man dieselben in wenig Alkohol löst, salzsaures Phenylhydrazin hinzufügt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Der sich beim Erkalten ausscheidende Krystallbrei wird in Aether aufgenommen. Beim Verdunsten hinterbleiben rothgelb gefärbte Nadeln, die nach dem

¹⁾ Diese Berichte 20, 1890.

²⁾ Wiener Monatshefte 2, 580.

³⁾ Diese Berichte 28, 1214.

Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in beiden Fällen bei 151 bis 152° schmelzen und hierdurch, noch mehr durch Auflösen in Alkalilauge und Wiederausfällen durch Salzsäure, eine ebenfalls hellere Farbe annehmen.

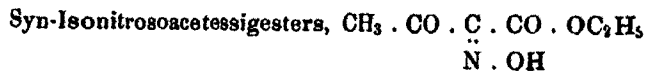
Analyse des Körpers aus dem neuen Isonitrosoacetessigester. Formel $C_{10}H_9N_3O_4$.

Ber. Procento: C 59.11, H 4.43, N 20.69.

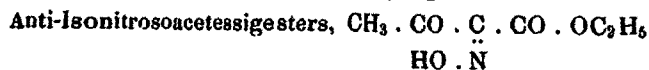
Gef. » » 58.49, » 4.95, » 20.76.

Der neue Isonitrosoessigester bildet sich auch aus dem alten durch die Einwirkung der salpetrigen Säure. Man braucht nur das nach Victor Meyer hergestellte, aus alkalischer Lösung unverändert wieder abscheidbare Präparat mit etwa 1 Molekül Natriumnitrit zu versetzen und dann die erforderliche Menge 18procentiger Schwefelsäure hinzuzugeben, um die Umwandlung herbeizuführen. Das durch Ausschütteln mit Aether nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat und Verdunsten gewonnene Oel wird jetzt auch von verdünntem Alkali sofort unter Bildung von kohlenurem Salze zersetzt.

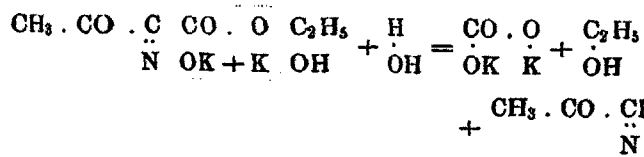
Diese Ueberführung des Isonitrosoacetessigesters in sein leicht spaltbares Isomeres entspricht der Umwandlung der Oelsäuren in die Elaidinsäuren durch Salpetrigsäure und berechtigt dazu, die Ursache der Verschiedenheit der beiden Körper in abweichenden Lagerungsverhältnissen im Sinne von A. Hantzsch zu suchen. Die Formel des



würde dann der neuen Verbindung, diejenige des



der Victor Meyer'schen zukommen, denn dem Alkaliderivate des ersteren wird die Tendenz der Abspaltung kohlenurem Salzes in viel höherem Grade zukommen, als demjenigen des letzteren:



Das Verhalten der Nitrosoacetessigester gegen Brom lässt einige weitere wesentliche Verschiedenheiten beider Isomeren erkennen. Wird der neue Syn-Ester in abgekühlter ätherischer Lösung allmählich mit 1 Molekül Brom versetzt, so verschwindet dasselbe langsam unter schwacher Bromwasserstoffentwicklung. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Waschen mit Wasser und

Trocknen durch Natriumsulfat beim Verdunsten ein gelbes Oel, welches ein Monobromisonitrosoacetessigester $C_6H_5BrNO_2$ ist.

Analyse: Ber. Procente: N 5.88, Br 33.61.

Gef. » » 5.83, » 33.60.

Eine ganz ähnliche Verbindung entsteht aus dem alten Anti-Isonitrosoacetessigester, nur in lebhafterer Reaction. Auch sie ist ein gelbes Oel, in welchem 32.93 pCt. Brom gefunden wurden. Die beiden Monobromverbindungen sind indessen nicht identisch, denn die aus dem Syn-Isonitrosoacetessigester dargestellte wird von Alkalien gelöst ohne sich schnell zu zersetzen, sodass sie nach 1—2 Tagen noch unverändert ausgefällt werden kann, während Monobrom-Anti-isonitrosoacetessigester auch durch verdünnte Alkalilösung schnell zersetzt wird. Die beiden gebromten Ester verhalten sich daher gegen Alkalien gerade umgekehrt wie ihre Muttersubstanzen. Da sie den Gegenstand weiterer Untersuchung bilden, so hoffe ich bald über sie mehr berichten zu können.

Leipzig, I. chem. Univ.-Laboratorium, August 1895.

532. Arnold Hess: Beiträge zur Geschichte der Camphoronsäure.

[Aus d. Dissert. d. Verfass., Leipzig 1892, mitgeth v. Johannes Wislicenus.]

(Eingegangen am 26. October.)

Reine Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, schmilzt beim Erhitzen, wenn man die Temperatur oberhalb 100° nur langsam, d. h. pro Minute um etwa einen Grad steigen lässt, bei 136 — 137° , indem sie schon vorher unter Wasserverlust wenigstens grösstentheils in die Anhydrocamphoronsäure, $C_9H_{12}O_5$, übergegangen ist.

Taucht man dagegen eine mit der frischen Säure beschickte Schmelzpunktcapillare in ein auf jene Temperatur erwärmtes Bad, so vergeht ziemlich lange Zeit, ehe das Schmelzen beginnt. Bei sehr schnellem Erhitzen der Badflüssigkeit tritt das Schmelzen stets zwischen 148 und 150° ein. Letzteres dürfte der wirkliche Schmelzpunkt der unveränderten dreibasischen Camphoronsäure sein.

In Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff so gut wie unlöslich, wird sie von folgenden Flüssigkeiten in den beigesetzten Verhältnissen aufgenommen:

100 Theile Wasser lösen bei 16° . . .	12.50 Theile Camphoronsäure.
100 » absol. Alkohol lösen bei 16°	75.84 » »
100 » absol. Aether » » 16°	7.37 » »
100 » reines Aceton » » 16°	30.68 » »
100 » Chloroform » » 16°	0.025 » »
100 » Toluol » » 16°	0.024 » »

Durch Erniedrigung des Schmelzpunktes von Eisessig wurde das Molekulargewicht zu 203.5 und 209.2 statt 218 für $C_9H_{14}O_5$ gefunden.

Schon beim Erwärmen auf 105° im Trockenschranke beginnt sie sich nach $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden zu verflüssigen und wird dabei zu Anhydrocamphoronsäure. In 10 Stunden ist bei der angegebenen Temperatur die Wasserabspaltung vollendet, die Masse aber wieder ganz fest geworden. Sie löst sich nun auch in Benzol, Toluol und Chloroform reichlich, so gut wie nicht dagegen in Schwefelkohlenstoff. Bei längerem Erhitzen sublimirt sie merklich und setzt sich an kälteren Stellen in rhombischen Täfelchen ab. Den Schmelzpunkt der reinen, aus Benzol umkrystallisirten Anhydrocamphoronsäure fand ich bei $124-126^\circ$, während Kachler und Spitzer ¹⁾ $135-136^\circ$ angeben. Dass mein Präparat rein war, ergab auch die Analyse

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}O_5$.

Procente: C 54.00, H 6.00.
Gef. » » 53.81, 53.98, » 6.28, 6.08.

Möglicherweise ist dies durch sehr langes Erhitzen der Camphoronsäure auf 105° gewonnene Präparat der Kachler und Spitzer'schen Anhydrosäure isomer. Von Wasser wird es unter Rückführung in Camphoronsäure gelöst.

Die Aethylester der Camphoronsäure. Nach einer Angabe von Bredt ²⁾ soll eine alkoholische Lösung der Camphoronsäure durch Einleiten von Salzsäure fast nur in den Diäthylester übergehen, der Triäthylester dagegen durch Umsetzung des dreibasisch camphoronsauren Silbers mit Jodäthyl erhalten werden.

Meine Beobachtungen zeigten, dass bei der Sättigung einer absolut alkoholischen Lösung von Camphoronsäure mit Chlorwasserstoffgas stets der Tri- und der Diäthylester neben einander entstehen. Als nach zwölfstündigem Stehen der stark rauchenden Flüssigkeit in verschlossenem Gefässe dieselbe abgedunstet wurde, hinterblieb ein stark saurer Syrup, der sich in Sodalösung nur theilweise löste. Das nicht aufgenommene Oel wurde mit Aether ausgeschüttelt, die Flüssigkeit mit wasserfreiem Glaubersalz getrocknet und der Aether vollkommen verjagt. Das zurückbleibende Oel wurde zunächst im Vacuum, aber als sich seine grosse Beständigkeit herausgestellt hatte, unter gewöhnlichem Luftdruck rectificirt. Dabei destillirte es zwischen 295 und 300° vollkommen über. Die Analyse erwies, dass der reine Camphoronsäure-Triäthylester, $C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$, vorlag.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{26}O_6$.

Procente: C 59.60, H 8.61.
Gef. » » 59.49, 59.53, » 8.81, 8.83.

¹⁾ Wiener Monatshefte 1885, 187.

²⁾ Ann. d. Chem. 226, 256.

Die Ausbeute betrug regelmässig 15—16 pCt. vom Gewichte der angewandten Camphoronsäure.

Die ausgeätherte Natriumsalzlösung schied auf Zusatz von Salzsäure reichliche Mengen eines Oeles ab, welches in Aether aufgenommen, mit entwässertem Glaubersalze getrocknet und nach vollständigem Entfernen des Aethers analysirt wurde. Es ist, wie bekannt, der zweibasische Aethylester der Camphoronsäure $C_9H_{19}(C_2H_5)_2O_6 = C_{13}H_{27}O_6$.

Analyse: Ber. Procente: C 56.93, H 8.08.
Gef. » » 56.74, 56.60, » 7.92, 7.96.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut alkoholische Lösung geht derselbe wiederum grossentheils in den bei 295—300° siedenden Triäthylester über.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{23}O_6$.

Procente: C 59.60, H 8.61.
Gef. » » 59.33, » 8.55.

Destillirt man den Diäthylester für sich, so spaltet sich, wie Kiessling¹⁾ zuerst beobachtete, Alkohol ab und man erhält ein zwischen 200 und 220° siedendes Gemenge der Aethylester der Anhydrocamphoronsäure, $C_9H_{11}(C_2H_5)O_5 = C_{11}H_{16}O_5$,

Analyse: Ber. Procente: C 57.89, H 7.02.
Gef. » » 57.75, 57.75, » 7.18, 7.17.

als dünnflüssiges Oel, aus dem sich bei längerem Stehen die von Hjelt²⁾ zuerst beobachtete feste Modification krystallinisch abscheidet.

Die Amide der Camphoronsäure sind theilweise schon von Kiessling, theilweise von Hjelt untersucht worden, ohne dass es jedoch auch letzterem damals vollkommen gelungen wäre, die beobachteten auffälligen Verhältnisse ganz aufzuklären.

Aus der festen Modification des Anhydrocamphoronsäureäthylesters erhielt er durch Ammoniak ein bei 144—145° schmelzendes Diamid, dessen Analyse zur Formel $C_9H_{16}N_2O_4 + C_2H_5.OH$ führte, und welches beim Kochen mit Kalilauge nur ein Mol. Ammoniak abgab. Neben diesem war ein zweites, erst bei 212° schmelzendes Amid vorhanden.

Der Camphoronsäure-Diäthylester hatte schon Kiessling beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 110° quadratische Tafeln eines bei 165—170° schmelzenden Diamides ergeben, das nur etwa 1 Mol. Ammoniak beim Kochen mit Alkali austreten liess. Dieselbe Beobachtung macht Hjelt, welcher genau ein Molekül Ammoniak beim Erhitzen sowohl mit Alkali als auch mit Salzsäure austreten sah, und bei letzterer Behandlung wieder das Monamid von Schmp. 212° erhielt.

¹⁾ Dissertation, Würzburg 1878. ²⁾ Diese Berichte 13, 797.

Die auffallende Thatsache, dass durch Behandeln des Diamids mit Alkali und Säuren nur die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten wird, erklärt sich sehr einfach dadurch, dass die betreffenden Körper keine wirklichen Diamide, sondern gleichzeitig Ammonsalz und Amid oder Imid des Camphoronsäureradicals sind.

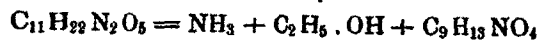
Camphoronsäure Diäthylester und Ammoniak

scheiden beim Zusammentreffen in absolutem Alkohol sofort Krystalle ab, welche die nicht zu verdünnte Lösung zu einem steifen Brei gestehen lassen. Nach zwölfstündiger Ruhe wurde die stark nach überschüssigem Ammoniak riechende Masse auf dem Filter abgesogen, mit alkoholischem Ammoniak nachgewaschen, abgepresst und im Vacuum getrocknet.

Die farblosen Krystalle schmolzen wie der von Hjelt aus dem festen Monäthylester der Anhydrocamphoronsäure gewonnene Körper bei 144—145° und hatten in der That die Formel $C_{11}H_{22}N_2O_5$.

Analyse: Ber. Procente: C 50.38, H 8.40, N 10.69.
Gef. » » 50.06, » 8.63, » 11.00.

Beim Kochen mit Alkali gaben sie 1 Mol. Ammoniak ab, welches in vorgelegter Normal-Salzsäure aufgefangen durch Zurücktitriren derselben bestimmt wurde. Es waren so 5.57, 5.50, 5.44 pCt. Stickstoff als Ammoniak, also sehr genau die Hälfte, abgespalten worden. Dampft man jetzt die mit Schwefelsäure neutralisirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Staubrockne ein, so entzieht Alkohol dem Rückstande eine in farblosen rhombischen Täfelchen krystallisirende, bei 210° unter Aufblähen sich bräunende Masse, deren Zusammensetzung der Formel $C_9H_{13}NO_4$ entspricht. Dieselbe ist demnach aus dem bei 144—145° schmelzenden Körper nach der Gleichung



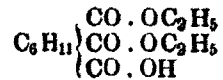
entstanden.

Analyse: Ber. Procente: C 54.27, H 6.53, N 7.04.
Gef. » » 54.36, » 6.77, » 7.29.

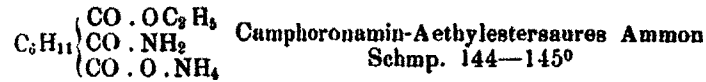
Diese bei 210° sich zersetzenden Täfelchen, mit dem bei 212° schmelzenden Monamid Hjelt's identisch, geben bei längerem Erhitzen mit Salzsäure ihren gesammten Stickstoffgehalt als Ammoniak ab. Dasselbe thut die ursprüngliche Verbindung, wenn sie mit Salzsäure unter Zusatz von Platinchlorid im Wasserbade abgedampft wird. Der mit Alkohol ausgezogene Platinsalmiak entsprach seiner Menge nach 10.56 pCt. Stickstoff statt des berechneten Werthes 10.69 pCt. Als der zum Ausziehen des Platinsalmiaks verwendete Alkohol nach Zusatz einer grösseren Wassermenge vollkommen abgedampft und das Platin mittels Schwefelwasserstoff ausgefällt worden war, hinterliess das Filtrat eine Säure, welche aus Aether in den Formen der Cam-

phoronsäure und mit dem bei langsamem Erhitzen stets beobachteten Schmp. 136—137° erhalten wurde.

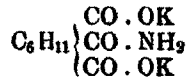
Das aus dem Camphoronsäurediäthylester



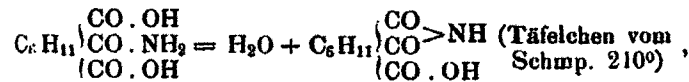
durch Ammoniak entstehende sogen. »Diamid« $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_5$ ist augenscheinlich Monamid und gleichzeitig Ammonsalz-Ester der Camphoronsäure



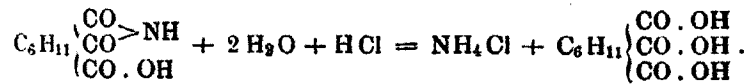
welches durch Kochen mit Alkali, unter Entwicklung der Hälfte des Stickstoffs in Form von Ammoniak, und Verseifung möglicherweise zuerst in das Salz der Camphoraminsäure,



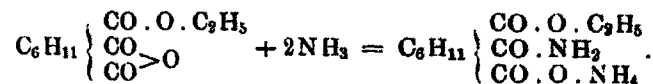
übergeht, das nach Säurezusatz beim Eindampfen die einbasische Camphoronaminsäure liefert:



die endlich beim Erhitzen mit Salzsäure zu Camphoronsäure wird



Dass das Ammonsalz der Camphoronaminestersäure von Hjelt auch aus dem Ester der Anhydrocamphoronsäure erhalten werden musste, liegt auf der Hand.



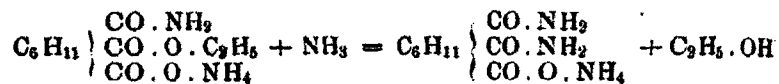
Um auch noch die letzte Oxäthylgruppe des Camphoronaminsäurediäthylesterammoniums durch den Amidrest zu ersetzen, wurde die mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung des Camphoronsäurediäthylesters, welche die Verbindung bereits enthält, im zugeschmolzenen Rohre 10 Stunden lang auf 120—130° erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisirten grosse quadratische Tafeln aus, welche bei 175° schmolzen, also wesentlich höher als Kiessling und Hjelt von ihrem zweiten »Diamid« angaben.

Der Verbindung kommt die Formel $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ zu.

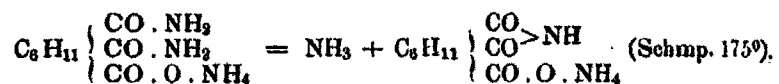
Analyse: Ber. Procente: C 50.00, H 7.41, N 12.96.

Gef. » » 50.02, 49.83, » 7.72, 7.56, » 12.87, 12.99.

d. h. sie ist das Ammoniumsalz der Camphoroniminsäure.



und



Deshalb liefert auch dieser Körper beim Kochen mit Alkalilauge nur die Hälfte seines Stickstoffgehaltes in der Form von Ammoniak (gef. 6.30 pCt. N) und geht dabei in das Alkalisalz der Iminsäure über, aus dem die letztere durch Neutralisation mit Schwefelsäure, Eindampfen, Extrahiren des Rückstandes mit Alkohol beim Verdunsten in rhombischen Tafelchen erhalten wird, welche sich bei 210—212° unter Aufschäumen zersetzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{11} \begin{pmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} > \text{NH} \end{pmatrix} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$.

Procente: C 54.27, H 6.53, N 7.04.

Gef. » » 54.43, » 6.91, » 7.22.

Beim Abdampfen mit Salzsäure und Platinchlorid tritt auch noch die Imidgruppe als Platinsalmiak aus.

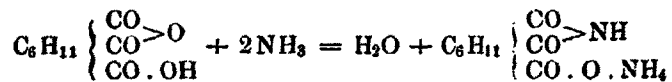
Gef. Procente: N 6.85, 7.18,

und die vom Platin befreite Lösung hinterlässt Camphoronsäure, welche bei 136—137° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: C 49.54, H 6.42.

Gef. » » 49.55, » 6.67.

Beim Sättigen einer Lösung von Anhydrocamphoronsäure in Benzol mit Ammoniakgas und darauffolgendes 10stündiges Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 140° entsteht ebenfalls das Ammoniumsalz der Camphoroniminsäure in den bei 175° schmelzenden quadratischen Tafeln:



Analyse: Ber. Procente: C 50.00, H 7.41, N 12.96.

Gef. » » 50.06, » 7.51, » 13.06.

Beim Kochen mit Kalilauge wurde die Hälfte des Stickstoffs (6.05 und 6.52 pCt.) als Ammoniakgas ausgetrieben, und aus der rückständigen Lösung in beschriebener Weise die Camphoroniminsäure in den bei 210° sich unter Ablähen zersetzenden rhombischen Tafeln gewonnen.

Analyse: Ber. Procente: C 54.27, H 6.53, N 7.04.

Gef. » » 54.40, » 7.11, » 7.40.

Durch Erhitzen mit Salzsäure und Platinchlorid wurde auch hier das zweite Stickstoffatom als Platinsalmiak abgespalten

Gef. Procente: N 7.12

und daneben Camphoronsäure vom Schmp. 136—137° gewonnen.

Analyse: Ber. für $C_6H_{14}O_6$.

Procente: C 49.54, H 6.42.

Gef. » » 49.77, » 6.87.

Auf Camphoronsäure-Triäthylester wirkt Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur garnicht, beim Erhitzen äusserst schwer ein. Selbst bei 20stündigem Erhitzen einer mit Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung des Esters auf 170—190° war letzterer grösstentheils unverändert geblieben, doch schied sich jetzt aus demselben eine geringe Menge von Krystallen ab, welche zwischen 210 und 218° schmolzen und augenscheinlich das Amid-Imid des Camphoron-

säureradicals C_6H_{11} $\left\{ \begin{array}{l} CO > NH \\ CO > NH \\ CO \cdot NH_2 \end{array} \right.$ waren.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}N_2O_3$.

Procente: C 54.54, H 7.07, N 14.14.

Gef. » » 54.81, » 6.96, » 13.31.

Leider war die Menge so gering, dass die weitere Untersuchung unterbleiben musste.

Leipzig. I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

593. Johannes Wislicenus und Felix Seeler: Stilbendibromüre und Monobromstilbene.

(Eingegangen am 26. October.)

A. Isostilbendibromür.

Schon Laurent¹⁾ beobachtete die Bildung zweier isomerer Verbindungen des Stilbens mit Chlor, die später von Zincke²⁾ auch beim Behandeln von Hydrobenzoin mit Phosphorpentachlorür neben einander gewonnen und dargestellt wurden. Die eine, » α -Stilbenchlorid« genannte, ist die schwer lösliche und schmelzbare (Schmp. 191—193°) und krystallisirt in Nadeln, während die andere, das » β -Stilbenchlorid« sich weit leichter in Alkohol, Aether und anderen Flüssigkeiten löst, schon bei 93—94° schmilzt und Tafeln oder Blättchen bildet. Beide Modificationen wandeln sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt theilweise in die andere um, so dass jedesmal ein bei etwa 160° schmelzendes Gemenge entsteht, dem durch geringe Mengen der

¹⁾ Berzelius, Jahresbericht 25, 620. ²⁾ Ann. d. Chem. 198, 129.

Lösungsmittel wieder die β -Verbindung unter Zurücklassung der α -Verbindung entzogen werden kann.

Von den diesen zweifellos geometrisch isomeren Dichlorüren entsprechenden Dibromüren des Stilbens ist bisher nur das eine, jedenfalls das » α -Stilbenbromid« vom Schmp. 237° bekannt, das leichter lösliche und bei niedriger Temperatur schmelzende » β -Stilbenbromid« aber übersehen worden, obgleich es jedesmal entsteht, wenn man Stilben mit Brom verbindet.

Vermischt man z. B. eine Lösung von 60 g Stilben in Schwefelkohlenstoff allmählich mit 53.4 g Brom und filtrirt nach einigem Stehen die fast vollständig entfärbte Lösung von dem dicken Niederschlage vor der Wasserluftpumpe ab, so enthält sie reichliche Quantitäten des neuen Isomeren. Die schwer lösliche Verbindung ist nach dem Auswaschen mit etwas absolutem Alkohol das reine » α -Stilbenbromid«. Die Schwefelkohlenstofflösung und der Waschkohol hinterlassen beim Verdunsten den neuen Körper, den man durch Lösen im 25fachen Gewichte Alkohol noch von einer geringen Menge der α -Verbindung trennt und nach dem Wiederabdampfen aus dem 5--6fachen Gewichte siedenden Alkohols umkrystallisirt. Nach dreimaliger Wiederholung ist der Schmelzpunkt bei $110-110.5^{\circ}$ constant. Man erhält so im Mittel meist 14 bis 15 g » β -Stilbenbromid.«

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}Br_2$.

Procente: C 49.41, H 3.53, Br 47.06.

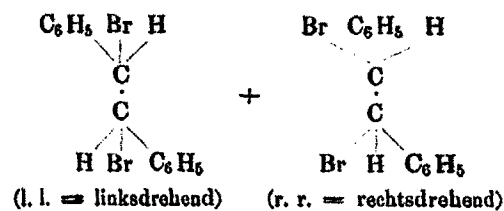
Gef. » » 49.22, » 3.68, » 47.10.

Es löst sich bei 18° in 3.7 Theilen Aether und 25.2 Theilen absolutem Alkohol, während das » α -Stilbenbromid« bei derselben Temperatur 1025 Theile Aether und 4700 Theile Alkohol bedarf.

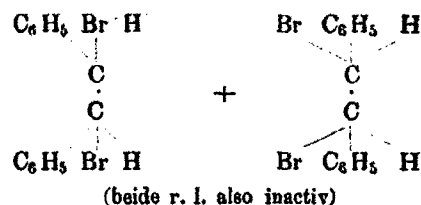
Bei längerem Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt, schneller bei 160° , erstarrt der geschmolzene Körper und verflüssigt sich dann erst wieder oberhalb 225° vollständig. Mit der 25fachen Menge absoluten Alkohols übergossen, bleibt das Schmelzproduct grösstentheils ungelöst, da es hauptsächlich aus dem α -Dibromid besteht, dem indessen stets noch unverändertes β -Dibromid beigemischt ist. Umgekehrt liefert auch das für einige Zeit im geschmolzenen Zustande erhaltene » α -Stilbenbromid« gewisse Mengen des » β - oder Isostilbendibromürs«. Der Parallelismus der Chlor- und der Bromverbindungen des Stilbens ist daher ein vollkommener.

Die Ursache der Verschiedenheit dieser beiden Modificationen der Stilbenhaloide wird in dem Vorhandensein zweier asymmetrischer Kohlenstoffatomsysteme zu suchen sein, so dass die eine Modification die der Mesowinsäure entsprechende inactive, die andere dagegen die »racemische«, der Traubensäure analoge wäre.

Es erhebt sich nun die Frage, ob nicht jedes der beiden Dibromüre aus einem besonderen Stilben, und zwar aus $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{H} \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ das racemische Gemenge



aus $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{H} \end{matrix}$ dagegen das inactive Dibromür



gebildet werde. Dann müsste das gewöhnliche reine Stilben entweder schon von vornherein beide geometrisch Isomere enthalten, oder — wie dies ja bei analogen Additionsvorgängen oft der Fall ist — aus dem einfachen einheitlichen Stilben neben dem normalen Producte in grösserer Menge auch das abnorme entstehen.

Gegen die erste Annahme spricht der Umstand, dass das bei 124° schmelzende Stilben sich unter keinen Umständen durch fractionirte Krystallisation in zwei Componenten von verschiedenen Schmelzpunkten merklich zerlegen lässt, während doch sonst geometrisch entgegengesetzt constituirte Modificationen ungesättigter Körper regelmässig verschiedene — und oft recht sehr von einander abweichende — Löslichkeit und Schmelzbarkeit zeigen. Eine bestimmte Verbindung zweier solcher kann auch nicht vorliegen, da die Mengen der beiden aus reinem Stilben entstehenden Dibromüre niemals ein einfaches rationelles Verhältniss erkennen lassen.

Eine Zeit lang waren wir trotzdem geneigt, an das Vorhandensein zweier Stilbene zu glauben, da wir die Beobachtung gemacht hatten, dass ganz reines, bei 124° schmelzendes Stilben bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck ($306-307^\circ$) oder bei längerem Erhitzen in verschlossenem Gefässe auf $180-200^\circ$ stets theilweise in eine leichter lösliche Substanz verwandelt wird, welche den Schmelzpunkt nicht unwesentlich herabdrückt.

So ergaben reines und destillirtes Stilben, neben einander mit gleichen unzureichenden Alkohol- und Aethermengen bis zur vollständigen Sättigung geschüttelt, folgende Löslichkeitswerthe:

Auf je 100 Theile	Alkohol	Aether
waren gelöst: reines Stilben bei 17.2°	0.882 Th.	bei 13° 5.585 Th.
destill. » » »	1.046 » » »	bei 14° 7.878 Th. » » 8.237 »

Die Verdampfungsrückstände der Lösungen des reinen Stilbens besaßen den unveränderten Schmelzpunkt 124°, während die in den ersten Auszügen des destillirten Materials gelösten Antheile bereits zwischen 115 und 120°, und immer unscharf schmolzen.

Der Versuch, aus erhitztem Stilben das vermuthete Isomere abzuscheiden, ist indessen nicht gelungen, ja es konnte bisher nicht einmal entschieden werden, ob ein solches überhaupt entsteht, oder ob das leichter lösliche Product seine Bildung nicht tiefer greifenden Veränderungen verdankt. Als einmal 75 g Stilben nach zweimaligem Destilliren mit 500 g warmem absoluten Alkohol ausgezogen wurden, hinterliess die nach dem Erkalten abfiltrirte Lösung (das Unlösliche war reines Stilben von 123.5—124° Schmelzpunkt) nach dem Verdampfen nicht ganz 6 g Rückstand. Derselbe wurde zum zweitenmale mit 100 g Alkohol behandelt und hatte nun nicht ganz 1.5 g aufgenommen, während abermals gewöhnliches Stilben zurückgeblieben war. Diese leichtest löslichen Antheile schmolzen zwischen 115 und 120°, bestanden indessen ebenfalls noch weitaus der Hauptmenge nach aus gewöhnlichem Stilben, gaben aber bei der Verbindung mit Brom etwa um fast die Hälfte mehr eines in Alkohol leichter löslichen Productes als reines Stilben unter gleichen Umständen (s. Tabelle I).

B) Einfluss verschiedener Bedingungen auf die Ausbeuten an den isomeren Stilbendibromüren.

Zur quantitativen Bestimmung der beiden neben einander entstehenden geometrisch-isomeren Stilbendibromüre wurde folgendes Verfahren benutzt.

Genau abgewogene Mengen Stilben wurden in der zureichenden Menge Schwefelkohlenstoff gelöst und bei 0° mit etwas mehr als der entsprechenden, mit dem gleichen Lösungsmittel verdünnten Menge Broms versetzt. Nach etwa 12stündigem Stehen wurden Schwefelkohlenstoff und Bromüberschuss durch Abblasen im trocknen Luftstrom entfernt und der Rückstand mit dem 10fachen Gewichte Aether längere Zeit durchgeschüttelt. Das unlöslich gebliebene Stilbendibromür wurde auf getrocknetem Filter gesammelt, noch mit 10 Theilen Aether ausgewaschen und im Vacuum neben Schwefelsäure vollständig vom Aether befreit und gewogen. Die ätherischen Lösungen wurden im tarirten Erlenmeyer'schen Kölbchen abgedunstet, die vacuumtrocknen

Rückstände direct gewogen, nachdem sich herausgestellt hatte, dass die in dem Isostilbendibromür noch vorhandene Menge des schwer löslichen Isomeren eine äusserst geringe, kaum bestimmbare war.

Die nahe Uebereinstimmung der Summe der Gewichte beider Modificationen mit dem vorher ermittelten Gesamtgewichte und der aus dem angewendeten Stilben berechneten Dibromürzahl lieferte das Kriterium für die Zuverlässigkeit der Bestimmungen. Die Einzelgewichte wurden in Procenten des berechneten Gesamtgewichtes in die Tabellen eingestellt.

Die erste Versuchsreihe, welche theils mit reinem Stilben, theils mit den leichtest löslichen, zwischen 115 und 120° schmelzenden Antheilen destillirten Stilbens im düstern Abzuge unter Wasserkühlung und durch Zusatz des Broms zur Stilbenlösung ausgeführt wurde, ergab die folgenden Werthe:

Tabelle I.

Stilben	Stilben- dibromür	Isostilben- dibromür	Summe
rein, Schmp. 124°	89.90	9.37	99.27
»	90.68	9.37	100.05
»	88.77	11.29	100.06
»	90.77	9.81	100.58
»	91.03	8.41	99.44
Schmp. 115—120°	79.84	16.67	96.51
»	83.24	13.83	97.07
»	83.80	13.08	96.88

Der Umstand, dass bei dem veränderten Stilben die Summen aus Stilbendibromür und den leichter löslichen, als »Isostilbendibromür« eingesetzten, Producten ausnahmslos niedriger als bei nicht destillirtem sind, scheint dafür zu sprechen, dass in den leichtest löslichen Destillationsproducten in der That Körper tiefer greifender Aenderung vorhanden sind, welche sich nicht mit Brom vereinigen.

Der Einfluss verschiedener Belichtung, Temperatur und Mischungsfolge zeigt sich unter Benutzung verschiedener Präparate, welche nach Ausziehen destillirten Stilbens mit Alkohol zurückgeblieben waren, in Tabelle II.

Es ergibt sich aus diesen Zahlen, dass die Mischungsfolge an sich von geringer Bedeutung für die relativen Ausbeuten ist. Weit einflussreicher erweisen sich Belichtungsgrad und Temperatur, und zwar in dem Sinne, dass mit der Intensität des ersteren und der Höhe der letzteren die Menge des gebildeten Stilbendibromürs zu-, die des Isostilbendibromürs dagegen entschieden abnimmt. In allen Fällen aber ist das schwer lösliche Stilbendibromür weit-

aus das Hauptproduct. Als solches erscheint es zunächst als das normale Additionsproduct des gewöhnlichen Stilbens. Dem widerspricht jedoch seine Zunahme beim Bromiren im Lichte und in der Wärme, während sich in anderen Fällen unter diesen Einflüssen stets eine wesentliche Vermehrung des abnormen Productes herausgestellt hat. Eine zureichende Erklärung für diese auffallende Thatsache würde gegeben sein, wenn Stilben von 124° Schmelzpunkt ein Gemenge zweier geometrisch Isomerer wäre, von denen dasjenige, dessen normales Additionsproduct Isostilbendibromid ist, in geringerer Menge vorhanden wäre und bei der Bromaddition stärker im Sinne der Bildung des abnormen, nämlich des schwerer löslichen, Productes durch Licht und Wärme beeinflusst würde, als die reichlicher vorhandene Modification. Die Unwahrscheinlichkeit einer solchen Annahme ist schon weiter oben dargethan worden, so dass ein ungelöster Widerspruch mit früheren Beobachtungen bestehen bleibt.

Tabelle II.

Belichtung und Temperatur	Stilben vom Schmp.	Mischungsfolge Brom zu Stilben			Mischungsfolge Stilben zu Brom		
		Stilben- di- bromür	Iso- stilben- di- bromür	Summe	Stilben- di- bromür	Iso- stilben- di- bromür	Summe
Im Dunkeln bei 0°	123—124 $^{\circ}$	89.89	9.81	99.70	89.23	10.58	99.81
	122—123 $^{\circ}$	87.25	12.43	99.68	86.98	13.68	100.66
	122—123 $^{\circ}$	87.33	13.23	100.56	86.00	14.23	100.23
	121—123 $^{\circ}$	86.85	13.59	100.44	83.96	16.27	100.23
	121—123 $^{\circ}$	87.88	11.61	99.49	84.30	15.44	99.74
Im Tageslichte, nahe an hellem Fenster bei 0°	123—124 $^{\circ}$	92.98	6.13	99.11	96.60	3.36	100.46
	122—123 $^{\circ}$	95.76	4.93	100.69	95.82	4.66	100.48
	122—123 $^{\circ}$	96.08	5.24	101.32	96.45	5.30	101.75
	121—123 $^{\circ}$	95.76	4.93	100.69	95.82	4.66	100.48
Im Tageslichte, beim Sieden der CS_2 -Lösung	123—124 $^{\circ}$	96.51	3.31	100.32	93.68	5.82	99.50
	123—124 $^{\circ}$	96.51	3.20	99.71	95.39	4.29	99.68

Seit vor Kurzem der Eine von uns an anderen ungesättigten Körpern die Beobachtung gemacht hat, dass auch die Quantität des Lösungsmittels von ausschlaggebender Bedeutung für die relativen Ausbeuten an Additionsproducten ist, wenn eines derselben sehr geringe Löslichkeit besitzt und sich während seiner Entstehung krystallinisch abscheidet, bietet sich jedoch die Möglichkeit einer anderen Erklärung dar. Es könnte nämlich das schwer lösliche Stilbendibromür das abnorme Additionsproduct des bei 124° schmelzenden Stilbens und bisher nur deshalb in weitaus überwiegender Menge auch beim Ope- riren im Dunkeln und in der Kälte erhalten worden sein, weil die

angewendeten Mengen des Lösungsmittels (Schwefelkohlenstoff) stets so klein waren, dass sich die Hauptmenge der gebildeten Dibromüre in festem Zustande abschied.

Die Frage wird eben der experimentellen Prüfung unterworfen.

C) Die Monobromstilbene, $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot C_6H_5$.

Bei Behandlung von Stilbendichlorür mit alkoholischer Kalilösung entsteht nach Laurent ein flüssiges Monochlorstilben, ebenso nach Zinin ¹⁾ bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorür auf Desoxybenzoin. Durch längeres Kochen geht dasselbe nach Sudborough ²⁾ in ein festes Isomeres vom Schmp. 54° über.

Die entsprechenden Monobromstilbene dagegen sind weniger genau beschrieben. Nach Limpricht und Schwanert ³⁾ gewinnt man bei der Behandlung von Stilbendibromür mit alkoholischer Kalilösung zunächst ein Oel, in welchem die beiden Forscher 29.3 und 29.7 pCt. Brom, anstatt der für $C_{11}H_{11}Br$ berechneten 30.89 pCt. fanden. Aus demselben liessen sich bei 25° schmelzende Prismen mit 31.4 pCt. Brom erhalten. Rudolf Müller ⁴⁾ endlich erhielt beim Eintröpfeln von Brom in eine $40-45^\circ$ warme Lösung von α -phenylzimmtsaurem Natrium ein öliges Monobromstilben mit 30.60 pCt. Brom, aus welchem beim längeren Stehen in der Kälte Prismen von 25° Schmp. ausgeschieden wurden.

Die Verhältnisse scheinen daher im Allgemeinen denen der Chlorverbindungen analog zu sein und lassen die Vermuthung zu, dass auch hier eine flüssige und eine feste Verbindung existiren. Nähere Untersuchung zeigte jetzt, dass in der That aus dem schwer löslichen und hochschmelzenden Stilbenbromüre (von 237° Schmp.) bei vorsichtiger Zersetzung mit Alkali nur flüssiges Monobromstilben, aus dem leicht löslichen Isostilbendibromür (Schmp. $110-110.5^\circ$) dagegen direct die krystallinische Modification entsteht.

Die reinen Dibromüre wurden je für sich mit etwas mehr als 1 Mol. Aetzkali in absolut alkoholischer Lösung vermischt. Mit der Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr schnell bei gelindem Erwärmen scheidet sich pulveriges Bromkalium ab, während auch das an sich so schwer lösliche Dibromür in Lösung geht. Nachdem die Einwirkung beendet ist, scheidet Wasser in beiden Fällen hellgelbe Oele aus.

Das aus Stilbendibromür gewonnene Oel wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, filtrirt und im trocknen Luftstrom abgedunstet. Der Rückstand war abermals ölförmig, erstarrte beim Abkühlen mit Eis-Kochsalzlösung

¹⁾ Ann. d. Chem. 149, 376.

²⁾ Diese Berichte 25, 2237.

³⁾ Ann. d. Chem. 145, 310 u. 155, 72.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 664.

auch nach längerer Zeit nicht und lieferte bei der Analyse zur Formel $C_{14}H_{11}Br$ stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. Procente: C 64.87, H 4.25, Br 30.89.
Gef. » » 64.27, 64.42, » 4.26, 4.32, » 30.61.

Das aus Isostilbenbromür dargestellte Oel dagegen erstarrt schon unter der wässrigen Flüssigkeit zu einer festen krystallinischen Masse, die nach dem Trocknen in ätherischer Lösung beim Abdunsten direct fest und krystallinisch zurückbleibt und unscharf um 25° schmilzt. Aus der gesättigt lauwarmen Lösung in Alkohol krystallisiren beim Abkühlen farblose Blättchen, deren Schmelzpunkt bei wiederholtem Umkrystallisiren bei 31° schnell constant wird. Auch die alkoholischen Mutterlaugen geben beim Verdunsten dieselben Krystalle, und zuletzt höchstens Spuren von ölförmiger Verbindung.

Dem bei 31° schmelzenden Monobromstilben kommt ebenfalls die Formel $C_{14}H_{11}Br$ zu.

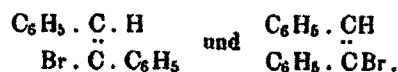
Analyse: Ber. Procente: C 64.87, H 4.25, Br 30.89.
Gef. » » 64.91, » 4.22, » 30.76.

Das ölförmige Monobromstilben geht beim Erhitzen in die krystallinische Modification über. Bei einmaligem Destilliren im luftverdünnten Raume (unter 158 mm Druck bei $265-266^{\circ}$) ist diese Umwandlung nur eine theilweise. Das Destillat erstarrt bei Zimmertemperatur zwar nicht, scheidet aber bei 0° reichlich Krystalle ab, welche nach dem Absaugen aus lauwarmem Alkohol durch Abkühlen umkrystallisirt wurden und gleichfalls bei 31° schmolzen. Das nach dem Verdunsten der Mutterlauge hinterbleibende Oel schied nun bei 0° nichts mehr ab, sofort aber, wenn es wieder destillirt wurde. Durch noch einige Male wiederholtes Destilliren der Mutterlaugenöle konnte schliesslich fast Alles in die krystallinische Modification verwandelt werden. Genau wie das Destilliren wirkt längeres Erhitzen des Oeles auf 200° .

Auch hier gab die Analyse der aus dem ölförmigen Monobromstilben dargestellten Krystalle zur Formel $C_{14}H_{11}Br$ stimmende Werthe.

Analyse: Gef. Procente: C 64.93, H 4.54, Br 31.06.

Bestimmung der Configuration der beiden Monobromstilbene. Beide isomere Monobromstilbene werden sich durch die räumliche Anordnung ihres Atome, resp. Radicale im Sinne der Formeln



von einander unterscheiden. Da die zweite derselben der Abspaltung von Bromwasserstoff günstiger als die erstere erscheint, so war zu vermuthen, dass die Schnelligkeit der Zersetzung mit alkoholischer

Kalilösung bei beiden Verbindungen eine wesentlich verschiedene sein werde und ihre Bestimmung sich zur Entscheidung über die Zugehörigkeit jeder Raumformel zu einer der Modificationen verwenden lassen müsse.

In der That zeigten die angestellten Versuche die Richtigkeit dieser Annahme.

Es wurden genau abgewogene und jedesmal gleiche Mengen (meist 0.5 g) der beiden Monobromstilbene in gleich viel absolutem Alkohol gelöst und mit etwas mehr als 1 Mol. alkoholischer Kalilauge in Reaction gebracht. Beim 1. Versuchspare geschah die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur in neben einander stehenden Kölbchen, bei allen späteren in zugeschmolzenen Glasröhren, welche im Victor Meyer'schen Thermostaten neben einander erwärmt wurden. Die beiden zu einem Versuchspare gehörenden Röhren wurden gleichzeitig herausgenommen, in kaltem Wasser abgekühlt und darauf geöffnet.

Nach Zusatz von Wasser wurden die Röhreninhalte quantitativ in Erlenmeyer'sche Kölbchen übergeführt, mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit Silbernitrat ausgefällt. Das Bromsilber wurde im Cooch'schen Tiegel gesammelt, mit Wasser, Alkohol und Aether vollkommen ausgewaschen und dann zur Wägung gebracht. Aus den erhaltenen Mengen wurde der Betrag der nach der Gleichung



verlaufenden Zersetzung berechnet und in Procenten in die folgende Tabelle eingestellt.

Tabelle III.

Angewendet 1 Mol. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Br}$ + 1 Mol. KOH, letztere mit einem Gehalte von 0.0323 g KOH in 1 cem alkoholischer Lösung.

Bedingungen der Einwirkung		Zersetzungsbeitrag für Monobromstilben	
Dauer	Temperatur	ölförmiges	krystallinisches
6 Tage	Zimmertemperatur	6.21 pCt.	40.31 pCt.
17 Minuten	70°	7.54 »	83.07 »
120 »	70°	13.08 »	99.51 »
90 »	100°	18.58 »	100.00 »

Die alkoholisch-ätherischen Waschflüssigkeiten vom Producte des 3. und 4. Versuchs am krystallinischen Monobromstilben hinterliessen beim Verdunsten Blätter von reinem Tolan, die nach einmaligem Umkrystallisiren bei 60° schmolzen. Die aus dem flüssigen Bromstilben gewonnenen Producte waren noch fast vollständig ölförmig. Um auch hier das Zersetzungsproduct zu identificiren, wurden gewogene Mengen ölförmigen Monobromstilbens mit einem Ueberschusse nahezu

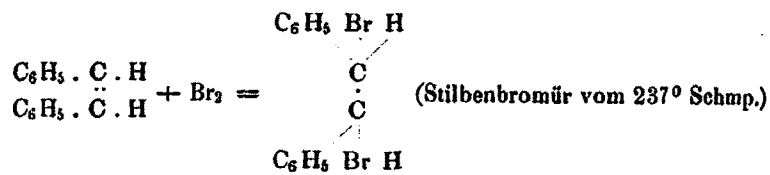
10procentiger alkoholischer Kalilösung längere Zeit in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° erhitzt und der Zersetzungsbeitrag wie oben beschrieben ermittelt. Auch nach 10, ja nach 20 Stunden war noch nicht alles Monobromstilben zersetzt (gefunden wurden 85 bzw. 95 pCt.), doch hinterliessen jetzt die alkoholisch-ätherischen Filtrate einen grösstentheils erstarrenden Rückstand, der nach dem Abpressen und Umkrystallisiren reines Tolan gab.

Es ist damit nachgewiesen, dass

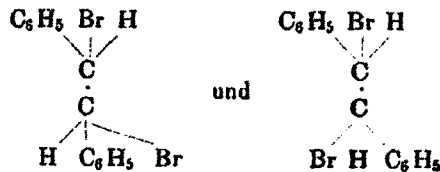
dem ölförmigen Bromstilben die Raumformel $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{H} \\ \text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

und dem bei 31° schmelzenden $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{Br} \end{matrix}$

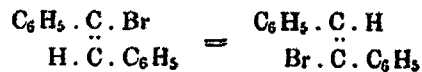
zukommt. Damit aber sind auch die Configurationen der Stilbendibromüre festgestellt, denn das ölförmige Bromstilben mit seiner centrisch-symmetrischen Stellung der Phenylgruppen kann nur aus dem inactiven Stilbenbromür, in welchem beide asymmetrische Kohlenstoffatomgruppen entgegengesetzte Lagerungsfolge haben, und das selbst einem plansymmetrischen Stilben entspricht, entstanden sein:



Aus letzterem werden durch Drehung des einen Systems gegen das andere die Configurationen



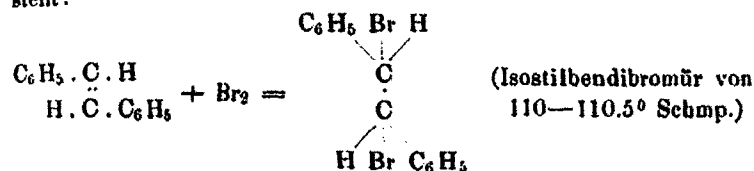
aus denen durch Austritt correspondirender Brom- und Wasserstoffatome das flüssige Bromstilben



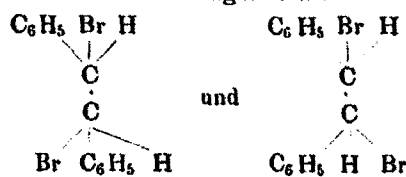
entsteht.

Das feste Monobromstilben dagegen, mit plansymmetrischer Lage der beiden Phenylgruppen, muss aus dem Gemenge der racemischen Modificationen des Stilbendibromürs hervorgegangen sein, welches

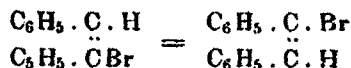
das Bromadditionsproduct eines centrisch-symmetrischen Stilbens darstellt:



Aus letzterem werden die Configurationen



aus deren letzterer allein durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus correspondirenden Stellen das feste Bromstilben



gebildet wird.

Einen weiteren sicheren Schluss auf die Configuration des Stilbens aus diesen Verhältnissen zu ziehen, ist nach den am Schlusse des Abschnittes B angestellten Erörterungen vorläufig ebenso wenig möglich als auf Grund der Ergebnisse der Untersuchung von Aronstein und Hollemann¹⁾.

534. O. Wallach: Ueber Oxydationsproducte aus Bihydrocarvon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingeg. am 28. October: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Schon vor längerer Zeit²⁾ habe ich die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dass die mit Hilfe von Kaliumpermanganat aus Verbindungen der Terpenreihe zu erhaltenden Oxydationsproducte besonders werthvoll für die auf die Constitution zu ziehenden Schlüsse sind. Versuche, die ich mit den Kohlenwasserstoffen Pinen, Limonen, Phellandren u. s. w. nach dieser Richtung begonnen hatte³⁾, habe ich theils nicht weiter fortgesetzt, theils nicht veröffentlicht, weil mich s. Z. Hr. G. Wagner ersucht hatte, ihm die Bearbeitung dieses Kapitels zu über-

¹⁾ Diese Berichte 21, 2831.

²⁾ Ann. d. Chem. 246, 266.

³⁾ Ann. d. Chem. 246, 267.

lassen. Dagegen habe ich über die Oxydation von Sauerstoff-haltigen Verbindungen der Reihe vielfach Mittheilung gemacht und den Verlauf der Reaction beim Cineol¹⁾ beim Pinol und Pinolglycol²⁾, beim Fenchon³⁾, beim Tujon⁴⁾ und zuletzt beim Bihydrocarveol und Terpeneol⁵⁾ erörtert. Die ersten Versuche über die Oxydation des Terpeneols sind vor zwei Jahren von mir veröffentlicht. Die im engsten Zusammenhang damit stehenden ziemlich umfangreichen Arbeiten über Carvenon, Pinolbildung aus Terpeneol und die vollständige Aufklärung der Constitution der Oxydationsproducte des Terpeneols waren bis zum Frühjahr dieses Jahres vollkommen erledigt. Man kann also wohl nicht sagen, dass eine Pause in der Veröffentlichung meiner Versuche eingetreten ist. Inzwischen sind aber natürlich auch die gleichzeitig mit den Arbeiten über Terpeneol begonnenen Versuche mit dem isomeren Bihydrocarveol⁶⁾ in entsprechender Richtung weiter geführt und, wie ich kürzlich angezeigt habe, mit Bihydrocarvon begonnen⁷⁾.

Jetzt haben nun Tiemann und Semmler eine Arbeit über die Oxydation des Terpeneols veröffentlicht, welche zu denselben Resultaten geführt hat, wie die meinige⁸⁾. Ebenso haben sie die von mir begonnenen Versuche über die Oxydation des Bihydrocarveols fortgeführt⁹⁾ und die Oxydation des Bihydrocarvons aufgenommen.

Wenn das auch für meine Schüler, welche gerade mit demselben Gegenstand beschäftigt sind, empfindlich ist, so glaube ich doch, dass unsere Arbeiten dadurch nicht ganz überflüssig geworden sind. Für heut möchte ich Einiges, was allerdings zu einer Veröffentlichung noch nicht bestimmt war, über die Oxydation des Bihydrocarvons mittheilen, lediglich, um den Bemühungen des Hrn. Jul. Scharpenack, welcher seit dem angegebenen Zeitpunkt diese Versuche unter meiner Leitung hier ausgeführt hat, gerecht zu werden. Die Versuche selbst ergänzen zunächst wesentlich das von Tiemann und Semmler über die Oxydationsproducte des Bihydrocarvons Angegebene, werden aber fortgesetzt und ich gedenke bei anderer Gelegenheit auf dieselben zurückzukommen.

Ketoglycol aus Bihydrocarvon.

Die Oxydation des Bihydrocarvons wurde mittels verdünnter Kaliumpermanganatlösung in ganz ähnlicher Weise geleitet, wie ich es beim Terpeneol und Bihydrocarveol beschrieben habe. Beim Eindampfen der vom Braunstein abfiltrirten Flüssigkeit schied sich ein

¹⁾ Ann. d. Chem. 246, 265; 258, 319.

²⁾ Ann. d. Chem. 253, 256; 259, 317.

³⁾ Ann. d. Chem. 272, 111; 275, 164.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 275, 150; 277, 105. Diese Berichte 28, 1773.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 277, 151; 279, 386.

⁶⁾ Diese Berichte 28, 2141.

⁷⁾ Ann. d. Chem. 263, 134.

⁸⁾ Diese Berichte 27, 1496.

⁹⁾ Diese Berichte 28, 2147.

braunes Oel in reichlicher Menge ab. Dasselbe wurde ausgeäthert oder auch die genügend eingeeengte Oxydationsflüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt. Im wässrigen Rückstand bleiben an Alkali gebundene Säuren. In das Lösungsmittel gehen neben dunkel gefärbten Verunreinigungen zwei ganz verschiedene Verbindungen von Ketoncharakter. Um diese von den Beimengungen zu befreien, wurde zunächst das Lösungsmittel entfernt und dann das rückständige Oel mit Natriumbisulfid-Lösung geschüttelt. Diese löst nach einiger Zeit die Ketone, und dieser Flüssigkeit kann man durch Schütteln mit Aether die Verunreinigungen entziehen. Aus der Bisulfidlösung werden die Ketone wieder durch Erwärmen mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen und nach Verjagung des Aethers im Vacuum fractionirt.

Im Vorlauf befindet sich ein niedrig (bei 10 mm um etwa 130°) siedendes und als Hauptproduct ein hochsiedendes Oel (bei 100 mm um 200°), das in der Vorlage nach einiger Zeit zu einer schön krystallinischen Masse erstarrt. Ein Versuch, dieses zwischen 115 bis 120° schmelzende Product durch Umkrystallisiren noch weiter zu reinigen, wurde aufgegeben, weil es aus Lösungsmitteln zunächst immer wieder ölig herauskam.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O_3$.

Procente: C 64.46, H 9.67.

Gef. » » 64.42, » 9.61.

Die Verbindung liefert ein bei 202° schmelzendes, aus Methylalkohol in glänzenden Krystallen herauskommendes Oxim der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_2(NOH)$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{19}O_2N$.

Procente: C 59.70, H 9.45.

Gef. » » 59.05, 59.15, » 9.36, 9.44.

Auch die Analyse des bei 187° schmelzenden Semicarbazons bewies, dass nur ein Sauerstoffatom in der Verbindung $C_{10}H_{18}O_3$ in Form von Ketonsauerstoff enthalten ist.

Dass die beiden anderen Sauerstoffatome in Form von Hydroxylgruppen vorhanden sind, folgt aus der Bildungsweise und dem Verhalten der Verbindung, die beim Erwärmen mit concentrirtem Alkali nicht verändert wird und mit Chlorphosphor unter Salzsäureentwicklung reagirt.

Das Ketoglycol löst sich in Wasser, und diese Lösung wirkt stark reducirend. Aus ammoniakalischen Silberlösungen scheidet es einen schönen Silberspiegel ab. Erwärmt man eine wässrige Lösung mit Silberoxyd, so tritt Aldehydgeruch auf und es entsteht eine niedrig schmelzende, krystallisirte Säure. Mit Alkali versetzte Lösungen scheiden bei Zusatz von Brom Bromkohlenstoff aus. Bei längerem Erwärmen für sich geht das Ketoglycol in eine sprüde, colophonium-

artige Masse über. Eine ähnliche Veränderung findet statt, wenn man wässrige Lösungen mit kalter, verdünnter Schwefelsäure stehen lässt. Es scheidet sich dann eine amorphe, gelbliche, in Wasser unlösliche, aber in Alkohol und Aether lösliche Masse aus, die an Kohlenstoff reicher und an Wasserstoff ärmer als das Ausgangsmaterial ist und vermuthlich durch Wasserabspaltung aus zwei oder mehreren Molekülen desselben sich bildet.

Das Ketoglycol sowohl wie sein Umwandlungsproduct zeigen nun ein sehr interessantes Verhalten beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Neben anderen Producten (auch solchen von saueren Eigenschaften) bildet sich dabei ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, pfefferminzähnlich riechendes Keton. Diese Verbindung verdient namentlich deshalb Aufmerksamkeit, weil sie auf analoge Weise entsteht, wie das von mir früher beschriebene Spaltungsproduct $C_{10}H_{16}O_2$, welches man beim Erwärmen des Oxydationsproductes $C_{10}H_{20}O_3$ aus Bihydrocarveol mit Säuren erhält. Das neue Keton siedet um 220° , ist aber noch nicht in ganz reinem Zustand isolirt worden. Ein daraus dargestelltes Semicarbazon vom Schmp. 206° lieferte bei der Analyse Zahlen, welche im Kohlenstoffgehalt etwas hinter dem für ein Keton $C_{10}H_{14}O$ berechneten zurückbleiben. Es ist also noch fraglich, ob man es hier mit dem erwarteten isomeren Carvon zu thun hat.

Wie schon bemerkt, entsteht neben dem Ketoglycol, $C_{10}H_{18}O_3$, bei der Oxydation des Bihydrocarvons gleichzeitig ein niedrig siedendes Product. Diese Verbindung liess sich in der Kälte gleichfalls zum Erstarren bringen und bildete dann lange, glänzende Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}O_2$.

Procente: C 70.11, H 9.11.

Gef. » » 69.51, » 8.99.

Die Analysen des bei 195° schmelzenden Oxims und des bei 203 — 204° schmelzenden Semicarbazons dieser Substanz lehrten, dass ihr Gesamtsauerstoff als Ketonsauerstoff gebunden sei. Augenscheinlich ist sie identisch mit derjenigen, welche Tiemann und Semmler bei dem Abbau des Bihydrocarvons erhielten, denn zu demselben Körper gelangt man auch, wenn man das Ketoglycol, $C_{10}H_{18}O_3$, weiter oxydirt. Das Nebeneinanderauftreten beider Producte bei der Oxydation des Bihydrocarvons ist also ganz verständlich. Ausserdem konnte aber auch noch die Bildung von Säuren beobachtet werden. Unter diesen ist neben Oxalsäure namentlich eine schön krystallisirende, wenn auch schlecht zu reinigende Säure zu erwähnen, welche bei 203 — 204° schmilzt und für die aus dem Mittel mehrerer Analysen 59.43 pCt. C und 8.38 pCt. H gefunden wurde.

Die vorstehenden Oxydationsversuche sind selbstverständlich in Angriff genommen worden, um zu controlliren, ob das Verhalten des Bihydrocarbons in dieser Richtung sich mit den für die Verbindung bisher aufgestellten Formeln vereinigen lässt. Es war das um so nöthiger, als die inzwischen hier für das Terpeneol ermittelten Beziehungen, welche ich neulich besprach¹⁾, dazu führten, eine von der bisher angenommenen abweichende Terpeneol-Formel jetzt in erster Linie in Betracht zu ziehen.

Da ich verschiedene wichtige und z. Th. einfache Uebergänge vom Terpeneol zum Carvon²⁾ und Bihydrocarvon³⁾ ermittelt habe, bei denen Atomumlagerungen nicht wahrscheinlich sind, so bedingt eine veränderte Auffassung von der Constitution des Terpeneols *eo ipso* eine Aenderung der Ansichten über die Lagerung der Atome im Carvon und Hydrocarvon. Dasselbe gilt beiläufig vom Pinol und vom Limonen (Dipenten), dessen einfache Entstehung aus Terpeneol ich längst gezeigt habe.

Ich beabsichtige diese Dinge erst später im Zusammenhang zu erörtern und habe es für um so weniger nöthig gehalten, schon neulich alle Consequenzen aus einer veränderten Terpeneol-Formel zu ziehen, die sich jeder mit der Sache Vertraute selbst ableiten kann, weil es ja eine ausserordentliche Verkennung des Sachverhalts wäre, wenn man glauben würde, durch die verhältnissmässig einfachen Oxydationsversuche, welche zu einer wahrscheinlich richtigern Auffassung von der Stellung des Hydroxyls im Terpeneol und der Atomverknüpfung in einigen verwandten Substanzen führte, wäre nun auf einmal erst Klarheit in das ganze Gebiet gekommen. Klarheit ist durch die un- gemein mühsamen Vorarbeiten geschaffen und die abrundenden Schluss- steine, welche jetzt — gleichgültig von wem — in das Gebäude der Terpenchemie eingefügt werden, würden so bedeutungslos für die Sache sein, wie viele aus früherer Zeit stammende, an sich werthvolle Einzelversuche, wenn nicht die weitgehenden Arbeiten der Sichtung des Materials, die Entwirrung der hauptsächlichsten Isomerieverhält- nisse und namentlich der Nachweis von dem inneren Zusammenhang der einzelnen Substanzen vorangegangen wäre.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1773.

²⁾ Ann. d. Chem. 281, 140. Diese Berichte 28, 1774.

³⁾ Ann. d. Chem. 286, 129.

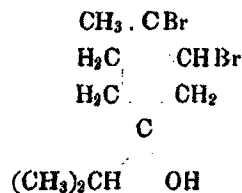
535. O. Wallach: Ueber Pinol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut d. Universität Göttingen.]

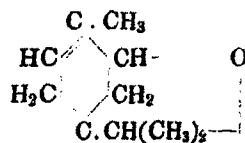
(Eingeg. am 28. October; mitg. in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Bezüglich des Pinols, $C_{10}H_{16}O$, welches ich zuerst unter dem Einfluss oxydirender Agentien aus Pinen erhielt ¹⁾, habe ich gleich bei meinen ersten Untersuchungen festgestellt, dass die Anordnung der zehn Kohlenstoffatome dieselbe sein müsse, wie im gewöhnlichen Cymol, dass aber im Benzolring und zwar an dem die Methyl-Gruppe tragenden Kohlenstoffatom eine Aethylenbindung stehe. Ich folgerte das aus dem allgemeinen Verhalten des Pinols und aus der Bildung der bei der Oxydation des Pinols und seiner Derivate von mir beobachteten Spaltungsproducte, unter denen sich neben Oxalsäure namentlich Terebinsäure und Terpenylsäure fanden ²⁾. Unsicher blieb bei den ersten Versuchen die Stellung, welche dem Sauerstoffatom im Pinol zuzuweisen sei. Nur dass man es mit einem Oxyd zu thun habe, war auch gleich unzweifelhaft dargethan worden ³⁾. Einen sehr erheblichen Fortschritt für die Erkenntniss der Constitution des Pinols bildete dann meine Beobachtung, dass die Verbindung verhältnissmässig sehr glatt aus Terpeneolbibromid zu gewinnen sei ⁴⁾. Mit einer Sicherstellung der Formel des Terpeneols musste sich nun die Formel für Pinol von selbst ergeben, um so mehr, als mir auch die Rückverwandlung von Pinol in Terpeneol geglückt war.

Zur Zeit dieser letzterwähnten Arbeit über Pinol musste die Formel:



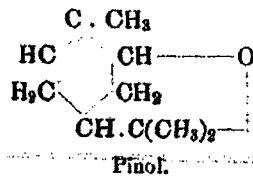
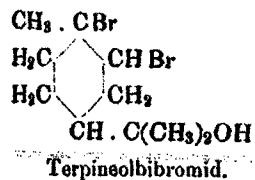
für Terpeneolbibromid noch als die wahrscheinlichste gelten. Dann war wie s. Z. entwickelt wurde, für Pinol folgende Formel anzunehmen:



Diese Formel war indess, wie ich sofort hervorgehoben habe ⁵⁾, nicht in Einklang zu bringen mit den Resultaten der Oxydation.

¹⁾ Ann. d. Chem. 253, 252.²⁾ Ann. d. Chem. 253, 259; 259, 317.³⁾ Ann. d. Chem. 253, 256.⁴⁾ Ann. d. Chem. 281, 161.⁵⁾ Ann. d. Chem. 281, 166.

Daher wurde es besonders nöthig, die Berechtigung der bis dahin angenommenen Terpeneolformel nochmals zu prüfen. Die Abbauproducte, welche das Terpeneol selbst giebt, wurden genau untersucht. Die Resultate dieser Untersuchung machten es wahrscheinlich, dass man die Stellung des Hydroxyls im Terpeneol in die Seitenkette verlegen müsse. Mit einer solchen Annahme wechselt aber auch selbstverständlich die Stellung, welche man dem Sauerstoffatom im Pinol zu geben hat. Man kommt zu einer Auffassung, welche in folgenden Formeln ihren Ausdruck findet:



Das Verhalten des Pinols bei der Oxydation lässt sich mit dieser Formel gut deuten, wie auch G. Wagner schon hervorgehoben hat¹⁾. Das genügt aber weitaus nicht als Beweis für ihre Richtigkeit. Auch bei der anderen Stellung des Sauerstoffatoms, welche ich im Anfang der Untersuchung interimistisch annahm²⁾, liess sich die Entstehung der beobachteten Oxydationsproducte befriedigend erklären. Die Frage ist, ob alle übrigen bezüglich des Pinols ermittelten Thatsachen sich besser mit Hülfe dieser als mit anderen etwa in Betracht kommenden Formeln verstehen lassen.

Bevor ich auf die merkwürdigen Umwandlungsproducte eingehe, deren Bildung aus Pinol ich letzthin kennen lehrte³⁾, möchte ich bei den bezüglich der Oxydation gemachten Erfahrungen noch einen Augenblick verweilen.

Ich habe früher angegeben, dass Pinol, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, bei der Oxydation mit (nicht grade sehr verdünnten) Kaliumpermanganatlösungen vorzugsweise Terebinsäure liefert, Pinolglycol, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}(\text{OH})_2$, [Schmp. 125°] unter genau gleichen Bedingungen aber fast ausschliesslich Terpenylsäure. Hr. Kerr hat diese Versuche auf meine Veranlassung wiederholt und vollkommen bestätigt gefunden. Dass unter denselben Bedingungen eine Substanz, welche eine Aethylenbindung enthält und etwas anders oxydirt werden kann, als wenn die Aethylenbindung durch Anlagerung von zwei Hydroxylen aufgehoben ist, ist also unzweifelhaft. Natürlich wird das nicht unter allen Bedingungen der Fall sein können, und namentlich nicht, wenn man nach der Wagner'schen Methode oxydirt. Es ist daher wohl natürlich,

¹⁾ Diese Berichte 27, 1652.

²⁾ Ann. d. Chem. 253, 259.

³⁾ Ann. d. Chem. 281, 147.

dass Hr. Wagner, als er — wie er sagt ¹⁾ zur »Aufklärung« meiner oben erwähnten Angaben (I) — über die Oxydationsproducte des Pinols zu arbeiten begann und unter ganz anderen Bedingungen, nämlich in sehr verdünnter kalter Lösung, Pinol oxydirte, dabei zunächst Pinolglycol erhielt.

Sehr interessant ist aber die Thatsache, die Hr. Wagner schon beobachtete, dass nämlich sein Glycol von dem früher von mir beschriebenen in den Eigenschaften abweicht. Hr. Wagner glaubt das dem Umstand zuschreiben zu sollen, dass er ein (wie er meint, vielleicht stereoisomeres) Pinol aus anderer Quelle untersuchte, wie ich. Ich habe daher Hrn. Kerr veranlasst, die Versuche mit demselben Pinol (nach meiner Methode aus Terpeneol dargestellt) zu wiederholen. Pinol wurde durch das Bibromid hindurch hydroxyliert und durch Oxydation nach Wagner. Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Glycole zeigten in der That merklich verschiedene Eigenschaften. Das durch Oxydation erhaltene Glycol schmolz 4° höher als das andere, bei 125° schmelzende. Aus Essigäther krystallisirten nach Hrn. Kerr's Beobachtungen beide monoklin, aber in Krystallen von verschiedener Ausbildung und verschiedenem optischen Verhalten.

Noch auffallender war aber, dass das Glycol aus Bibromid sich durch Bromphosphor leicht wieder in das krystallisirte Bromid zurückverwandeln liess, während das durch Oxydation gewonnene Glycol unter denselben Bedingungen nur ein syrupförmiges Bromid lieferte.

Die Beziehungen, in welchen die beiden Glycole zu einander stehen, bedürfen also allerdings noch einer näheren Aufklärung.

Ich wende mich nun zu einer anderen Gruppe von Reactionen, die ich in einer gemeinschaftlich mit Hrn. W. Stiehl ausgeführten Arbeit verfolgt habe.

Wie erinnerlich entsteht durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Pinolbibromid, $C_{10}H_{16}O \cdot Br_2$, das Tribromid, $C_{10}H_{17}OBr_3$ ²⁾. Letztere Verbindung gab mir bei der Reduction in saurerer Lösung ein Keton, $C_{10}H_{16}O$, von sehr auffallenden Eigenschaften. Gleichzeitig entstand ein Alkohol, $C_{10}H_{18}O$. Durch fractionirte Destillation waren beide Verbindungen schlecht vollkommen zu trennen ³⁾. Die von dem Keton ausgeführten Analysen hatten daher nicht ganz scharf gestimmt. Wir waren nun zunächst bemüht, das Keton in absolut reinem Zustand zu gewinnen. Dazu hat sich als sehr geeignet das Semicarbazon erwiesen, denn diese bei 158° schmelzende Verbindung bildet sich leicht, ist bequem zu reinigen und lässt sich gut spalten.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1644.

²⁾ Ann. d. Chem. 281, 154.

³⁾ Ann. d. Chem. 281, 156.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{19}N_3O$.

Procente: C 63.10, H 9.16, N 20.13.

Gef. » » 62.97, 63.22, » 9.50, 9.20, » 20.29.

Das aus dem Semicarbazon regenerirte Keton siedete bei 214 bis 217°, $d = 0.916$, $n_D = 1.46603$ bei 20°.

M ber. für $C_{10}H_{18}O$ = 45.82. Gef. 45.95.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O$.

Procente: C 78.91, H 10.60.

Gef. » » 78.72, 78.81, » 10.76, 10.73.

Die Eigenschaften weichen von den früher ermittelten also nicht ab. Insbesondere trat bei der ganz alkoholfreien Verbindung der amyloacetat-ähnliche Geruch sehr hervor.

Aus dem reinen Keton ist dann nochmals der linaloolartig riechende Alkohol, $C_{10}H_{18}O$ bereitet. Siedepunkt 108° bei 15 mm. $d = 0.913$, $n_D = 1.47292$ bei 18°.

M ber. für $C_{10}H_{18}O$ = 47.15. Gef. 47.31.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O$.

Procente: C 77.89, H 11.71.

Gef. » » 77.70, 77.71, 77.66, » 11.89, 11.88, 11.93.

Das aus dem Keton dargestellte Oxim ist flüssig und siedet bei 15 mm bei 150°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}NOH$.

Procente: C 71.80, H 10.24.

Gef. » » 71.86, 71.64, » 10.28, 10.45.

Das Oxim wurde zu der Base $C_{10}H_{17}NH_2$ reducirt und diese durch das Chlorhydrat in das Carbamid $C_{10}H_{17}NHCONH_2$ verwandelt, welches bei 186° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{20}N_2O$.

Procente: C 67.25, H 10.27, N 14.30.

Gef. » » 67.02, 66.91, » 10.37, 10.47, » 14.43.

Alle früheren Ermittlungen sind durch die erneuten Versuche also vollkommen bestätigt, insbesondere, dass man es in der Verbindung $C_{10}H_{18}O$ mit einem Keton mit nur einer Aethylenverbindung¹⁾ zu thun hat, das aber seinen gesammten Eigenschaften nach viel mehr den von mir entdeckten ungesättigten Fettketonen (dem Methylheptenon (Methylhexylenketon) und dem Methylheptylenketon) ähnelt, als den Verbindungen der Carvon- oder Menthonreihe. Dass das neue Keton jedoch kaum in dieselbe Reihe gehören kann, wie die letzterwähnten Fettketone, habe ich neulich schon hervorgehoben¹⁾ und werde das bei anderer Gelegenheit noch näher begründen. Ebenso wenig kann wohl die Formel in Betracht kommen, die Tiemann und Semmler neulich aufgestellt haben²⁾, als sie sich zu einer Aussprache über

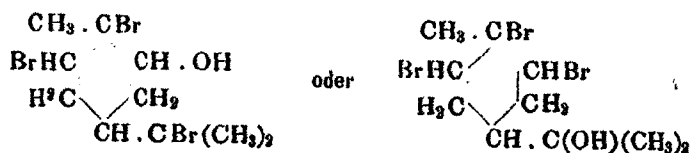
¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 281, 160.

²⁾ Diese Berichte 28, 2136.

die Verbindung veranlasst sehen. Vorläufig bin ich der Ansicht, dass man es mit einem Keton zu thun hat, welches das Sauerstoffatom (vielleicht auch die Aethylenbindung) in der Seitenkette eines kohlenstoffarmen Ringes enthält. Ob das zutrifft, darüber werden erst weitere Versuche mit dem Keton und dem zugehörigen Alkohol entscheiden können. Ueber diesbezüglich hier ausgeführte Versuche gedenke ich später zu berichten.

Einstweilen möchte ich einiger Versuche gedenken, mit deren Weiterführung Hr. Stiehl gleichfalls noch beschäftigt ist und welche unternommen wurden, um über die Natur des Pinoltribromids Aufklärung zu erhalten.

Wie s. Z. entwickelt wurde¹⁾, lag es am nächsten, das Pinoltribromid als ein Tribromoxyemol zu betrachten, welches durch Sprengung der Sauerstoffbindung durch Bromwasserstoff zu Stande kam. Mit Zugrundelegung der jetzt zur Discussion stehenden Pinolformel hätte man dann zwischen folgenden beiden Formeln für das Tribromid zu wählen:



Aus solchen Verbindungen würde man bei der Reduction doch aber immer einen Alkohol (aus der durch Formel I repräsentirten allenfalls auch ein Keton) der Terpenreihe zu erwarten haben. Namentlich spricht auch gegen diese Formeln, dass es bisher nicht gelungen ist, durch Einwirkung von Bromwasserstoff oder Bromphosphor auf das Tribromid ein Tetrabromid zu erzielen.

Die in der oben angenommenen Pinolformel gegen früher etwas veränderte Bindung der Sauerstoffatoms bietet also zunächst keinerlei Erleichterung für das Verständniss der zuletzt besprochenen Erscheinungen. Wir haben, um die Zulässigkeit der früher von mir versuchten Erklärung der Vorgänge²⁾ zu prüfen, unseren Versuchen daher noch eine etwas andere Richtung gegeben.

Pinoltribromid wurde, zunächst in der Kälte, bei Gegenwart von Eisessig mit Silberacetat behandelt. Dabei entsteht ein Bibromid, dessen Analyse auf die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{O}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ führt. Wird dieses Bibromid, oder das Tribromid direct, mit Silberacetat in der Wärme behandelt, so resultirt ein bromfreies Acetat in Form eines dicken, fruchtähnlich riechenden Oels, welches beim Erwärmen mit Alkali ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel giebt, das sich mit Semicarbazidlösung umsetzt. Das entstehende Semicarbazon schmilzt bei

¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 164.

²⁾ Ann. d. Chem. 281, 165.

177—178° und ist völlig verschieden von dem des nach Amylacetat riechenden Ketons. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren spaltet es sich schwer. Das entstehende Spaltungsproduct verharzt dabei zum Theil. Wird es mit Wasserdampf behandelt, so führt dieser ein eigenthümlich riechendes Oel mit, aus dem sich Krystalle absetzen, deren nähere Untersuchung noch aussteht. Wir hoffen, dass diese neuen Reactionen uns einen weiteren Schlüssel zur Aufklärung der Verhältnisse in die Hand geben werden und behalten uns überhaupt die Fortsetzung unserer Arbeiten vor.

Besondere Versuche sollen auch noch angestellt werden, um etwaige Beziehungen des Pinolhydrats zu den jetzt bekannt gewordenen neuen Verbindungen zu finden. Was letztere Substanz anbelangt, so ist auf Grund ihrer gleichzeitigen Bildung aus Terpeneolbromid neben Pinol¹⁾ auch eine veränderte Auffassung möglich geworden, beziehungsweise sieht man die Möglichkeit zweier isomerer Pinolhydrate, von denen das eine eine gesättigte, das andere eine ungesättigte Verbindung ist. Unmittelbar nach Fertigstellung meiner letzten Mittheilung über Pinol ist die schon mehrfach erwähnte Arbeit von G. Wagner erschienen²⁾, in welcher die Ueberführung von 0.7 g des nach Sobrero's Methode dargestellten Pinolhydrats (also des eigentlichen Sobrero's) in einen vieratomigen Alkohol beschrieben wird, eine Reaction, durch welche die ungesättigte Natur dieser Verbindung ziemlich sichergestellt wäre. Es wird nun zu prüfen sein, wie sich das aus Terpeneol zu gewinnende Pinolhydrat verhält.

¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 163.

²⁾ Diese Berichte 27, 1648. Da ich damals auf die Publication von G. Wagner nicht mehr eingehen konnte, so möchte ich diese Gelegenheit benutzen, um folgende Berichtigungen einzuschalten. Hr. Wagner beklagt sich mit Unrecht darüber (S. 1647), dass ich eine frühere Notiz von ihm über die (vermuthliche) Bildung eines Pinolhydrats »zu erwähnen nicht für nöthig gefunden hätte«. Diese Erwähnung mit genauer Literaturangabe und z. Th. wörtlicher Wiedergabe dessen, was Hr. Wagner über den Gegenstand gesagt hat, hätte er nun leicht Ann. d. Chem. 268, 215 finden können. Ferner ist es ein Irrthum, wenn Hr. Wagner glaubt (diese Berichte 27, 1647), dass er die von Sobrero bei der Oxydation des Terpentinöls mit freiem Sauerstoff gewonnene Verbindung durch seine 1888 erschienene Notiz »der Vergessenheit entrissen habe«. Schon in der ersten, 1883 erschienenen Auflage des Beilstein (S. 1772) hat diese Verbindung Aufnahme gefunden, so dass sie der Aufmerksamkeit auch der mit der einschlägigen Litteratur weniger vertrauten Chemiker nicht entgehen konnte.

596. O. Wallach und F. J. Pond: Ueber die Gewinnung
einiger Ketone aus Propenyl-Verbindungen¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Göttingen].

(Eingeg. am 28. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Liebermann.)

Bei dem Studium ungesättigter Verbindungen der Terpenreihe erwies es sich wünschenswerth, nach bestimmten Richtungen zunächst das Verhalten von solchen Verbindungen festzustellen, welche ungesättigte Kohlenwasserstoffradicale von bekanntem Bau enthalten. Wir haben in erster Linie einige Substanzen untersucht, in welchen das Vorhandensein eines Propenyl-Radicals anzunehmen ist und zwar handelte es sich wesentlich darum, zu ermitteln, wie sich die Brom-Additionsproducte jener Verbindungen gegen alkoholisches Alkali verhalten würden.

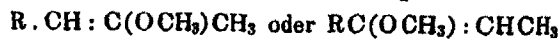
Wir erwarteten, dass aus den Bromiden:



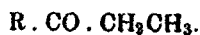
bei der Behandlung z. B. mit Natriumäthylat sich entweder eines der ungesättigten Monobromide



oder eine entsprechende Methoxyl-Verbindung



bilden würde²⁾. Wir waren daher überrascht, bei den von uns eingehaltenen, gleich zu beschreibenden Versuchsbedingungen direct Ketone zu erhalten und zwar, wie sich bald herausstellte, Ketone von der Formel:



Ketonbildung aus Propylenverbindungen ist ja an sich nicht merkwürdig. Es ist lange bekannt, dass z. B. Propylenbromid, $CH_2CHBrCH_2Br$ beim Erwärmen mit Wasser und Bleioxyd Aceton liefert und durch Fittig's wichtige Arbeiten über die ungesättigten Säuren weiss man, dass aus entsprechenden gebromten Säuren sowohl Lactone als auch Ketonsäuren sich bilden können³⁾. Diese Reactionen waren aber stets unter ganz anderen als den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen ausgeführt. Die bisherigen Angaben in der Literatur heben sogar ausdrücklich hervor, dass Propylenbromid mit alkoholischen Alkali Monobrompropylen oder Allylen (also nicht Aceton) liefert.

¹⁾ Mitgetheilt in den Nachr. d. K. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen am 11. Mai 1895 (M. ph. K. S. 177.)

²⁾ Man vergl. hierzu u. a. Ann. d. Chem. 281, 129, 141.

³⁾ Ann. d. Chem. 208, 55.

Ehe der Mechanismus des erwähnten, eigenthümlichen Reaktionsverlaufs erörtert wird, möge Einiges über die thatsächlichen Beobachtungen berichtet werden.

Verhalten des Anetholbibromids.

Das Anetholbibromid $C_6H_4(OCH_3) \cdot C_3H_5Br_2$, von dem wir bei unseren Versuchen ausgingen, wurde nach dem von Ladenburg angegebenen Verfahren¹⁾ dargestellt.

40 g Anethol wurden in 200 ccm Aether gelöst und in die stark gekühlte Lösung 48.6 g Brom unter beständigem Umschütteln sehr langsam eingetragen, bis die Farbe des Broms bestehen blieb. Die geringe Menge überschüssigen Broms wurde dann durch Schütteln der ätherischen Lösung mit schwefliger Säure entfernt und der Aether langsam verdunstet. Das Bibromid wurde so in glatt bei 64—65° schmelzenden weissen Nadeln gewonnen.

93 g dieses Anetholbromids wurden mit einer Auflösung von 14 g Natrium in 263 g Methylalkohol übergossen. Nachdem die erste heftige Reaction vorüber war, wurde die Masse noch etwa 3 Stunden im Wasserbad erwärmt. Dann wurde von der braun gefärbten Flüssigkeit, aus der sich eine grosse Menge Bromnatrium abgeschieden hatte, der Methylalkohol im Wasserbad abdestillirt und das zurückbleibende, gefärbte Oel durch Destillation mit Dampf gereinigt, das Destillat durch Calciumchlorid getrocknet und im Vacuum rectificirt. Bei 12 mm ging die Flüssigkeit zwischen 128—138° über, bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung zwischen 260—270°.

Bei der Behandlung mit Hydroxylamin wurde aus diesem Product ein Oxim erhalten, das beim Abkühlen fest wurde und beim Umkrystallisiren aus Alkoholäther in grossen, bei 74° schmelzenden Prismen sich ausschied.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}O_2N$.

Procente: C 67.03, H 7.26.

Gef. » » 67.21, 66.78, » 7.32, 7.33.

Es lag demnach das Oxim eines Ketons $C_6H_4(OCH_3)C_2H_5O$ vor. Von dem festen Oxim wurde aber etwa nur die Hälfte vom Gewicht des angewandten Rohöls gewonnen. Die von dem festen Oxim befreiten Laugen erwiesen sich jedoch noch stark stickstoffhaltig.

Aethylanisylketon, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COCH_2CH_3$.

Aus dem festen Oxim wurde nunmehr mit Hilfe verdünnter Schwefelsäure das Keton regenerirt und dieses mit Wasserdampf übergetrieben. Es bildet ein schwach, ähnlich wie Acetophenon riechendes Oel, das beim Abkühlen erstarrt, bei 26—27° schmilzt und bei 12 mm zwischen 136—139° siedet.

¹⁾ Ann. d. Chem. Suppl. 8, 94. Diese Berichte 2, 372.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$.

Procente: C 73.17, H 7.31.

Gef. » » 73.00, 72.71, » 7.20, 7.46.

Für dies Keton aus dem Anethol erscheinen nun zwei Formeln möglich

1. $C_6H_4(OCH_3) \cdot CH_2COCH_3$ und 2. $C_6H_4(OCH_3)COCH_2CH_3$.

Um zwischen diesen beiden zu entscheiden, sind verschiedene Wege eingeschlagen. Zunächst der der Oxydation.

Aus einer Verbindung der Formel 1 sollte man bei der Oxydation lediglich das Entstehen von Anissäure und Essigsäure erwarten, während aus einer Verbindung der Formel 2 bei gelinder Oxydation auch eine Ketonsäure $C_6H_7(OCH_3)COCOOH$ entstehen könnte.

Je 1 g des Keton wurde in einer geräumigen Flasche mit einer Auflösung von 3 g Kaliumpermanganat und 1 g Kalk in 300 ccm Wasser durchgeschüttelt und da die Oxydation in der Kälte zu langsam verlief, wurde vorsichtig auf dem Wasserbad erwärmt. Nach beendeter Reaction wurde vom Braunstein abfiltrirt und das Filtrat etwas eingeeengt, wobei sich ein auffallender Heliotropgeruch bemerklich machte. Beim Ansäuern der abgekühlten Flüssigkeit mit Schwefelsäure fiel eine nach dem Umkrystallisiren bei 183° schmelzende Säure aus, die sich als identisch mit Anissäure erwies. Die von dieser abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt und in diesen ging eine zweite sehr lösliche Säure, die aus dem Aether in gelblich-weissen, niedrig schmelzenden Krystallen herauskam. Dieser Säure haftete der nach Heliotrop riechende Fremdkörper an. Um diesen zu entfernen, wurde durch Einleiten von Ammoniak in eine trockene ätherische Lösung der rohen Säure das Ammoniaksalz bereitet und aus diesem die Säure regenerirt, die nach dem Umkrystallisiren aus wenig warmem Wasser bei 75° schmolz.

Analyse: Ber. für $C_9H_8O_4$.

Procente: C 60.00, H 4.44.

Gef. » » 60.15, 60.27, » 4.89, 4.85.

Es liegt also die Ketonsäure $C_6H_4(OCH_3)COCOOH$ vor und damit ist die Formel $C_6H_4(OCH_3)COCH_2CH_3$ für das Keton schon sehr wahrscheinlich gemacht, wenn auch noch nicht bewiesen. Der strenge Beweis dafür, dass nicht die Aceton-Gruppe $\cdot CH_2COCH_3$, sondern die Propionylgruppe $\cdot COCH_2CH_3$ in dem Keton enthalten ist, konnte nun in folgender Weise erbracht werden.

Das freie Keton, $C_6H_4(OCH_3)C_3H_5O$, und noch leichter das zugehörige Ketoxim werden bei schwachem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure angegriffen. Dabei tritt ein Geruch nach niederen Fettsäuren auf. Es wurde nun, um diese Säuren zu gewinnen, folgendermaassen verfahren.

5 g des bei 74° schmelzenden Oxims wurden in 10 ccm concentrirter Schwefelsäure eingetragen, nach erfolgter Lösung vorsichtig auf 200° erhitzt und durch die wieder erkaltete, mit Wasser versetzte Flüssigkeit Wasserdampf getrieben. Die dabei überdestillirende Säure wurde durch das Natronsalz in das Silbersalz übergeführt und dies analysirt.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Ag}$.

Procente: C 19.89, H 2.76, Ag 59.67.

Gef. » » 19.82, 20.07, » 2.89, 2.80, » 59.74, 59.78, 59.40.

Es lag also Propionsäure vor und diese kann sich nur aus einem Keton $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{COCH}_2\text{CH}_3$ und nicht aus einem Keton $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{COCH}_3$ gebildet haben.

Das freie Keton zeigte genau dieselbe Spaltung. Bei der Analyse des aus der auftretenden Säure dargestellten Silbersalzes wurden gefunden

59.39 und 59.45 pCt. Ag.

Die Frage nach der Constitution des aus dem Anetholbibromid entstehenden Ketons ist damit vollkommen erledigt.

Es war nun noch zu untersuchen, ob nicht gleichzeitig etwas von der isomeren Verbindung sich gebildet habe. Das Auftreten eines flüssigen Oxims neben dem krystallisirten schien anfangs dafür zu sprechen. Es wurde daher aus den in einer Kältemischung nicht erstarrenden Antheilen des Oxims das Keton regenerirt. Das so erhaltene Product siedete aber innerhalb ziemlich weiter Grenzen und es war daraus schon zu schliessen, dass die nicht erstarrenden Antheile des Oxims vielleicht nur durch die Anwesenheit von Fremdkörpern in flüssigem Zustand erhalten wurden. Es fand das, wenigstens zum Theil, seine Bestätigung durch folgenden Versuch. Das unreine, aus dem flüssigen Oxim gewonnene Keton wurde mit Semicarbazid-Lösung durchgeschüttelt. Es schied sich nach einigem Stehen ein Semicarbazon aus, das nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 172–173° schmolz und bei der Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure ein erstarrendes, wieder bei 26° schmelzendes Keton gab, das mit dem aus festem Oxim abgeschiedenen identisch war.

Damit ist natürlich noch nicht entschieden, ob nicht vielleicht die flüssigen Oxim-Antheile auch eine stereoisomere Modification des festen bergen. Die Versuche sprechen aber dagegen, dass aus dem Anetholbibromid in grösserer Menge neben dem Keton $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{COC}_2\text{H}_5$ ein chemisch Isomeres sich gebildet haben sollte.

Es blieb nunmehr der Reactionsverlauf aufzuklären, der zur Bildung des Ketons führte.

Ob Natriummethylat oder Aethylat bei der Umsetzung des Anetholbromids in Anwendung kam, blieb sich für das Endresultat gleich. Ein quantitativ durchgeführter Versuch lehrte ferner, dass

173°

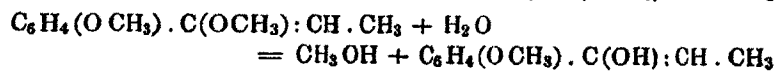
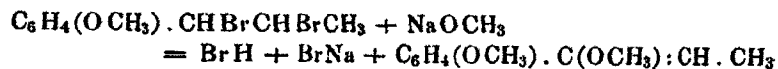
bei der Umsetzung fast alles Brom aus dem angewandten Product in Form von Bromalkali abgespalten wurde. Die intermediäre Bildung eines Monobromids, das dann durch Wasserdampf hätte zerlegt werden können, war also nicht anzunehmen. Andererseits war durch die Anordnung des Versuchs bei der ersten Umsetzung das Wasser soweit ausgeschlossen, dass ein directer Austausch von Brom gegen Hydroxyl oder Sauerstoff auch als ausgeschlossen betrachtet werden konnte. So blieb also als einzig mögliche Annahme die übrig, dass zuerst einer der erwarteten Aether (s. o.) und zwar



entstanden sei, der unter der nachfolgenden Einwirkung der Wasserdämpfe dann in das Keton überging.

Das Zutreffende dieser Auffassung ging aus folgendem Verhalten des Reactionsproductes hervor. Wenn der bei der Umsetzung des Dibromids mit Alkoholat entstandene Körper vor der Behandlung mit Wasserdampf durch Destillation im Vacuum vom überschüssigen Alkohol befreit und dann rectificirt wurde, so erhielt man ein Oel, das in einer Kältemischung weder erstarrte, noch direct ein Oxim lieferte. Wurde dieses Oel aber in zugeschmolzener Röhre mit Wasser erhitzt, so erstarrte das dabei resultirende Oel beim Abkühlen vollständig zu dem Keton. Im Wasser aber liess sich Alkohol nachweisen.

Damit ist der Gang der Reaction völlig durchsichtig geworden. Das alkoholische Alkali spaltet ganz normaler Weise aus dem Dibromid 1 Mol. Bromwasserstoff ab und ersetzt das zweite Bromatom gleichzeitig durch Methoxyl oder Aethoxyl. Die so entstehenden ungesättigten Aether werden aber schon in Berührung mit Wasserdampf verseift und der nun gebildete ungesättigte Alkohol lagert sich wieder — normaler Weise — sofort in das Keton um. Für Anetholdibromid und Natriummethylat würde der Reactionsverlauf sich mithin durch folgende Gleichungen wiedergeben lassen:



Wie aus den folgenden Beispielen hervorgehen wird, verläuft die Reaction bei Anwendung anderer ein Propenylradical enthaltender aromatischer Verbindungen ganz analog. Insbesondere tritt als beachtenswerthe Gesetzmässigkeit hervor, dass immer das zum Methyl des Propylens in der α -Stellung stehende Brom-Atom als Bromwasserstoff eliminirt, das in der β -Stellung stehende

substituiert wird. Die resultirenden Ketone tragen daher alle das Carbonyl benachbart zum aromatischen Radical.

Keton, $C_6H_5[(O)_2CH_2].COCH_2CH_3$ aus Isosafrol.

Das zu den Versuchen nöthige Isosafrol wurde nach den vorliegenden Angaben ¹⁾ bereitet und als eine zwischen 245—246° siedende, mit salptryger Säure sich leicht zu einem festen Nitrit vereinigende Flüssigkeit erhalten.

Isosafroldibromid ²⁾, $C_6H_5[(O)_2CH_2].CHBrCHBrCH_3$, stellten wir genau nach dem beim Anethol eingeschlagenen Verfahren dar und erhielten es in Form eines farblosen Oels. Die Verarbeitung geschah auch ganz so, wie eben für das Anetholbromid angegeben worden ist.

35 g des Bromids wurden mit einer Auflösung von 10 g Natrium in 140 g Methylalkohol 5 Stunden erhitzt, der Alkohol aus dem Wasserbad möglichst abdestillirt und das Reductionsproduct dann mit Dampf übergetrieben.

Das so gewonnene Oel gab bei der Behandlung mit Hydroxylamin ein in schönen, farblosen, rhombischen Prismen krystallisirendes Oxim vom Schmp. 104° und der Formel $C_6H_5(O)_2CH_2.C(NO)C_2H_5$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}O_3N$.

Procente: C 62.17, H 5.70.

Gef. » » 62.29, 61.83, » 5.95, 6.07.

Aus dem Oxim wurde durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure das Keton, $C_6H_5(O)_2CH_2.COCH_2CH_3$, in Freiheit gesetzt.

Das reine Keton siedet bei 13 mm zwischen 153—154° und schmilzt bei 39°. Es besitzt einen nur schwachen, ketonartigen Geruch.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}O_3$.

Procente: C 67.41, H 5.61.

Gef. » » 66.82, » 5.68.

Die Stellung des Sauerstoffatoms wurde wiederum durch Spaltung der Verbindung mit Hilfe concentrirter Schwefelsäure ermittelt. Das Oxim lieferte dabei eine Säure, deren Silbersalz die Zusammensetzung des Silberpropionats aufwies.

Analyse: Ber. für $C_3H_5O_2Ag$.

Procente: Ag 59.67.

Gef. » » 59.44, 59.69.

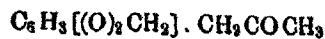
Ein Keton aus Isosafrol von der eben angegebenen Zusammensetzung und dem Schmp. 38° ist nun schon bekannt. Angeli ³⁾ er-

¹⁾ Ciamician und Silber, diese Berichte 23, 1159. Bykman, ebenda 23, 855. Angeli, Centralbl. 1893, II, 48.

²⁾ Bisher scheint bloß ein Tribromid bekannt zu sein. S. diese Berichte 23, 1163.

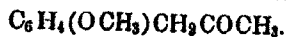
³⁾ Diese Berichte 25, 1958. Gazz. chim. 222, 481.

hielt ein solches Keton, indem er das Additionsproduct von Isosafrol zu Salpetersäure einer Reihe von Operationen unterwarf. Angeli schreibt seinem Keton aber die Formel



zu. Diese Auffassung ist nun wahrscheinlich irrthümlich und es ist bei der Aehnlichkeit der angegebenen Eigenschaften für die auf verschiedenem Wege erhaltenen Verbindungen wohl anzunehmen, dass auch in dem von Angeli erhaltenen Keton das Sauerstoffatom dem aromatischen Kern zunächst steht. Ein Spaltungsversuch wird das sehr schnell entscheiden können.

Dasselbe gilt beiläufig von einem von Tönnies¹⁾ aus dem Anetholnitrit erhaltenen Keton, dem er die Formel giebt:



Es ist nicht ausgeschlossen, dass auch diese Verbindung mit der erst beschriebenen identisch ist, wenn sie auch Tönnies als ein Oel beschreibt.

Keton, $\begin{matrix} CH_3O \\ C_2H_5O \end{matrix} > C_8H_8 \cdot COCH_2CH_3$, aus Aethylisoeugenol.

Das für die Versuche nöthige Aethyleugenol wurde nach dem Verfahren von Wassermann²⁾ bereitet, aber unter Anwendung von alkoholischem Kali. 76 g Eugenol, 26 g Kali, 60 ccm Alkohol und 50 g Bromäthyl wurden bis zur Beendigung der Reaction erwärmt. Als zweckmässig erwies es sich auch, das entstandene Aethyleugenol nicht durch Wasser zu fällen, sondern durch Dampfdestillation zu reinigen. Die Umwandlung in Isoäthyleugenol erfolgte nach der Vorschrift von Eykman³⁾ und Angeli⁴⁾. Es wurde vom Schmelzpunkt 63° erhalten.

Das Isoäthyleugenoldibromid war leicht nach dem für die Gewinnung von Anetholdibromid angegebenen Process herzustellen. Das Präparat stellte bei 100° schmelzende, seidige, weisse Nadeln vor und wurde genau in der für die analogen Substanzen beschriebenen Weise mit Natriummethylat in Umsetzung gebracht. Das vom Alkohol befreite Reactionsproduct war tief gefärbt und mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig. Es wurde daher nach der Behandlung mit Dampf mit Aether extrahirt und im Vacuum destillirt. Die bei 13 mm bei 155° übergehende, hell gefärbte Flüssigkeit setzte bald bei 62° schmelzende Krystalle eines Ketons ab. Die Flüssigkeit wurde nun mit Hydroxylamin versetzt und auf diese Weise reichliche Mengen weisser, bei 114° schmelzender Nadeln erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 20, 2984.

²⁾ Ann. d. Chem. 179, 375.

³⁾ Diese Berichte 23, 855.

⁴⁾ Chem. Centralbl. 1893, 48. Gazz. chim. 232, 101.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)C(NO_2)C_2H_5$.

Procente: C 64.57, H 7.62.

Gef. » » 63.92, 64.33, » 7.91, 7.80.

Die Verbindung stellt also das gesuchte Ketoxim vor.

Aus dem reinen Oxim konnte man leicht das reine Keton, $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)COCH_2CH_3$, mit Hilfe von Schwefelsäure regeneriert werden. Es bildet, aus Aether krystallisirt, sehr schöne, farblose, trikline Prismen vom Schmp. 62° , die merkwürdiger Weise fast geruchlos sind.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}O_3$.

Procente: C 69.23, H 7.69.

Gef. » » 68.81, 68.83, » 8.06, 8.05.

Das Semicarbazon des Ketons wurde in Form weisser, bei 175° schmelzender Nadeln erhalten.

Bei der Oxydation lieferte es eine bei 190° schmelzende schwerlösliche und eine in Wasser leicht lösliche, bei etwa $64-65^\circ$ schmelzende Säure (wahrscheinlich eine Ketonsäure), die aber noch nicht näher untersucht wurden.

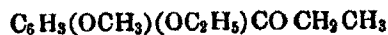
Die wesentlichsten Resultate der vorstehenden Arbeit sind, wie oben angegeben, bereits vor einem halben Jahre anderenorts veröffentlicht worden.

Im letzten Hefte der Berichte finden wir eine Arbeit von C. Hell und B. Portmann¹⁾ über Derivate des Isoeugenols, in welcher diese Chemiker mittheilen, dass sie einige Dibromide von Propenylverbindungen der Einwirkung von alkoholischem Alkali unterworfen haben.

Aus Aethylisoeugenol und Natriumäthylat²⁾ erhielten sie ein Product, das nach der Behandlung mit verdünnten Säuren eine bei $56-57^\circ$ schmelzende Substanz lieferte³⁾, der sie die Formel



zuschreiben, die aber unzweifelhaft mit dem eben beschriebenen, in reinem Zustand bei 62° schmelzenden Keton



identisch ist.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2088.

²⁾ Wir haben zum näheren Studium der Reaction meist Methylat verwendet, weil, wie ich mehrfach bei anderer Gelegenheit angegeben habe, dieses bei der Umsetzung von Bromiden glatter zu reagiren pflegt als Aethylat.

³⁾ loc. cit. S. 2091.

Ebenso dürften sich die genannten Chemiker davon überzeugen, dass auch das von ihnen aus Methylisoeugenol auf entsprechendem Wege erhaltene krystallisirte Product nicht, wie sie annehmen, eine Hydroxylverbindung, sondern auch ein Keton ist, dessen Carbonylsauerstoff nicht in der α -, sondern in der β -Stellung zum Methyl steht.

537. J. Traube: Ueber das Molekularvolumen.

[9. Abhandlung.]

(Eingegangen am 29. October.)

In einer Reihe von Mittheilungen¹⁾ wurde von mir über eine Volumconstante berichtet, welche durch folgenden Ausdruck wiedergegeben wird:

$$v_m = \frac{m + aq}{d} - \frac{aq}{\delta}$$

Es bezeichnet m das Molekulargewicht einer in Wasser gelösten Substanz, aq ist die Anzahl Gramme Wasser, welche auf 1 Gramm-Molekulargewicht des gelösten Stoffes in der Lösung enthalten ist, d und δ sind die Dichte der Lösung bezw. des Wassers.

Jene in Cubikcentimetern gemessene Constante wurde von mir als molekulares Lösungsvolumen bezeichnet.

Das molekulare Lösungsvolumen erwies sich nicht gleich dem Molekularvolumen des gelösten Stoffes, da δ — die Dichte des Wassers als solches — nicht die Dichte des Wassers in der Lösung ist.

Das Wasser erfährt in verdünnten Lösungen stets eine Contraction.

Diese Contraction ist aber pro Gramm-Molekulargewicht beliebiger Stoffe gleich gross und zwar nach neueren Bestimmungen²⁾ = 13.5 ccm.

Diese letztere Grösse wird von mir als Molekularcontraction in Wasser bezeichnet. Wird um ihren Werth das molekulare Lösungsvolumen vermehrt, so würde sich das Molekularvolumen ergeben.

Das Molekularvolumen wäre demnach:

$$V_m = v_m + 13.5 = \frac{m + aq}{d} - \frac{aq}{\delta} + 13.5.$$

¹⁾ Vergl. diese Berichte 25, 2524, 27, 3173 und 3179; 28, 410 und Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 1 (1892), 8, 12, 77, 323 und 338, 1895.

²⁾ Dieser Werth ist an Stelle des früher vorläufig bestimmten Werthes = 12.2 einzuführen. Möglicherweise ist derselbe auch noch um 1 bis 2 Einheiten zu klein.

Das so aus verdünnten Lösungen abgeleitete Molekularvolumen fällt aber keineswegs immer mit dem aus den homogenen Stoffen berechneten Molekularvolumen zusammen.

In den meisten Fällen allerdings, nämlich dann, wenn die Molekel der homogenen Substanz das Molekulargewicht der gasförmigen hat, werden beide Werthe gleich oder nahezu identisch. Bildet die Substanz aber complexe Molekeln, so zeigen sich Abweichungen. Das aus der homogenen Substanz berechnete Molekularvolumen wird kleiner als das aus den verdünnten Lösungen abgeleitete Volumen.

Die Abweichungen gehen parallel den Associationsfactoren. Es sind das diejenigen Zahlen, welche angeben, um wie viel mal grösser das Molekulargewicht eines homogenen flüssigen oder festen Stoffes als dasjenige eines gasförmigen ist. Es ist möglich, aus den Abweichungen die Associationsfactoren wenigstens angenähert zu berechnen, und so gelangt man zu der ersten wirklich einfachen und umfassenden Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten homogener flüssiger wie auch fester Stoffe.

Sind in einer Lösung ionisirte ¹⁾ (elektrolytisch dissociirte) Molekeln vorhanden, so wird ein Ion in Bezug auf die Contractionserscheinungen einer nicht ionisirten Molekel gleichwerthig. Auch jedes Gramm-Ion ²⁾ bewirkt daher eine Contraction des Wassers = 13.5 ccm.

Ist die Anzahl Ionenäquivalente, in welche eine Molekel zerfällt, = k, ist γ der aus dem Leitvermögen etc. abgeleitete Ionisationsgrad, so ist demnach die Contraction pro Gramm-Molekel eines beliebigen ionisirten oder nicht ionisirten Stoffes

$$c = 13.5[1 + (k - 1)\gamma].$$

Diese Gleichung gestattet auch, wie man erkennt, aus der Molekularcontraction oder dem spec. Gewichte einer Lösung annähernd den Ionisationsgrad eines Stoffes abzuleiten.

Es würde sich hier um eine Methode handeln, welche alle anderen an Einfachheit übertrifft; ob auch an Genauigkeit, muss erst entschieden werden.

Der Satz, welcher besagt, dass eine gleiche Anzahl Molekeln oder Ionen in Lösung eine gleiche Contraction hervorbringen, fordert zu einer Parallele zu dem Satze von Avogadro-van't Hoff, sowie dem elektrolytischen Gesetze von Faraday geradezu heraus.

Es wird eine meiner vornehmlichsten Aufgaben sein, die Verhältnisse nach dieser Richtung klarzustellen, denn, wenn meine an anderer

¹⁾ Diese Berichte 25, 2989.

²⁾ Ob für mehrwerthige Ionen die Valenz in Rechnung zu ziehen ist, ist noch eine nicht mit Sicherheit entschiedene Frage.

Stelle ¹⁾ bereits angedeuteten Vermuthungen richtig sind, so würde die Theorie der Lösung, so wie dieselbe jetzt von der Mehrzahl der Fachgenossen angenommen ist, eine ganz wesentliche Umgestaltung erfahren.

In einer umfangreichen Abhandlung, welche demnächst in den Ann. d. Chem. erscheinen wird, habe ich aus den verdünnten wässrigen Lösungen die wichtigsten Atomeconstanten der in den organischen Verbindungen enthaltenen Elemente abgeleitet.

Es hat sich dabei Dasselbe ergeben, was ich für die anorganischen Verbindungen nachwies: nämlich, dass die für die homogenen Verbindungen von anderen Seiten gefundenen Regelmässigkeiten für die verdünnten Lösungen, wegen der Ausschliessung der Association, eine weit gesetz mässigere Gestalt annehmen.

Die folgende Tabelle enthält die von mir gefundenen Volum-constanten:

	ccm
Molekularcontraction in Wasser	13.5
Molekulare Dilatationsconstante } bei 15°	12.4
Kohlenstoff	9.9
Wasserstoff, Natrium	3.1
Hydroxylsauerstoff	2.3 bezw. 0.4
Carbonylsauerstoff ²⁾	5.5
Schwefel (Sulhydril- und Carbonyl-)	15.5
Schwefel (Sauerstoffschwefel)	ca. 10—11.5
Chlor	13.2
Brom	13.2
Jod	13.2
Cyan	13.2
Dreiwertiger Stickstoff (Amine, Imide, Ringe)	1.5
Fünfwertiger Stickstoff (Ammonium, Ringammonium)	ca. 10.7
Stickstoff in Nitroverbindungen	ca. 8.5—10.7
Phosphor (Phosphine u. s. w.)	ca. 17
Phosphor (Phosphonium)	ca. 28.5
Ringdecrement: Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenantren, Hexamethylen für jeden Ring	8.1

Die Elemente Chlor, Brom und Jod sowie das Cyan haben demnach gleiches Volumen ³⁾. Dreiwertiger und fünfwertiger Stickstoff sind ganz wesentlich durch ihr Volumen unterschieden. Die sogenannte Doppelbindung und dreifache Bindung des Kohlenstoffs zeigen keinen nachweisbaren Einfluss auf das Atomvolumen des Kohlenstoffs. Mit der Bildung der meisten Ringe ist eine Volumenverkleinerung verbunden.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 330 u. f.

²⁾ Dies ist auch der Werth für den sogenannten Aethersauerstoff.

³⁾ Nachgewiesen wurde dies zunächst nur für die monohalogenirten Fettsäuren, sowie für Chlor und Cyan auch für die monohalogenirten Alkyle.

Jedem Ring entspricht ein bestimmtes Decrement. Das Decrement für den Benzolring ist = 8.1 Einheit im Mittel¹⁾. Für den Hydroxylsauerstoff wurden 2 Werthe erhalten.

2.3 ist der normale Werth für ein alleinstehendes Hydroxylsauerstoffatom. Ist aber am benachbarten Kohlenstoffatom bereits ein Hydroxylsauerstoffatom, vorhanden, oder an demselben Kohlenstoffatom ein Carbonylsauerstoffatom, so erfährt der Hydroxylsauerstoff eine Volumverkleinerung, und sein Volumen beträgt im Mittel 0.4 Einheiten²⁾.

Das Molekularvolumen ist daher keine rein additive Eigenschaft, auch constitutive und configurative Einflüsse, wenn auch nur secundärer Natur, machen sich geltend.

Vergleiche die Ergebnisse über Ortsisomerie in der aromatischen Reihe, sowie über Cis- und Transisomerie in meiner citirten ausführlichen Abhandlung.

Besonders bemerkenswerth ist die von mir mit dem Namen »molekulare Dilatationsconstante« (Molekular dilatation) bezeichnete neue, und von keinem der bisherigen Bearbeiter des Volumgebietes beachtete Constante.

Das Molekularvolumen einer Verbindung ist nicht, wie bisher angenommen wurde, gleich der Summe der Atomvolumina, sondern es tritt eine für alle, — nicht nur organische — Stoffe, gleich grosse Constante hinzu.

Bei der Bildung eines beliebigen Moleküls aus den Atomen findet stets eine Dilatation statt. Die molekulare Dilatation ist für alle Stoffe gleich oder annähernd gleich gross. Dieselbe ist bei 15° für das molekulare Lösungsvolumen in wässriger Lösung = 12.4 ccm pro Gramm-Molekulargewicht, für das Molekularvolumen = 12.4 + 13.5 = 25.9 ccm.

Ueber die weiteren Folgerungen aus diesem Satze vergl. gleichfalls die ausführliche Abhandlung.

Die folgende Tabelle enthält für eine grössere Anzahl von Verbindungen³⁾ unter beob. die molekularen Lösungsvolumina für verdünnte wässrige Lösungen, unter ber. das mit Hülfe der Atom-

¹⁾ In meiner vorläufigen Mittheilung (diese Berichte 28, 412) war das Decrement aus dem spec. Gewicht der Benzolkohlenwasserstoffe = 12.8 abgeleitet worden. Die grosse Correctur erklärt sich vermuthlich daraus, dass jeder Benzolring auch eine annähernd gleiche Vergrösserung des Associationsfactors herbeiführt, die dem Betrage von 12.8—8.1 Einheiten entspricht.

²⁾ So ist beispielsweise der Raum für den Sauerstoff im Aethylalkohol = 2.3 ccm zu setzen, dagegen für das zweite Sauerstoffatom im Glycol oder den Hydroxylsauerstoff in der Essigsäure = 0.4.

³⁾ vergl. die angekündigte ausführliche Mittheilung.

constanten und der molekularen Dilatationsconstante berechnete molekulare Lösungsvolumen. *d* bezeichnet die Differenz.

	beob.	ber.	<i>d</i>
Ameisensäure, CH_2O_2	34.5	34.4	+ 0.1
Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	51.0	50.5	+ 0.5
Propionsäure, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	66.7	66.6	+ 0.1
Buttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	82.6	82.7	- 0.1
Isobuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	83.6	82.7	+ 0.9
Valeriansäure, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	100.0	98.8	+ 1.2
Isovaleriansäure, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	100.0	98.8	+ 1.2
Isocrotonsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	76.6	76.6	± 0.0
Crotonsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	76.4	76.6	- 0.2
Tetrolsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$	69.1	70.3	- 1.2
Milchsäure, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	69.4	68.9	+ 0.5
Oxyisobuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$	85.8	85.0	+ 0.8
Chloressigsäure, $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$	60.4	60.6	- 0.2
Cyanessigsäure, $\text{C}_2\text{H}_3\text{CNO}_2$	60.4	60.6	- 0.2
Methylacetat, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	71.7	71.7	± 0.0
Aethylacetat, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88.1	87.8	+ 0.3
Methylpropionat, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	87.8	87.8	± 0.0
Propylformiat, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88.6	87.8	+ 0.8
Propylacetat, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	105.0	103.9	+ 1.1
Aethylpropionat, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	104.4	103.9	+ 0.5
Allylacetat, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	98.0	97.7	+ 0.3
Aethylacetacetat, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$	117.5	119.3	- 1.8
Methylalkohol, CH_4O	37.0	37.0	± 0.0
Aethylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	52.8	53.1	- 0.3
Propylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	68.9	69.2	- 0.3
Isopropylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	68.7	69.2	- 0.5
Isobutylalkohol, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	84.8	85.3	- 0.5
Isoamylalkohol, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	101.6	101.4	+ 0.2
Dimethyläthylcarbinol, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	99.5	101.4	- 1.9
Allylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	63.3	63.0	+ 0.3
Aethylenalkohol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	54.2	53.5	+ 0.7
Glycerin, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	68.9	70.0	- 1.1
Erythrit, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$	86.7	86.5	+ 0.2
Mannit, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$	116.7	119.5	- 2.8
α -Glycooctit, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_8$	151.9	152.5	- 0.6
Xylose, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$	95.6	96.8	- 1.2
Dextrose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	111.4	113.3	- 1.9
Lävulose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	110.2	113.3	- 3.1
Rohrzucker, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	208.7	208.9	- 0.2
Aceton, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	66.6	66.2	+ 0.4
Acetonitril, CH_3CN	46.2	44.8	+ 1.4
Acetamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$	54.8	54.7	+ 0.1
Harnstoff, CON_2H_4	43.1	43.2	- 0.1
Sulfoharnstoff, CSN_2H_4	53.6	53.2	+ 0.4
Aethylmercaptan, $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$	66.7	66.3	+ 0.4

	beob.	ber.	d
Diäthylamin, $C_4H_{11}N$	86.7	87.6	- 0.9
Propylamin, C_3H_9N	71.2	71.5	- 0.3
Allylamin, C_3H_7N	65.6	65.3	+ 0.3
Anilin, C_6H_7N	88.8	86.9	+ 1.9
Malonsäure, $C_3H_4O_4$	66.8	66.3	+ 0.5
Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$	81.8	82.4	- 0.6
Diglycolsäure, $C_4H_6O_5$	88.2	87.9	+ 0.3
Citronensäure, $C_6H_8O_7$	113.0	115.1	- 2.1
Phenol, C_6H_6O	84.3	84.6	- 0.3
Brenzcatechin, $C_6H_6O_2$	85.4	85.0	+ 0.4
Resorcin, $C_6H_6O_2$	88.4	86.9	+ 0.5
Hydrochinon, $C_6H_6O_2$	87.1	86.9	+ 0.2
Pyrogallol, $C_6H_6O_3$	85.6	85.4	+ 0.2
Phloroglucin, $C_6H_6O_3$	89.4	89.2	+ 0.2
<i>o</i> -Kresol, C_7H_8O	99.7	100.7	- 1.0
<i>m</i> -Kresol, C_7H_8O	101.1	100.7	+ 0.4
<i>p</i> -Kresol, C_7H_8O	101.0	100.7	+ 0.3
Quercit, $C_6H_{12}O_5$	105.3	104.8	+ 0.5
Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$	120.8	120.2	+ 0.6
Gallussäure, $C_7H_6O_5$	98.6	101.2	- 2.6
Alloziumtsäure, $C_9H_8O_3$	122.8	120.9	+ 1.9

Die Tabelle lehrt, dass die Abweichungen der berechneten und beobachteten Werthe meist weniger als eine Einheit betragen. Nur in seltenen Fällen beträgt die Differenz 2—3 Einheiten, und auch hier wird diese Abweichung zweifellos, soweit dieselbe nicht auf Beobachtungsfehlern beruht, noch verringert, sobald man gelernt hat, gewissen kleinen constitutiven und configurativen Nebeneinflüssen Rechnung zu tragen.

Ebenso gut stimmt Beobachtung und Berechnung überein für mehr als 50 untersuchte Natriumsalze, sowie eine grössere Anzahl mehr oder weniger ionisirte Säuren und Basen, sobald man mit Hilfe der Constante der Molekularcontraction den Ionisationsgrad in Rechnung zieht.

Die hier veröffentlichten Volumconstanten sind in erster Linie bemerkenswerth nach den folgenden Richtungen:

1. Zur Bestimmung von Lösungsconcentrationen sowie zur Prüfung des Reinheitsgrades einer Substanz. Das spezifische Gewicht vermag hiernach in Bezug auf die Reinheit einer Substanz vielfach mehr zu entscheiden als andere physikalische Constanten, wie Schmelzpunkt, Siedepunkt u. s. w.

2. Zur Entscheidung von Constitutions- und Configurationsfragen:

Vornehmlich handelt es sich hierbei um die folgenden Schlüsse:

a) Unterscheidung von Hydroxyl- und Carbonylsauerstoff.
Relative Stellung der Sauerstoffatome.

- b) Unterscheidung von drei- und fünfwerthigem Stickstoff.
 c) Anzahl und Qualität der Ringe.
 d) Cis- und Transisomerie; Ortsisomerie.

In besonderen Abhandlungen werde ich den Werth der Methode nach dieser Richtung nachweisen.

3. Zur Bestimmung von Molekulargewichten.

Die folgende Mittheilung giebt hierüber Aufschluss.

Berlin. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule.

598. J. Traube; Molekularvolumetrische Methode der Molekulargewichtsbestimmung. I.

[X. Abhandlung.]

(Eingegangen am 29. October.)

Das Molekularvolumen einer homogenen Verbindung wird in bekannter Weise aus dem Molekulargewicht m und dem spec. Gew. s berechnet nach der Gleichung

$$V_m = \frac{m}{s} \quad (1).$$

Ferner berechnet sich das Molekularvolumen aus der Summe der in der vorhergehenden Abhandlung zusammengestellten Atomconstanten, vermehrt um den Werth der mol. Dilatationsconstante und dem Quotienten aus Molekularcontraction und Associationsfactor. Ist A dieser Factor, $\sum nC$ die Summe der Atomwerthe multiplicirt mit der Anzahl der Atome, so ist demnach

$$V_m = \sum nC + 12.4 + \frac{1}{A} \cdot 13.5 \quad (2).$$

Ist der Berechnung das richtige Molekulargewicht zu Grunde gelegt, so fallen die nach Gl. (1) und (2) berechneten Werthe von V_m zusammen; hat dagegen das Molekulargewicht die doppelte Grösse, so unterscheiden sich beide Werthe um $12.4 + \frac{13.5}{A}$ ccm.

Der Associationsfactor ist in den weitaus meisten Fällen = 1, das Molekularvolumen demnach meist = $\sum nC + 25.9$. Die Fälle, in denen der Associationsfactor grösser als 1 ist, lassen sich leicht in allgemeine Regeln kleiden, sodass es für jede homogene Verbindung durch eine einfache Bestimmung des specifischen Gewichtes im homogenen Zustande oder in einem beliebigen Lösungsmittel möglich sein wird, das Molekulargewicht festzustellen.

Ueber die Regeln zur Bestimmung der Associationsfactoren und die Anwendung der Methode auf homogene Verbindungen wird in einem der nächsten Hefte dieser Berichte veröffentlicht werden.

Besonders einfach gestaltet sich eine Molekulargewichtsbestimmung für solche Stoffe, welche in Wasser löslich sind, oder für Säuren und Basen, welche wasserlösliche Salze bilden.

Hier kommen die Associationsfactoren nicht in Betracht.

Nach der vorhergehenden Mittheilung ist in diesem Falle das molekulare Lösungsvolumen $v_m = \frac{m + aq}{d} - \frac{aq}{\delta}$. Ferner ist $v_m = \Sigma nC + 12.4$.

Ist der Berechnung das richtige Molekulargewicht zu Grunde gelegt, so fallen beide Werthe von v_m zusammen. Bei doppelter Grösse des Molekulargewichts beträgt der Unterschied = 12.4 Einheiten.

Da nun nach der in der vorhergehenden Abhandlung enthaltenen Tabelle die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werthen nur selten 2 bis 3 Einheiten betragen, so sind Fehler in der Bestimmung des Molekulargewichts ausgeschlossen.

Hieran kann selbst der Umstand nichts ändern, dass man etwa ein einzelnes Hydroxylsauerstoffatom für ein Carbonylsauerstoffatom hält. Bedingung ist in erster Linie nur, dass man weiss, wie viel Ringe¹⁾ bestimmter Art eine Verbindung enthält, und ob der Stickstoff 3- oder 5werthig ist²⁾.

Eine einzige spezifische Gewichtsbestimmung etwa einer 1 bis 3 procentigen, oder bei Mangel an Substanz einer 0.5 procentigen wässrigen Lösung genügt hiernach zur Bestimmung des Molekulargewichts, 0.1 bis 0.2 g Substanz sind demnach hinreichend. Ueber die Ausführung der Bestimmungen spec. Gewichte vergl. u. a. meine: Physikalisch-Chemischen Methoden 1893, S. 12.

Liegt eine Säure vor, so ist es in den meisten Fällen³⁾ am vortheilhaftesten, unter Zusatz einer minimalen Menge Phenolphthalein mit

¹⁾ Da das Dekrement der meisten stickstoffhaltigen Ringe (Pyridin, Piperidin u. s. w.) sehr gering ist, so ist hier, soweit es sich um wässrige Lösungen handelt, die Kenntniss der Anzahl der Ringe nicht erforderlich.

²⁾ Bei den geometrisch isomeren Verbindungen ist für die Cis-Stellung ein kleines Dekrement zu subtrahiren, welches nur bei Nachbarstellung von 2 Carbonylgruppen eine beträchtlichere Grösse, die Grösse von ca. 4.5 Einheiten erreicht. Vergl. die ausführlichere Mittheilung.

³⁾ In gewissen Fällen, beispielsweise bei bromirten und jodirten Säuren, ist dies dringend erwünscht, da hier, selbst bei den Natronsalzlösungen, noch in ziemlich grossen Verdünnungen complexe Moleküle auftreten.

Natron zu titiren, oder eine gewogene Menge der Säure in der entsprechenden Menge Normalnatron zu lösen. War die Concentration der Natronsalzlösung, deren spezifisches Gewicht bestimmt wurde, nicht grösser als 1 bis etwa 3 pCt., so hat man unter der annähernd zulässigen Annahme, dass vollständige Ionisation vorliegt, bei der Berechnung des molekularen Lösungsvolumens für jedes eintretende Natriumion 13.5 Einheiten, d. h. die Constante der Molekularcontraction zu subtrahiren. Für concentrirtere Lösungen subtrahire man der Ionisationsabnahme entsprechend weniger.

Beispiel: Für eine wässrige Lösung von 3.030 pCt. *m*-amidobenzoësaurem Natrium, $C_7H_5NO_2Na$, wurde das spec. Gewicht 1.01266 bei $15^\circ/15^\circ$ gefunden. Das Molekulargewicht m ist = 159.11; aq demnach = 5092.04;

$$\text{folglich } v_m = \frac{m + aq}{d} - \frac{aq}{\delta} = 89.1 \text{ ccm.}$$

Es ist nun:

Mol.-Dilatationsconstante	= 12.4 ccm
7 Kohlenstoff	= 69.3 »
6 Wasserstoff	= 18.6 »
1 Stickstoff dreiwertig	= 1.5 »
1 Carbonylsauerstoff	= 5.5 »
1 Hydroxylsauerstoff	= 0.4 »
1 Natrium	= 3.1 »
	110.8 ccm

Hiervon gehen ab

1 Benzolring 8.1 »

und wegen Spaltung in 2 Ionen

1 Molekularcontraction 13.5 »

89.2 ccm

Gef. 89.1 ccm, ber. 89.2 ccm. Das Molekulargewicht ist demnach richtig angenommen.

Berlin. Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

¹⁾ Vergl. Zeitschr. anorg. Chem. 8, 325.

539. Robert Schiff: Darstellung des Oxims des Acetessigesters und davon sich ableitender Verbindungen.

(Eingegangen am 31. October.)

Die Einwirkung des Hydroxylamins auf Acetessigester wurde zuerst von Westenberger¹⁾ beschrieben, dessen Resultate jedoch Hantzsch²⁾ in seiner eingehenden Untersuchung des Gegenstandes nur theilweise bestätigen konnte. Es war somit bisher nicht gelungen, das einfache Oxim des Acetessigesters darzustellen, während sich dasselbe nach dem hier zu beschreibenden Verfahren leicht in beliebiger Menge und in kurzer Zeit erhalten lässt.

Ein äquimolekulares Gemisch von Acetessigester und Anilin löst sich unter mässiger Selbsterwärmung augenblicklich in einer concentrirten wässrigen Lösung von einem Molekulargewicht salzsauren Hydroxylamins auf. Lässt man diese Lösung sich abkühlen und schüttelt sie hierauf mit Aether aus, so erhält man, nach Verjagung des Lösungsmittels, fast genau die berechnete Menge eines röthlichen Oels, das bei längerem Aufbewahren unter innerer Condensation theilweise fest wird, während in der wässrigen Flüssigkeit salzsaures Anilin enthalten ist. Dieses Oel ist das Acetessigesteroxim:

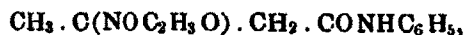


Wird die ursprüngliche Lösung, anstatt mit Aether auszuschütteln, mit Natriumcarbonat übersättigt, so scheidet sich ein dickes, langsam erstarrendes Oel aus. Der so erhaltene Körper schmilzt bei 124.5 bis 125° C., hat Säureeigenschaften und stellt das aus der Wechselwirkung des Anilins und des Oxims gebildete Oxim des Acetessiganilids dar:



Diese Verbindung wurde vor Kurzem von L. Knorr und B. Reuter³⁾ aus Acetessiganilid und salzsaurem Hydroxylamin dargestellt.

Dieser Körper löst sich unter spontaner Erwärmung in Essigsäureanhydrid und geht dabei in das Acetylderivat,



Schmelzpunkt 96—97°, über. Die Verbindung kann entweder durch Krystallisation aus verdünntem Weingeist oder durch Lösen in 50procentiger Essigsäure und Ausfällen mit Wasser gereinigt werden.

Löst man das ölige Acetessigesteroxim in überschüssiger 30procentiger Schwefelsäure und fügt unter Abkühlung langsam einen Ueber-

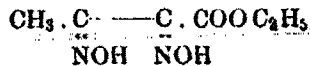
¹⁾ Westenberger, diese Berichte 16, 2996.

²⁾ Hantzsch, diese Berichte 24, 497.

³⁾ Knorr und Reuter, diese Berichte 27, 1169.

schuss von Natriumnitritlösung hinzu, so scheidet sich ein dickes gelbes Oel ab. Dasselbe wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und hierauf das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abdestillirt. Der ölige röthliche Rückstand erstarrt bald. Um das Product von einem anhaftenden Oele zu befreien, wird es mit Benzol zerrieben, worin es in der Kälte unlöslich ist, filtrirt und mit Benzol nachgewaschen. Farblose harte Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem, in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Benzol und Ligroin, können sie aus siedendem Benzol umkrystallisirt werden. Die Verbindung ist eine Säure, sie schmilzt bei 129.5 bis 130° C.

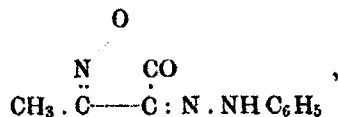
Es ist dies das schon von Nussberger ¹⁾ dargestellte Dioxim des Acetessigesters, und zwar ist es das Amphi-Stereoisomere:



Nussberger giebt den Schmelzpunkt 132° C an. Mein Körper löst sich farblos in Alkalien wie auch Nussberger's Product, jedoch giebt dieser Forscher an, mit Kupferacetat weder Fällung noch Färbung beobachtet zu haben, während meine Verbindung hiermit erst bräunliche Färbung, dann eine braungrüne Fällung giebt.

Durch Lösen in Acetanhydrid erhielt ich ein schön krystallisirtes Diacetat des Dioxims vom Schmelzpunkt 119—120°. Auch Nussberger giebt für das Diacetylderivat des Amphidioxims den Schmelzpunkt 119—120° an. Die Dioxime des Acetessigesters waren bisher durch Einwirkung von Hydroxylamin auf den nicht leicht und bequem darstellbaren Nitrosoacetessigester erhalten worden.

Durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen lässt sich das Oxim des Acetessigesters glatt und quantitativ in das Phenylhydrazon des Ketomethylisoxazolons,



überführen. Diese Verbindung wurde vor einigen Monaten auf ziemlich umständlichen Wegen von Knorr und Reuter ²⁾ erhalten. Man kann dieselbe in beliebiger Menge auf folgende einfache Weise darstellen:

Ein Gemisch von Acetessigester (1 Mol.) und Anilin (1 Mol.) werden in einer concentrirten wässrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat aufgelöst, abgekühlt, Salzsäure (1 Mol. in titrirter Lösung)

¹⁾ Nussberger, diese Berichte 25, 2142.

²⁾ Knorr und Reuter, diese Berichte 27, 1174.

zugesetzt und hierzu eine titrirte Auflösung von Natriumnitrit (1 Mol.) zufließen gelassen. Es beginnt sogleich eine rothe, krystallinische Abscheidung. Man lässt unter zeitweiligem Umschütteln etwa 2 Tage stehen. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Flüssigkeit zu einem Magma gelbrother blättriger Krystalle des Ketomethylisoxazonphenylhydrazons erstarrt. Zersetzungspunkt 189—190° (Knorr 189°). Die Bildung des Körpers ist leicht zu verstehen: Aus Acetessigester, Anilin und salzsaurem Hydroxylamin bildet sich salzsaures Anilin und Acetessigesteroxim, salzsaures Anilin und salpetrige Säure bilden Diazobenzolchlorid, dieses mit dem Oxim intermediär das Phenylhydrazon des Acetessigesteroxims,



welches sogleich Alkohol abspaltet und sich zu dem Phenylhydrazon des Ketomethylisoxazolons condensirt.

Aldehyde und besonders Benzaldehyd wirken leicht auf Acetessigesteroxim ein. Letzterer bildet dabei das



Vorübergehend wird sich das Benzylidenderivat des Acetessigesteroxims bilden, welches unter Alkoholabspaltung in obige Verbindung übergeht.

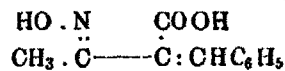
Man kann das Benzylidenoxazon auf verschiedene Weisen darstellen.

1. Einfaches Vermischen des Oxims und des Benzaldehyds, doch bleibt hierbei bisweilen die Reaction aus.
2. Sättigen der ätherischen Lösung des Oxims und des Aldehyds mit gasförmiger Salzsäure.
3. Uebergiessen des Gemisches von Oxim und Aldehyd mit concentrirter wässriger Salzsäure.
4. Uebergiessen des Gemisches von Aldehyd und dem oben genannten Anilid des Acetessigesteroxims mit rauchender Salzsäure. In diesem letzteren Falle tritt die Ringschliessung unter Anilinabspaltung ein.

Gewöhnlich habe ich No. 3 benutzt.

Das nach einer dieser Methoden dargestellte Benzylidenketomethylisoxazon bildet schwach gelbliche glänzende Krystalle, es beginnt bei 139° feucht zu werden und ist bei 141° unter geringer Zersetzung vollkommen geschmolzen. Gegen Säuren ist dasselbe sehr beständig, es löst sich sogar in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasserzusatz wieder abgeschieden. In Wasser und in Aether ist es fast unlöslich, hingegen wird es von Alkohol reichlich aufge-

nommen; zur Reinigung wird es am besten aus ca. 70procentigem Weingeist umkrystallisirt. Die Verbindung ist eine Säure, sie löst sich in kohlensaurem Natron, Kalilauge und Ammoniak und wird, wenn man die Lösung nicht zu viel erwärmt hat, auf Säurezusatz wieder abgeschieden. Die oben angeführte, als wahrscheinlich zu betrachtende Formel lässt die Säureeigenschaften nicht voraussehen, aber es ist nicht undenkbar, dass die Verbindung bei Einwirkung der Alkalien unter Wasseraufnahme und Salzbildung in:



übergeht, woraus sich beim Ansäuern der ursprüngliche Kern, unter Wasserabspaltung, zurückbildet.

Das Benzylidenketomethylisoxazon ist nämlich gegen alkalische Lösungen ausserordentlich unbeständig. Schon beim einfachen Aufkochen der ammoniakalischen Lösung nimmt man deutlich den Geruch von Benzaldehyd wahr, fährt man mit dem Kochen fort, so geht in wenigen Minuten die ganze Menge des in die Substanz eingetretenen Benzaldehyds mit den Wasserdämpfen über.

Die zur Darstellung des Acetessigesteroxims angewandte Methode der combinirten Wirkung von Anilin und salzsaurem Hydroxylamin auf Acetessigester wird bei Ersatz des letzteren durch Methyl-, Dimethyl-, Aethyl-, Diäthyl- u. s. w. -Acetessigester gestatten, die ganze Reihe der Homologen des Ketomethylisoxazolons darzustellen. Hierüber werde ich später Näheres berichten.

Pisa, October 1895.

540. A. Fock: Zur Bestimmung der Grösse des Krystallmoleküls.

(Eingegangen am 29. Oktober.)

Wenn man die isomorphen Mischungen als feste Lösungen betrachtet, wie dies zuerst von van't Hoff geschehen ist, so ist damit¹⁾ bekanntlich Mittel und Weg gegeben, um zu einer Bestimmung der Molekulargrösse im krystallisirten Zustande zu gelangen. Bezeichnen c_1 und c_2 die Concentrationen zweier isomorpher Salze in der gemeinsamen flüssigen Lösung — oder mit anderen Worten die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit; und bezeichnen ferner x_1 und x_2 die entsprechenden Concentrationen der beiden Salze in den ausgeschiedenen Mischkrystallen als der festen Lösung — oder mit anderen

¹⁾ vergl. Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 504; vergl. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 138.

Worten, die Anzahl der Molekularprocente in den Mischkrystallen, so verlangt die Theorie, dass die Quotienten $\frac{c_1}{x_1}$ und $\frac{c_2}{x_2}$ sich constant erweisen, sobald die Molekulargrösse in der festen und flüssigen Lösung die gleiche ist. Ist dagegen das Molekül in dem krystallisirten festen Zustande n -mal so gross als in dem flüssiger, so sollen nicht $\frac{c_1}{x_1}$ und $\frac{c_2}{x_2}$, sondern $\frac{c_1}{\sqrt[n]{x_1}}$ und $\frac{c_2}{\sqrt[n]{x_2}}$, oder, was dasselbe, $\frac{c_1^n}{x_1}$ und $\frac{c_2^n}{x_2}$ constant sein; und wäre umgekehrt das Molekül in der flüssigen Lösung n -mal grösser als in der festen, so mussten die Quotienten $\frac{\sqrt[n]{c_1}}{x_1}$ und $\frac{\sqrt[n]{c_2}}{x_2}$, oder, was dasselbe, $\frac{c_1}{x_1^n}$ und $\frac{c_2}{x_2^n}$ constant sein. Freilich strengere Gültigkeit dieser Regel ist schliesslich überall nur so weit zu erwarten, als wirklich verdünnte Lösungen in Betracht kommen.

Diese sehr einfachen Verhältnisse werden nun in der Praxis etwas complicirter, und zwar dadurch, dass die Salze in der wässrigen Lösung — denn um solche handelt es sich ja meistens — fast ohne Ausnahme mehr oder weniger in die Ionen gespalten sind. In solchen Fällen dürfen dann natürlich nicht die Quotienten $\frac{c_1}{x_1}$, $\frac{c_2}{x_2}$ etc., sondern die nachstehenden $\frac{c_1(1-d)}{x_1}$, $\frac{c_2(1-d)}{x_2}$ etc. constant sein, in denen d den Dissociationsgrad in der betreffend erwässrigen Lösung bezeichnet. Um jene Quotienten berechnen zu können, muss man also den Dissociationsgrad kennen, und das ist zur Zeit ja leider nur in sehr geringem Umfange der Fall.

Man kann indessen diesen störenden Faktor in vielen Fällen, wenn auch nicht ganz, so doch zum grössten Theil eliminiren. Nach Nernst¹⁾ ist ja bei Salzen mit gleichnamigem Ion der Ionisationszustand von beiden gleich demjenigen an der Gesamtconcentration. Wenn sich also die Gesamtconcentration nicht ändert, so kann sich demnach auch die Dissociation der Componenten nicht ändern; und in solchen Fällen muss demnach der Quotient $\frac{c_1}{x_1}$ ebenso wohl constant sein wie der Quotient, $\frac{c_1(1-d)}{x_1}$, denn der letztere unterscheidet sich dann von dem ersteren nur dadurch, dass er mit der constanten Grösse $(1-d)$ multiplicirt ist. Solche Fälle liegen aber immer davor, wo die Löslichkeit der beiden Salze (in Molekularprocenten) annähernd die gleiche ist.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 381.

Aber abgesehen von diesem Umstande, können natürlich auch in solchen Fällen, wo die Dissociation eine verhältnissmässig geringe ist, die Quotienten $\frac{c_1}{x_1}$ und $\frac{c_1(1-d)}{x_1}$ hinsichtlich der Constanz nicht erheblich von einander abweichen, und der Sinn der Abweichung lässt sich überdies auf dem Verlauf der Gesamtconcentration a priori constataren. Treffen aber beide Umstände zusammen, so ist der störende Einfluss der Dissociation so gut wie völlig eliminirt. Denn die Dissociation in der festen Lösung kann — selbst wenn sie einen hohen Grad erreichen sollte —, die Constanz der obigen Quotienten nicht beeinflussen. Die Gesamtconcentration ist ja hier ohne Weiteres constant und dementsprechend haben wir — in Analogie mit der flüssigen Lösung — auch die Dissociation als constant anzusehen. Es steht sonach zu erwarten, dass in vielen Fällen, auch ohne nähere Kenntniss der Dissociation, ein Schluss auf die Molekulargrösse möglich sein wird.

In neuester Zeit sind nun von W. Muthmann¹⁾ und O. Kuntze sowie M. Herz²⁾ solche Arbeiten über die Löslichkeit von Mischkrystallen publicirt worden, welche einen Schluss auf die Molekulargrösse der benutzten Salze im krystallisirten Zustande zulassen. Auffälliger Weise sind aber jene Schlussfolgerungen sowie die dazu erforderlichen Rechnungen von den genannten Forschern nicht durchgeführt worden.

Was das von Muthmann an erster Stelle untersuchte Salzpaar, Monokaliumphosphat, Monokaliumarseniat betrifft, so finden sich die von ihm herrührenden Originalzahlen — soweit erforderlich — mit den von mir berechneten Quotienten $\frac{c_1}{x_1}$, $\frac{c_1}{\sqrt{x_1}}$, $\frac{c_2}{x_2}$ und $\frac{c_2}{\sqrt{x_2}}$ in der Tabelle I zusammengestellt.

Die Betrachtung derselben lehrt sofort, dass hier einzig von einer Constanz der Quotienten $\frac{c_1}{x_1}$ und $\frac{c_2}{x_2}$ die Rede sein kann, und dass wenn man nur die stark concentrirten Lösungen ausschliesst, auch die Abweichungen vollständig innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung bleiben. Die Tabelle I giebt aber gleichzeitig auch die Erklärung für dieses unzweideutige Resultat, denn die Löslichkeit der beiden Salze ist annähernd gleich, der Einfluss der Dissociation also hier so gut wie eliminirt. Wir gelangen somit glatt und einfach zu dem Schluss, dass bei dem phosphorsaurem Kalium und dem arsen-sauren Kalium das Krystallmolekül mit dem chemischen Molekül identisch ist.

¹⁾ Zeitschr. für Krystallographie 23, 368 (1894).

²⁾ Inaug.-Diss. Berlin 1895, 43.

Tabelle I.
 KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 .

No. des Versuchs	Dichte der Lösung	$y = \frac{c_1 + c_2}{100} \cdot 100$ Mol.-% KH_2AsO_4 der Lösung	$\frac{c_2}{100}$ mg Moleküle KH_2AsO_4 in 1 L Lösung	$\frac{c_2}{100}$ Mol.-% KH_2AsO_4 der Milchkrystalle	$\frac{c_2}{x_2} \cdot 10$	$\frac{c_2}{V_{x_2}}$	mg Moleküle KH_2PO_4 in 1 L Lösung	$\frac{c_1}{x_1}$ Mol.-% KH_2PO_4 der Milchkrystalle	$\frac{c_1}{x_1} \cdot 10$	$\frac{c_1}{V_{x_1}}$
1	1.1634	0.00	—	—	—	—	1824.9	100.00	—	—
2	1.1720	12.01	208.7	8.70	239.9	70.76	1615.4	91.30	176.8	169.0
3	1.1773	18.09	332.1	14.38	227.8	86.79	1504.3	85.42	176.1	162.8
4	1.1848	27.77	511.3	21.68	235.8	109.8	1329.8	78.32	169.8	150.3
5	1.1908	36.30	670.6	30.26	221.7	121.9	1176.8	69.74	168.7	140.9
6	1.1971	42.41	840.4	39.64	212.0	133.5	1010.6	60.36	167.4	130.1
7	1.2004	55.02	997.8	50.01	199.5	144.4	815.6	49.99	163.2	115.4
8	1.1999	65.75	1141.6	61.36	186.1	145.7	594.7	38.64	153.9	85.67
9	1.2000	77.59	1299.3	72.40	179.5	152.7	375.2	27.60	135.9	71.07
10	1.2009	86.94	1425.5	84.95	184.5	170.1	214.2	15.05	143.0	55.47
11	1.1955	100.00	1567.5	100.00	—	—	—	—	—	—

Tabelle II.
KMnO₄, K·ClO₄.

No. des Versuchs	Dichte der Lösung	$y = \frac{c_1 + c_2}{100}$ Mol.-% KMnO ₄ der Lösung	c_3 mg Moleküle KMnO ₄ in 1 L Lösung	c_2 Moleküle Mol.-% KMnO ₄ der Mischkrystalle	$\frac{c_2}{x_2} \cdot 10$	$\frac{c_2}{\sqrt{x_2}}$	c_1 mg Moleküle KClO ₄ in 1 L Lösung	c_1 Moleküle Mol.-% KClO ₄ der Mischkrystalle	$\frac{c_1}{x_1} \cdot 10$	$\frac{c_1}{\sqrt{x_1}}$
1	1.0035	0.00	—	—	—	—	62.910	100.00	6.391	6.391
2	1.0079	35.032	29.375	2.838	103.50	17.44	54.478	97.162	5.607	5.527
3	1.0102	54.900	56.212	5.868	95.79	23.20	46.178	94.132	4.906	4.759
4	1.0111	67.408	67.726	9.778	69.26	21.66	42.745	90.222	4.738	4.500
*	1.0121	66.631	79.042	10.808	73.13	24.04	39.585	89.192	4.438	4.191
5	1.0142	72.098	89.807	15.962	62.53	24.98	38.625	84.038	4.596	4.213
6	1.0148	74.024	108.14	19.276	56.10	24.63	37.950	80.724	4.701	4.224
7	1.0163	78.041	122.24	23.560	51.88	25.18	34.39	76.439	4.499	3.933
*	1.0163	75.391	119.21	24.276	49.11	24.20	38.91	75.724	5.188	4.471
8	1.0167	79.134	128.08	26.396	48.52	24.93	33.77	73.604	4.588	3.936
9	1.0178	79.442	135.34	30.944	43.74	24.33	35.03	69.056	5.073	4.215
10	1.0185	81.342	144.46	34.315	42.10	24.66	33.14	65.885	5.045	4.069
11	1.0201	83.634	159.17	40.120	39.67	25.13	31.15	59.879	5.202	4.026
12	1.0208	85.034	167.81	44.422	37.78	25.18	29.53	55.578	5.313	3.961
*	1.0215	88.146	179.62	64.705	27.76	22.33	24.16	35.295	6.812	4.065
13	1.0220	87.905	183.09	67.331	27.19	22.31	25.19	32.669	7.711	4.407
14	1.0236	87.667	195.29	74.757	26.12	22.59	27.47	25.243	10.88	5.467
15	1.0238	89.268	198.49	75.957	26.13	22.78	23.86	24.043	9.924	4.866
*	1.0235	90.733	197.82	77.946	25.38	22.41	20.16	22.054	9.141	4.293
16	1.0240	90.436	201.55	84.469	23.86	21.93	21.27	15.513	13.71	5.400
*	1.0244	88.579	200.50	85.266	23.51	21.71	25.85	14.734	17.54	6.734
17	1.0266	89.214	233.75	94.372	24.77	24.06	28.26	5.628	50.21	11.89
18	1.0283	94.779	258.14	96.480	26.76	26.28	14.22	3.520	40.40	7.579
19	1.0271	100.00	264.27	100.000	26.43	26.43	—	0.000	—	—

Anmerkung. Bei den mit * bezeichneten Versuchen war die Temperatur um 2—4° höher.

Anders gestalten sich die Verhältnisse bei dem von Muthmann untersuchten zweiten Salzpaar, dem Kaliumperchlorat und dem Kaliumpermanganat. In der Tabelle II finden sich in gleicher Weise wie in der Tabelle I die zur Beurtheilung der Sachlage erforderlichen Zahlen zusammengestellt.

Bei Betrachtung derselben fällt sofort die grosse Constanz des Quotienten $\frac{c_2}{\sqrt{x_2}}$ in die Augen, während $\frac{c_2}{x_2}$ sich um das $\frac{3}{4}$ bzw. 4-fache seines Werthes ändert. Es drängt sich damit natürlich ohne Weiteres die Ansicht auf, dass hier das Krystallmolekül doppelt so gross sein muss als das chemische. Indessen wir haben zunächst zu untersuchen wie weit die Verhältnisse etwa durch die Dissociation beeinflusst sein können. Die Löslichkeit der beiden Salze ist ja recht verschieden und dementsprechend werden jene Verhältnisse nur verständlich, wenn die Dissociation des Kaliumpermanganates eine verhältnissmässig geringe ist. Das dürfte aber wohl, so weit unsere Kenntnisse reichen, durchaus wahrscheinlich sein, während andererseits sich eine Constanz der übrigen Quotienten $\frac{c_2}{x_2}$ etc. selbst bei Annahme sehr starker Dissociation nicht herausrechnen lässt.

Die Betrachtung der Quotienten für das Kaliumperchlorat führt, wie leicht ersichtlich, zu dem gleichen Resultat, doch bleibt hier zu berücksichtigen, dass für die maassgebenden verdünnten Lösungen — wegen der indirecten Bestimmung des Salzes — die Fehler sich erheblich grösser gestalten.

An dem Schluss, dass bei diesem Salzpaar das Krystallmolekül doppelt so gross ist als das chemische dürfte somit an der Hand der Theorie der festen Lösung nicht zu zweifeln sein.

Mit dem Kaliumperchlorat und dem Kaliumpermanganat ist nun isomorph das Rubidiumpermanganat, und dementsprechend steht wohl zu erwarten, dass auch bei diesem Salz das Krystallmolekül aus Doppelmolekülen besteht. Nach den Untersuchungen von Muthmann sollen aber die Permanganate des Kaliums und Rubidiums nur innerhalb sehr enger Grenzen zusammenkrystallisiren. »Rubidiumpermanganat vermag nicht mehr als höchstens 8 pCt. des Kaliumsalzes und Kaliumpermanganat sogar nur etwa 1 pCt. Rubidiumsalz aufzunehmen«. Demnach wäre hier die Ermittlung der Grösse des Krystallmoleküls sehr erschwert bzw. unmöglich. Betrachtet man indessen die von Muthmann gegebenen Zahlen etwas näher, so zeigt sich, dass dieselben nicht richtig interpretirt worden sind; sie lehren nämlich ganz unzweideutig, dass diese beiden Salze in allen Verhältnissen zusammenkrystallisiren. In der Tabelle III finden sich wiederum die zur Beurtheilung der Sachlage erforderlichen Zahlen zusammengestellt.

Tabelle III.
 $KMnO_4$, $RbMnO_4$

No. des Versuchs	Dichte der Lösung	$y = \frac{c_1 + c_2}{100} \cdot 100$ Mol-% $KMnO_4$ der Lösung	c_3 mg Moleküle $KMnO_4$ in 1 L Lösung	x_3 Mol-% $KMnO_4$ der Mischkrystalle	$c_2 \cdot 10$ x_2	v_2	c_1 mg Moleküle $RbMnO_4$ in 1 L Lösung	x_1 Mol-% $RbMnO_4$ der Mischkrystalle	$c_1 \cdot 10$ x_1	v_1
1	1.0044	0.00	—	—	—	—	48.007	100.00	—	—
2	1.0056	49.053	—	3.104	—	—	—	—	—	—
3	1.0060	54.372	27.088	3.498	77.30	14.46	22.691	96.502	2.351	2.210
4	1.0080	71.896	50.106	5.897	84.97	20.63	14.587	94.103	2.081	2.019
5	1.0110	81.301	79.046	13.747	57.50	21.32	18.178	86.253	2.157	2.003
6	1.0135	80.824	96.183	25.328	37.97	19.11	22.819	74.672	3.056	2.641
7	1.0175	79.350	120.26	34.293	35.07	20.54	31.29	65.707	4.762	3.861
8	1.0230	80.305	165.75	70.199	23.61	19.78	40.91	29.801	13.73	7.494
x	1.0257	82.852	188.30	71.446	26.36	22.28	38.98	28.554	13.65	7.295
x	1.0236	80.500	171.96	74.973	22.94	17.70	41.66	25.027	16.65	8.325
9	1.0268	82.772	198.36	92.499	21.41	20.62	41.29	7.501	55.05	15.43
10	1.0281	81.800	204.97	99.406	20.62	20.56	45.36	0.594	763.6	58.85
x	1.0281	82.381	205.76	99.466	20.69	20.63	42.49	0.534	795.7	58.15
11	1.0271	88.339	207.39	99.363	20.87	20.81	41.46	0.637	650.9	51.95
12	1.0271	89.649	225.12	99.324	22.67	22.59	25.99	0.676	384.5	31.66
13	1.0271	100.00	264.27	100.00	26.43	26.43	0.00	0.000	—	—

Dass zunächst die Muthmann'sche Annahme, die Salze krystallisiren nur innerhalb enger Grenzen zusammen, nicht haltbar ist, lehrt ohne Weiteres die Betrachtung der angegebenen Dichten der betreffenden Lösungen, denn diese müssten eventuell von Versuch 4—10 gleich sein. So lange als 2 verschiedene Arten von Krystallen in der gesättigten Lösung vorhanden sind, ist ja ebenso wie die Zusammensetzung so auch die Dichte der Lösung constant.

Das Missverständniss ist hier jedenfalls dadurch herbeigeführt worden, dass bei diesen Versuchen zufällig — wahrscheinlich mit durch Verunreinigungen der Salze bezw. der Lösungen veranlasst — die relative Zusammensetzung der Lösung $= y = \frac{c_2}{c_1 + c_2}$ sich so gut wie constant erweist. Maassgebend ist aber nicht die relative, sondern die absolute Zusammensetzung, welche die Concentration mit umfasst.

Die weitere Betrachtung der Tabelle lehrt dann, dass der Quotient $\frac{c_2}{\sqrt{x_2}}$ hier in gleichem Grade Constanz zeigt wie bei dem vorigen Salzpaar, und dass somit die obige Annahme der Doppelmoleküle ihre Bestätigung findet.

Was den Quotienten $\frac{c_1}{\sqrt{x_1}}$ betrifft, so erleidet er freilich ebenso wie $\frac{c_1}{x_1}$ eine sehr starke Veränderung, aber wenn man das Ganze überblickt, so scheint mir, kann man leicht zu dem Schluss kommen, dass die zu Grunde liegenden Zahlen unbrauchbar sind. Zunächst ist in dieser Beziehung zu beachten, dass die Analyse der Salze auf indirectem Wege einfach durch Titration des Mn_2O_7 -Gehalts erfolgte, und dementsprechend die Fehler namentlich bei den maassgebenden verdünnten Lösungen ungewöhnlich grosse sein müssen. Ausserdem findet aber die Annahme, dass die Salze bezw. Lösungen Verunreinigungen enthalten haben, eine starke Stütze, wenn man den Verlauf der Concentration c_1 betrachtet; und die sonderbare Thatsache, dass diese bei den Versuchen 3 und 12 fast die gleiche ist, dürfte anderweitig kaum verständlich erscheinen. Durch geringe Verunreinigungen können aber bei solchen schwer löslichen Salzen derartige Veränderungen in der Löslichkeit leicht hervorgerufen werden.

Zu Bedenken gegen die obige Annahme der Doppelmoleküle scheinen mir demnach diese Verhältnisse keinen Anlass zu geben.

Auch die von Herz ausgeführten Untersuchungen dürften, wenn man die maassgebenden Quotienten berechnet, zur Ansicht führen, dass die Bestimmung des Molekulargewichts im krystallisirten Zustande allgemein und glatt durchführbar sein wird.

Doch sind die von ihm gelieferten Zahlen zum grössten Theil etwas sehr unvollständig, so dass bei den Schlussfolgerungen einstweilen mancherlei Zweifel übrig bleiben; und es erscheint mir deshalb angezeigt, erst eine Vervollständigung und Ergänzung jenes Materials abzuwarten, bevor man es in dem Sinne dieser Abhandlung verwerthet.

541. Felix Lengfeld und Julius Stieglitz: Ueber Thiamine.

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 20. October.)

In der Fortsetzung der Untersuchung über die Darstellung von Thiaminen durch die Reaction zwischen Schwefelchlorid und Aminen¹⁾ haben wir Schwefeldichlorid auch auf ein primäres Amin, Aethylamin, einwirken lassen, in der Erwartung, Thiäthylimin, $S:NC_2H_5$, zu erhalten. Durch Reduction sollte dann versucht werden, β -Aethylhydrothiamin, $C_2H_5NH(SH)$, darzustellen. In der That wird eine Verbindung von der erwarteten Zusammensetzung SNC_2H_5 erhalten, aber sie hat das vierfache Molekulargewicht und ist also $(SNC_2H_5)_4$.

Zu den Versuchen wurde das Aethylamin durch Erhitzen mit festem Kali aus 33 procentiger Lösung ausgetrieben und durch ein langes mit Natronkalk und festem Kali gefülltes Rohr in gut gekühltes Ligoïn (Sdp. 30–40°) geleitet. Die Ligoïnlösung wurde eine Stunde mit einem Stück Aetzkali stehen gelassen und deren Gehalt an Aethylamin dann bestimmt, indem ein aliquoter gewogener Theil der Lösung mit Wasser geschüttelt und mit $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure titrirt wurde.

Zu 10 g Aethylamin (3 Mol.) in 150 g Ligoïn wurden 7.5 g frisch bereitetes Schwefeldichlorid (etwas weniger als 1 Mol.) in 20 bis 30 g Ligoïn allmählich zugegeben unter stetigem Schütteln und Kühlen in Eis. Die Reaction fand sofort statt unter Wärmeentwicklung und Ausscheidung von Aethylaminchlorhydrat. Bei vollkommen trockner Lösung findet keine dunkle Färbung statt, sonst kann leicht eine blaue Färbung auftreten. Nach Beendigung der Reaction wurde eine halbe Stunde stehen gelassen, schnell filtrirt, mit Ligoïn ausgewaschen und gegen Feuchtigkeit geschützt. Am nächsten Morgen wurde das Ligoïn bei gewöhnlicher Temperatur unter vermindertem Druck abdestillirt (ein Tag) in einem geringen Strom sorgfältig getrockneten Stickstoff, frei von Kohlensäure und Sauerstoff. Ein hellgelbes, leicht bewegliches Oel blieb, welches im Vacuumexsiccator zwei Tage über Calciumchlorid und wiederholt erneuertem Vaseline stehen gelassen wurde. Das Oel hat einen sehr unangenehmen, zugleich an Carbylamine und

¹⁾ Diese Berichte 28, 575.

mercaptanartige Körper erinnernden Geruch. Beim Versuch, es im Vacuum zu destilliren, fand totale Zersetzung statt. Beim längeren Stehen färbt sich das Oel immer dunkler braun und verharzt schliesslich ganz, oft unter Explodiren der Kugelhörchen, worin es aufbewahrt wurde. Zur Analyse wurde das Oel immer nach zweitägigem Stehen im Exsiccator zugleich in mehrere Kugelhörchen durch Aufsaugen gefüllt. Die ersten Analysen erwiesen einen geringen Chlorgehalt:

Analyse: Ber. für C_2H_5NS .

Proc.: C 32.00, H 6.67, N 18.67, S 42.67, Cl 0.00.
Gef. » » 33.23, 33.07, » 7.27, 7.12, » 16.40, » 38.80, » 4.51.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung durch Gefrierpunkterniedrigung (direct nach dem Einfüllen des Oels):

Ber. für C_2H_5NS : Mol.-Gew. 75.

Gef. » » 279.5, 276.7.

Da die Menge des Chlors viel weniger als einem Atom entspricht und der Schwefel zum Stickstoff sich wie 1:1 verhält, wurde vermuthet, dass durch Einwirkung von Schwefeldichlorid auf das Lignoïn ein hochsiedender chlorirter Kohlenwasserstoff gebildet wurde, welcher bei dem Körper $(SNC_2H_5)_x$ blieb. Zu weiteren Versuchen wurde das Lignoïn nach einander mit Schwefeldichlorid, Wasser und Kalilauge behandelt, mit Aetzkali getrocknet und der Theil, welcher bei 30–40° siedete, benutzt. Zur Erhaltung eines reinen Productes scheint dieses oder ein ähnliches Verfahren nöthig und möchten wir die Aufmerksamkeit auf dieses Verhalten von Lignoïn lenken. Auf dem oben beschriebenen Weg wurde jetzt ein chlorfreies Oel erhalten, dessen Eigenschaften dieselben wie von obigem Oel waren:

Analyse: Ber. für SNC_2H_5 .

Procente: S 42.66, N 18.67.

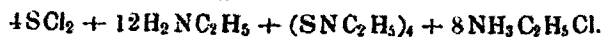
Gef. » » 41.92, 42.37, » 17.87, 17.67.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung durch Gefrierpunkterniedrigung: Ber. für $(SNC_2H_5)_4$

Mol.-Gew. 300.

Gef. » I. 299.3, II. 293.5.

I und II stellen zwei verschiedene Präparate dar. Die Substanz ist offenbar das quadrimolekulare Thiäthylamin, $(SNC_2H_5)_4$, entstanden nach der Gleichung:



Das unerwartet hohe Molekulargewicht erklärt die Zersetzung beim Destillationsversuch im Vacuum. Es möge noch darauf hingewiesen werden, dass die den Thioiminen $^1S:NR$ entsprechenden Carbylamine $^1C:NR$ sich auch sehr leicht polymerisiren und dass

Schenck für den Schwefelstickstoff ebenfalls die quadrimolekulare Grösse $(NS)_4$ gefunden hat¹⁾.

Diese Arbeit kann erst im nächsten Frühjahr fortgesetzt werden und es sollen dann vor Allem Reductionsversuche gemacht und die Einwirkung der Schwefelchloride auf Säureamidsalz, wie z. B. Natrium-succinimid, aufgenommen werden.

542. A. Hantzsch und William Semple: Ueber die sogen. Oxysulfazotinsäure oder Stickoxyddisulfonsäure.

(Eingegangen am 19. Oktober; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor einiger Zeit hat sich der Eine von uns mit den Salzen der sogen. stickoxydschwefligen Säure beschäftigt²⁾ und im Anschlusse hieran in Gemeinschaft mit Hrn. W. Semple auch noch einige andere Salze aus der Gruppe der sogen. Schwefelstickstoffsäuren von unauferklärter Constitution in den Kreis der Untersuchung gezogen. Vor allem gilt dies für ein Salz, welches wegen seiner höchst charakteristischen Eigenschaften zweifellos das merkwürdigste jener zahlreichen und vielfach untersuchten Salze darstellt, welche direct oder indirect durch die Reaction zwischen salpetriger Säure und schwefliger Säure, bezw. deren Salzen, entstehen.

Es ist dies das schon von Frémy beschriebene, sodann von Claus untersuchte und oxysulfazotinsaures Kali genannte Salz, mit welchem sich zuletzt Raschig in seiner wiederholt erwähnten grundlegenden Arbeit³⁾ beschäftigt hat; dasselbe besitzt die empirische Formel $ON(SO_3K)_2$, welche nach Raschig's Ansicht ebenso wie nach der ursprünglichen Ansicht von Claus, zu verdoppeln wäre.

Dieses Salz entsteht durch Oxydation des hydroxylamindisulfonsauren Kaliums $HO.N(SO_3K)_2$ und zeichnet sich im Gegensatze zu den übrigen schwefelstickstoffsäuren Salzen, welche stets farblose Ionen bilden, dadurch aus, dass es im festen Zustande orange-gelb, und in wässriger Lösung sogar tief violett-blau, ähnlich dem Permanganat, erscheint. Gerade auch diese Eigenschaften mussten nach Entdeckung der stereoisomeren Diazosulfonate die Aufmerksamkeit auf sich ziehen, da ja in letzterem Falle aus der farbigen Natur beider Salzreihen auch in Lösungen ein wichtiger Beweis für ihre Stereoisomerie hätte abgeleitet werden können⁴⁾.

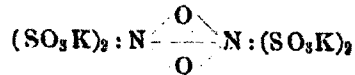
¹⁾ Der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle a. S. Februar 1895 mitgetheilt, worauf wir durch die Güte des Hrn. Dr. Schenck aufmerksam gemacht wurden.

²⁾ Diese Berichte 27, 3264.

³⁾ Ann. d. Chem. 241, 223.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 3542.

Dem oxysulfazotinsauren Kalium hat Raschig, nach Widerlegung früher aufgestellter Formeln, die Structurformel

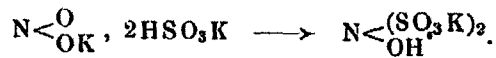


zuertheilt und seine farbige Natur auf die Anwesenheit der als Chromophor betrachteten Gruppe : $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \text{O} \text{---} \end{array} \text{N}$: zurückgeführt.

Hierzu muss indess bemerkt werden, dass diese Atomgruppierung bisher noch nirgends beobachtet ist, dass somit ebenso ihre Existenz als wie ihre farbige Beschaffenheit zweifelhaft oder wenigstens unerwiesen ist; ja dass die Annahme zweier mit einander verbundenen sogen. fünfwerthigen Stickstoffatome von nicht basischer Function überhaupt ein Unicum darstellen würde. Zu dem kommt noch, dass durch diese Formel der eigenthümliche Farbenunterschied zwischen dem festen gelben Salze und seiner tief violetten Lösung schwerlich erklärt werden könnte. Endlich sollte eine derartige Verbindung bei der Reduction Hydrazin, bezw. eine Hydrazinsulfonsäure liefern, wie denn auch nach Duden ¹⁾ das sogen. stickoxydschwefligsaure Salz hierbei wenigstens theilweise in Hydrazin übergeht. Allein hierauf hinielende Versuche, welche bereits vor einigen Jahren von Hrn. Dr. Schatzmann im Züricher Laboratorium ausgeführt worden sind, ergaben keine Spur eines Hydrazinderivates, stellten aber fest, dass das sogen. oxysulfazotinsaure Kali hierbei stets wieder in hydroxylamindisulfonsaures Kali zurückverwandelt wird.

Auf Grund der folgenden Ueberlegungen und Versuche gelangt man zu einer anderen, ebenso einfachen als einleuchtenden Ansicht über die Natur dieses sonderbaren farbigen Salzes.

Die Muttersubstanz desselben, das hydroxylamindisulfonsaure Salz, ist bekanntlich seiner Entstehung und Formel nach ein Derivat der salpetrigen Säure, in welchem ein Sauerstoffatom durch die zwei einwerthigen Sulfonsäuregruppen ersetzt ist:



Salpetrige Säure wird nun bekanntlich durch Permanganat und gewisse Superoxyde leicht oxydirt, und zwar primär wohl zunächst zu Stickstoffperoxyd. Hydroxylamindisulfonsäure oxydirt sich ganz ähnlich (in alkalischer Lösung durch Bleisuperoxyd) und zwar zu sogen. oxysulfazotinsaurem Salz. Ferner, die Salze der salpetrigen Säure und der Hydroxylamindisulfonsäure sind farblos; dagegen sind deren Oxydationsproducte: Stickperoxyd und sogen. oxysulfazotinsaures Salz,

¹⁾ Diese Berichte 27, 3498.

wenigstens unter gewissen Bedingungen intensiv farbig. Danach wird man zu der Annahme geführt, die sogen. Oxysulfazotinsäure stehe zum Stickstoffperoxyd in derselben Beziehung, wie die Hydroxylamindisulfonsäure zur salpetrigen Säure: ihr Kaliumsalz erscheint als NO_2 , in welchem ebenfalls ein Atom Sauerstoff durch 2 Gruppen SO_3K ersetzt ist. Am frappantesten erscheint die Analogie aber darin ausgesprochen, dass, wie das Stickperoxyd in den beiden durch ihr verschiedenes Lichtabsorptionsvermögen scharf unterschiedenen Molekeln NO_2 und N_2O_4 besteht, auch das sogen. oxysulfazotinsäure Kali in zwei ganz ähnlich verschiedenen Modificationen auftritt. Dieselben sind dadurch bereits angezeigt, dass das feste Salz orangegelb, die Lösung aber dunkel blaviolett gefärbt ist. Diese Erscheinungen, in noch höherem Grade aber die nachher mitzutheilenden Thatsachen, führen zu der Annahme:

Das sogen. oxysulfazotinsäure Salz ist stickoxyddisulfonsaures Salz und besteht wie das Stickperoxyd selbst in zwei Modificationen von verschiedenem Molekulargewicht:



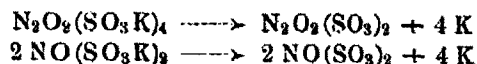
Danach wird die dunkelviolette Lösung das monomolekulare Salz enthalten, also dem Molekül NO_2 mit seinem starken Absorptionsspectrum entsprechen; das feste orangegelbe Salz erscheint als Doppelmolekül analog dem festen Peroxyd, welches bei sehr niedriger Temperatur zwar farblos ist und ausschliesslich der Formel N_2O_4 entspricht, aber bei steigender Temperatur in Folge partieller Dissociation ebenfalls gelb wird. Wie also das Molekül N_2O_4 beim Vergasen (mehr oder minder vollständig) in 2 Mol. NO_2 dissociirt, so dissociirt beim Auflösen in Wasser das farbige Molekül $\text{N}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{K})_4$ (mehr oder minder vollständig) in 2 Mol. $\text{NO}(\text{SO}_3\text{K})_2$ ¹⁾.

Der Nachweis für die Richtigkeit dieser Annahme sollte zunächst durch Untersuchung des Ionenzustandes des Salzes in wässriger Lösung geführt werden, da ein und dieselbe Menge des Salzes nach

¹⁾ Das monomolekulare stickoxyddisulfonsäure Salz erhält danach die Formel $\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{SO}_3\text{K} \end{array}$; über die des dimolekularen Salzes $\text{N}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{K})_4$ kann

natürlich ebenso wenig etwas mit Bestimmtheit ausgesagt werden, als über die »Structurformel« des Moleküls N_2O_4 . Die verschiedenen zur Lösung dieser letzteren Frage genommenen Anläufe weisen durch ihre unbefriedigenden Resultate wohl vielmehr darauf hin, dass die Frage durch die Structurchemie allein, bezw. durch das ausschliessliche Studium des Verhaltens gegenüber anderen Stoffen schwerlich gelöst werden wird.

Raschig's Formel 5 Ionen, nach unserer Ansicht aber $2 \cdot 3 = 6$ Ionen liefern müsste:



Jedoch ergaben die kryoskopischen Versuche theils wegen der geringen Differenz der Ionenzahlen (5 und 6), vor allem aber wegen der grossen Zersetzlichkeit der wässrigen Salzlösung, ganz unbefriedigende Werthe.

Dafür ist unsere Auffassung auf eine ganz andere Weise unerwartet bestätigt worden: Unter den nachher anzugebenden Bedingungen haben wir intensiv blaue Krystalle erhalten, welche als feste Lösung von stickoxyddisulfonsaurem Kalium in hydroxylamindisulfonsaurem Kalium erwiesen werden konnten. Durch diese Thatsache wird zunächst die ohnedem immerhin noch mögliche Annahme ausgeschlossen, dass die Farbenänderung des Salzes beim Uebergang in wässrige Lösung auf einer Hydratbildung beruhen könnte; die blaue Farbe dieser Krystalle zeigt vielmehr, dass das fragliche Salz auch in festem Zustande in zwei völlig verschiedenfarbigen Zuständen auftritt und kann nur so erklärt werden, dass das Doppelmolekül $\text{N}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{K})_4$ nicht nur durch zwischengelagerte Wassermolekeln, sondern auch durch zwischengelagerte Molekeln des farblosen hydroxylamindisulfonsauren Salzes zu dem farbigen Molekül $\text{NO}(\text{SO}_3\text{K})_2$ dissociirt wird, und deshalb im letzteren Falle auch im festen Zustande die Farbe der Lösung besitzt. Da auch die Oxyde und Säuren des Stickstoffs sich in einander nach unbestimmten Verhältnissen lösen, kann dieselbe Erscheinung bei den ihnen analog gebauten Salzen $\text{HO} \cdot \text{N} : (\text{SO}_3\text{K})_2$ und $\text{O} \cdot \text{N} : (\text{SO}_3\text{K})_2$ nicht Wunder nehmen. Endlich sei daran erinnert, dass Succinylobernsteinäther und Dioxyterephthalsäureäther, deren Formeln ebenfalls eine Differenz von 2 Wasserstoffatomen aufweisen, nach F. Herrmann auch Mischkrystalle zu bilden vermögen.

Zur Darstellung des stickoxyddisulfonsauren Kaliums sei der bereits bekannten Vorschrift: Oxydation des hydroxylamindisulfonsauren Kaliums mit Bleisuperoxyd bei 40° — nur hinzugefügt, dass man die wässrige Lösung vor dem Auskrystallisiren des stickoxyddisulfonsauren Salzes zweckmässig durch Einleiten von Kohlendioxyd von etwas gelöstem Blei befreit, da gegenheiligen Falles bisweilen ein bleihaltiges Salz erhalten wird. Das sehr schön krystallisirte orangegelbe oxysulfazotinsaure Kalium hielt sich, nach Raschig's Angabe¹⁾, selbst im Exsiccator nie längere Zeit und zersetzte sich

¹⁾ Ann. d. Chem. 241, 224.

bei der herrschenden Sommerwärme bisweilen sogar spontan unter schwacher Explosion.

Schon bei einigen Versuchen zur Darstellung dieses gelben Salzes wurden die erwähnten blauen Krystalle beobachtet, deren Natur uns längere Zeit räthselhaft war. Dieselben traten bei genauerer Untersuchung namentlich dann auf, wenn die Oxydation des hydroxylamindisulfonsauren Salzes theils wegen Verminderung des Bleisuperoxyds, theils wegen der Zeit des Digerirens nicht vollständig erfolgt war. Diese blauen Krystalle wurden hierauf, entsprechend ihrer Natur als Mischkrystalle von $\text{HO} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ und $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, auch durch Vermischen der Lösungen von hydroxylamindisulfonsaurem Kalium und oxysulfazotinsaurem Kalium erhalten. Sie entstehen am besten, wenn man die bei 40° gesättigten Lösungen von $3\frac{1}{2}$ —4 Theilen des ersteren Salzes und von 1 Theil des letzteren Salzes mit einander vermischt. Ein grösserer Ueberschuss des hydroxylamindisulfonsauren Salzes ergibt heller blau gefärbte Krystalle; grösserer Ueberschuss des oxysulfazotinsauren Salzes erzeugt die gelben Krystalle des unveränderten Salzes.

Die Mischkrystalle $[\text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2]$ besitzen je nach ihrem grösseren oder geringeren Gehalt an der letzteren Componente eine dunklere oder lichtere Farbe. Dieselbe variirt von Ultramarinblau bis Himmelblau. Ja, bisweilen beobachtet man an einzelnen gut ausgebildeten Individuen deutlich dunkelblaue Partien neben kaum gefärbten Stellen. Im Gegensatz zu dem unbeständigen gelben Salz halten sie sich meist wochen-, selbst monatelang unzersetzt, scheinen sich aber doch schliesslich stets zu entfärben. Nach den Ergebnissen der Analyse enthalten sie höchstens bis zu 4 pCt., meist aber nur 1—2 pCt. an stickoxyddisulfonsaurem Kalium, besitzen also die Zusammensetzung: 96 bis 99 pCt. $\text{HO} \cdot \text{N} : (\text{SO}_3\text{K})_2 + 4$ bis 1 pCt. $\text{O} \cdot \text{N} : (\text{SO}_3\text{K})_2$. Danach besitzt die feste Lösung des stickoxyddisulfonsauren Salzes in hydroxylamindisulfonsaurem Salz annähernd dieselbe Concentration, wie eine Lösung des erstgenannten Salzes in Wasser von mittlerer Temperatur.

Die directe Analyse der blauen Krystalle konnte deshalb keinen Aufschluss über ihre Natur geben, weil sich die beiden Salze nur durch Anwesenheit bezw. Abwesenheit eines Wasserstoffes unterscheiden. Indessen konnte ihre Zusammensetzung mit genügender Schärfe indirect jodometrisch bestimmt werden.

Analog wie sich höhere Stickoxyde mit Jodwasserstoff in bekannter Weise umsetzen, reagirt auch stickoxyddisulfonsaures Kalium; es wird unter Freiwerden von Jod zu hydroxylamindisulfonsaurem Kalium reducirt: $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{HJ} = \text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{J}$, während, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, hydroxylamindisulfonsaures Salz aus Jodkalium und Essigsäure kein Jod frei macht, aber

auch durch freies Jod wenigstens in der Kälte innerhalb kürzerer Zeit nicht merklich verändert wird¹⁾. Die Reaction zwischen Jodwasserstoff und stickoxyddisulfonsaurem Kali verläuft dagegen sehr rasch und zudem annähernd quantitativ, wenn man die partielle Zersetzung des Salzes in wässriger Lösung dadurch vermeidet, dass man direct das feste Salz mit einer durch einige Tropfen Essigsäure angesäuerten, ziemlich concentrirten Lösung von Jokalium unter Abkühlung übergiesst, durch Umrühren in Lösung bringt, alsdann verdünnt und rasch mit Thiosulfat bis zur Entfärbung titrirt. Hierbei ergaben verschiedene Proben des gelben Salzes, durch Umrechnung des gefundenen Jods auf stickoxyddisulfonsaures Salz in Procenten:

1. Probe: 98.9—98.7 pCt.
2. > 98.7—102.7—100.9—102.9 pCt.
3. > 98.8 pCt.,

wodurch sowohl die Anwendbarkeit der Methode, als auch die genügende Reinheit des gelben Salzes erwiesen ist. Die höchstens einige Procente betragenden Abweichungen dürften theils auf die Zersetzlichkeit des Salzes, theils aber auch darauf zurückzuführen sein, dass die Entfärbung bisweilen doch nicht ganz scharf und momentan eintrat, so dass von der Thiosulfatlösung leicht einige Tropfen zu viel hinzugefügt worden sein dürften.

Nach derselben Methode ergaben endlich die blauen Krystalle, und zwar vier Proben ebenfalls von verschiedener Darstellung, folgenden Procentgehalt an stickoxyddisulfonsaurem Salz:

1. Probe; direct nach der Darstellung 3.7—3.9 pCt.
 nach 6 Tagen 2.1—2.7—2.3 pCt.
 > 10 > 2.3 pCt.
2. Probe; direct nach der Darstellung 1.1—1.2 pCt.
 nach 2 Tagen 1.2 pCt.
 > 7 > 1.2 >
3. Probe; direct nach der Darstellung 1.5—1.4 pCt.
 nach 1 Tag 1.5 pCt.
 > 3 Tagen 1.5 >
4. Probe; direct nach der Darstellung 2.5—2.6 pCt.
 nach 3 Tagen 2.5 pCt.

¹⁾ Entsprechend meiner Bemerkung (diese Berichte 27, 3544, Fussnote) über die Beständigkeit der Stickstoffsulfonsäuren. Dass hiermit nicht gesagt sein sollte, die hydroxylaminsulfonsauren Salze seien überhaupt schwer oxydirbar, ergibt sich unter Anderm auch aus dieser Arbeit, welche ja von einem Oxydationsproduct derselben handelt. Zudem werden die hydroxylaminsulfonsauren Salze nicht als sulfonsaure Salze, sondern als Hydroxylamin-derivate oxydirt.

Wie man sieht, stimmen diese Zahlen unter einander sehr scharf und jedenfalls viel besser überein, als die analogen Analysen des reinen gelben Salzes. Durch die Verdünnung mit hydroxylamin-disulfonsaurem Kalium wird das stickoxyddisulfonsaure Kalium also in der That haltbarer und seine Analyse exacter.

In gewisser Beziehung zum «oxysulfazoxinsäuren» Kalium steht endlich noch ein Salz, welches als Zersetzungsproduct desselben durch Wasser erhalten wird, das sogen.

Trisulfooxyazosaure Kalium, $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_3 + \text{H}_2\text{O}$, dessen bereits von Claus angenommene einfache Formel $\text{O}:\text{N}:(\text{SO}_3\text{K})_3$ nach Raschig¹⁾ ebenfalls zu verdoppeln und folgendermassen zu schreiben wäre:



Jedoch kann das gegen die Claus'sche Formel von Raschig angeführte Bedenken, dass danach das Salz auch durch Oxydation des nitrosulfonsauren Kaliums $\text{N}:(\text{SO}_3\text{K})_3$ zwar entstehen sollte, aber nicht entsteht, wohl mit Rücksicht darauf fallen gelassen werden, dass sich überhaupt tertiäre Ammoniakderivate nicht zu den sogen. Aminoxyden (z. B. $\text{ON}:(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) oxydiren lassen, obgleich diese letzteren auf andere Weise darzustellen sind.

Dass auch hier das monomolekulare Salz vorliegt, konnte allerdings auch in diesem Falle nicht kryoskopisch entschieden werden. Auch entsprach die Zunahme der Leitfähigkeit des Salzes mit der Verdünnung nicht der bekannten Regel Ostwald's: sie war nicht annähernd proportional der Werthigkeit des Anions. Dennoch kann die einfache Formel wenigstens durch Analogien höchst wahrscheinlich gemacht werden.

Abgesehen davon, dass bis jetzt noch keine andere ähnliche Verbindung von dem Typus des verdoppelten Moleküls bekannt geworden ist, existirt ausser den eben erwähnten Aminoxyden eine dem sogen. trisulfooxyazosauren Kalium sehr analog gebaute organische Verbindung $\text{ON}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$, worauf bereits der Entdecker derselben, Königs²⁾, aufmerksam gemacht hat.

Wir haben nun das Mol.-Gew. dieser durch Vermittelung der sogen. Dibenzsulhydroxamsäure nach Hinsberg³⁾ gewonnenen Verbindung in Benzollösung kryoskopisch bestimmt und gefunden.

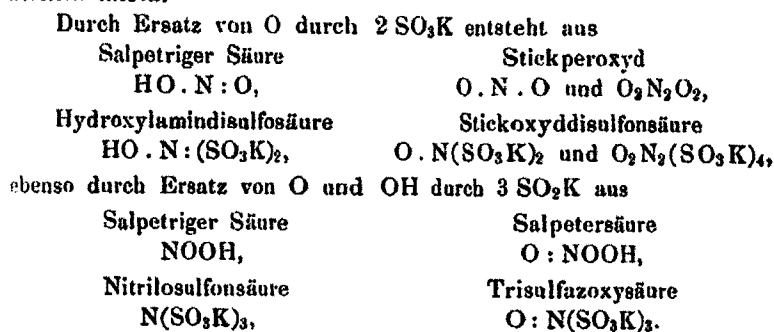
Mol.-Gew.: Ber. für $\text{ON}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Gefunden
453	397—441

¹⁾ Ann. d. Chem. 241, 225.

²⁾ Diese Berichte 11, 615.

³⁾ Diese Berichte 27, 598.

Diese Verbindung ist also, wie zu erwarten, monomolekular. Es liegt somit auch keine Veranlassung vor, von der einfachen Formel $O:N:(SO_3K)_3$ des trisulfooxyazosauren Kalis abzugehen. Berücksichtigt man endlich die sehr exacte und umfassende Arbeit von Divers und Haga¹⁾ über die Oximidisulfonate¹⁾, wonach einige andere, bisher auf selbstständige Säuren von complicirter Structur zurückgeführte Salze (vor Allem die sogen. sulfazotinsauren Salze) der Hydroxylaminsulfonsäure zugewiesen worden sind, so erscheinen jetzt sämtliche eigentliche Schwefelstickstoffsäuren von sehr einfacher Constitution; sie lassen sich, wie schon Raschig für einen Theil derselben hervorhob, nunmehr ausnahmslos von den Verbindungen H_2NOH , $[HNO]$, $HONO \cdot NO_2$ und N_2O_4 , $HONO_2$ durch Substitution von HO oder O durch 1 oder 2 Gruppen (SO_3K) ableiten. Für die hier betrachteten Verbindungen ergibt sich dies besonders deutlich durch die folgende Nebeneinanderstellung derjenigen Sulfonate, welche sich von der salpetrigen Säure, dem Stickperoxyd und der Salpetersäure ableiten lassen.



543. **A. Hantzsch: Bemerkungen über stickoxydschweflige Säure (Azoxy-Oxysulfonsäure.)**

(Eingegangen am 19. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Einige Zeit nach meiner Abhandlung über die sogen. Stickoxydschweflige Säure²⁾ sind zwei inhaltlich fast identische Arbeiten von Divers und Haga³⁾ erschienen, auf welche ich wenigstens in möglicher Kürze Bezug nehmen möchte.

Divers und Haga beginnen ihre Abhandlung mit dem Satze: »Hantzsch hat kürzlich die Ansicht ausgedrückt, dass zwei ver-

¹⁾ Chem. Soc. 1894, 1, 523 und diese Berichte 27, Ref. 567.

²⁾ Diese Berichte 27, 3264.

³⁾ Diese Berichte 28, 996 und Chem. Soc. 1895, 452.

schiedene Kaliumnitroxysulfite existiren« und glauben des weiteren die Gründe darlegen zu müssen, weshalb sie diese Ansicht nicht theilen können.

Ich habe aber diese Ansicht niemals ausgesprochen, sondern geradezu das Gegentheil derselben für wahrscheinlich erachtet.

Der Sachverhalt ist folgender: Wie bekannt, hat zuerst Pelouze das stickoxydschweflige Kali erhalten und charakterisirt. Später hat Raschig ein Salz von etwas anderen Eigenschaften beschrieben und als Isomeres des ersterwähnten angesprochen. Diese danach angeblich vorhandene Isomerie hat mich sogleich nach meinen Entwicklungen über die Isomerie der Diazoverbindungen veranlasst, diesem Gegenstande näher zu treten. Ich habe diese Isomerie aber gerade nicht aufgefunden, sondern, was auch Divers und Haga selbst citiren (S. 1000) »immer nur ein einziges Salz erhalten können«. Dieses Salz reagirte ferner gerade in dem Punkte, in welchem sich die beiden Salze von Pelouze und Raschig¹⁾ nach den Angaben des letzteren unterscheiden, wie das Raschig'sche »Isomere«, und wurde nur deshalb als »Raschig's Salz« bezeichnet. Gleichzeitig wurde aber (S. 3269) hervorgehoben, dass »einige Angaben von Pelouze mindestens erheblich modificirt werden müssen« und auf S. 3268 direct gesagt, dass ich beide Salze für identisch halten würde, wenn dem nicht die auch noch privatim ausgesprochene gegentheilige Ansicht Raschig's entgegenstände.

Danach kann von einem Gegensatze zwischen Divers und Haga's Ansichten und den meinigen überhaupt nicht die Rede sein, sondern höchstens von einem solchen zwischen Raschig und den genannten Forschern. Der von denselben zum Ausgangspunkte ihrer ganzen Abhandlung dienende oben citirte Passus ist also zum mindesten auf ein mir freilich schwer erklärliches Missverständniss zurückzuführen.

Ferner: die von Divers und Haga zur Stütze ihrer angeblich verschiedenen Auffassung ausführlich beschriebenen Versuche decken sich in allem Wesentlichen mit den meinigen; denn nur auf Grund derselben war es überhaupt möglich, ein reines stickoxydschwefligsaures Salz gegenüber den früheren Angaben scharf zu charakterisiren. Auch Divers und Haga können die von mir für wahrscheinlich erachtete Identität beider Salze nur aussprechen, indem sie die bisweilen etwas unklaren Angaben von Pelouze theils anders deuten, als sie von Raschig und mir verstanden wurden, theils auf Unreinheit seines Salzes zurückführen, theils endlich direct als irrthümlich bezeichnen: auch Divers und Haga haben mit anderen Worten nicht ein allen Angaben von Pelouze entsprechendes Salz erhalten können.

¹⁾ Ann. d. Chem. 241, 230.

Damit erledigen sich auch die meisten anderen gegen meine Arbeit ins Feld geführten Bemerkungen; nur erkläre ich mit Bezug auf einige Aeußerungen (S. 999 und S. 1001, Anm.), dass ich durch nicht vollständige Citirung der z. Th. recht umfangreichen und über zehn Jahre alten Literatur die Verdienste der geschätzten Forscher keineswegs herabmindern wollte, sondern ausdrücklich anerkenne.

Sehr bestimmt muss indess die von Divers und Haga auch gegenüber meiner Formel noch als gleichberechtigt angesehene

Structurformel $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OK} \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$ als unrichtig zurückgewiesen

werden. Nach derselben würde sich das Salz von einer gemischten Anhydrosäure mit den Componenten SO_4H_2 und HONNOH ableiten,

also der Nitrosylschwefelsäure $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{N} : \text{O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ analog gebaut sein.

Das Salz müsste danach nothwendiger Weise genau wie letztere, schon durch Wasser, jedesfalls aber durch Alkalien gespalten werden, und zwar in Sulfat und Hyponitrit; das Salz ist aber im directen Gegensatz hierzu gerade in alkalischer Lösung sehr beständig. Es müsste ferner die Reactionen der Sulfate zeigen, welche aber ebenfalls nicht, sondern erst unter gleichzeitiger Zersetzung des Salzes eintreten.

Die zur Stütze ihrer Formel von Divers und Haga gemachten Bemerkungen über Säuren und Basen im Allgemeinen (S. 1003) werden bekanntlich durch die Dissociationstheorie in ganz anderem Sinne beantwortet; diejenigen über Alkylschwefelsäuren und deren nicht directe Fällbarkeit durch Barytsalze dadurch erledigt, dass alle Alkylverbindungen eben Nicht-Elektrolyte sind¹⁾. Und wenn Divers und Haga alle diese Schwierigkeiten durch die Erklärung beseitigen wollen, dass »die Structurformeln hier wie in so vielen anderen Fällen, nicht Alles erklären können«, so muss umgekehrt nachdrücklich betont werden, dass gerade die betr. Reactionen auf Grund aller Analogien durch die Structurformel ausgedrückt werden müssen.

Wenn also ein Körper, welchem die Formel $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OK} \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$,

d. i. die einer aus Schwefelsäure und untersalpetriger Säure zusammengesetzten Anhydrosäure (bezw. ihres K-Salzes) zugeschrieben wird, weder die Reaction der Anhydrosäuren, noch die der Schwefelsäure, noch die der untersalpetrigen Säure besitzt, so kann ihm eben nicht diese Structurformel zukommen. Wohl aber gilt die obige Behauptung, dass Structurformeln nicht Alles erklären können, umgekehrt gegen-

über dem Einwurf, meine Formel $\text{KO} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K} \end{smallmatrix}$ vermöge den

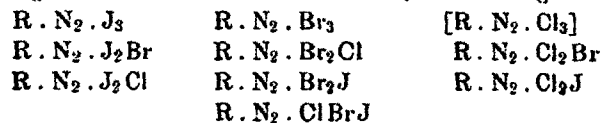
¹⁾ Vergl. hierzu meine Bemerkungen Diese Berichte 27, 3534.

spontanen Zerfall der freien Säure in Schwefelsäure und Stickoxydul nicht zu erklären. Denn über intramolekulare Reactionen geben bekanntlich Structurformeln nicht die geringste Auskunft; sie lassen es z. B. offen, warum $\text{CO}(\text{OH})_2$ sich anhydriert, $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ aber nicht. Die Aufgabe, intramolekulare Reactionen zu erklären, kommt eben nicht den Structurformeln, sondern den Stereoformeln zu, welche in den angeführten Fällen noch zu entwickeln sind. Nach wie vor wird also das Verhalten der stickoxydschweflige Säure am einfachsten durch die von mir befürwortete Formel einer Azoxy-oxysulfonsäure wiedergegeben; der von Raschig aufgestellten Formel $\text{SO}_3\text{K} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{NO} \end{smallmatrix}$ dürfte die Bedeutung einer tautomeren Nebenform zukommen. Auch hiernach gehört die stickoxydschweflige Säure zu den sogen. Isonitroaminen.

544. A. Hantzsch: Ueber die Diazoperhaloide.

(Eingegangen am 19. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Von den Diazoperhaloïden sind bisher fast ausschliesslich Tribromide vom Typus $\text{R} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}_3$ erhalten worden; ausserdem hat nur Silberstein ein vom Tribromanilin derivirendes Chloriddibromid $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{ClBr}_2$ beschrieben. Aus sogleich anzugebenden Gründen habe ich mich mit der systematischen Untersuchung dieser Körperklasse befasst und in deren Verlaufe eine ganze Reihe von Verbindungstypen erhalten. Danach können Chlor, Brom und Jod nahezu in allen möglichen Verhältnissen an der Bildung dieser Trihaloïde theilnehmen; auch ein Trijodid hat gewonnen werden können. Nur die Versuche zur Darstellung von Trichloriden blieben erfolglos. Es bestehen also von den zehn möglichen Gruppen von Diazotrihaloïden (wobei R ein beliebiges aromatisches Radical bedeutet) nicht weniger als neun:



Die Diazotrihaloïde bzw. Diazoperbromide sind bisher wohl allgemein gemäss den Structurformeln



als Verbindungen vom Hydrazintypus aufgefasst worden; theils weil sie als Additionproducte der Diazohaloïde entstehen und letztere bis vor Kurzem auf den Azotypus $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{Br}$ bezogen wurden; theils weil sie durch Ammoniak glatt in sogen. Diazobenzolimide übergehen.

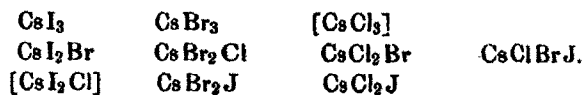
Nachdem indess von mir nachgewiesen worden ist, dass die sogen. normalen Diazoverbindungen in die zwei zwar genetisch nahe verwandten, aber structurell völlig verschiedenen Gruppen der ammonium-ähnlichen Diazoniumsalze und der azoähnlich constituirten normalen oder Syn-Diazokörper zu trennen sind, nachdem vor allem die Diazohaloide in ihrer überwiegenden Mehrzahl als Diazoniumhaloide,

$\overset{\cdot\cdot}{\text{R}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{Cl}$, existiren und reagiren, war auch die Frage nach der Constitution der Diazoperhaloide in neuer Gestalt aufzuwerfen und zu beantworten. Als Resultat dieser Untersuchung ergibt sich, dass die Diazoperhaloide, gleich den meisten Diazohaloiden, höchst wahrscheinlich auf den Diazoniumtypus zurückzuführen sind, und betrachtet werden müssen als



Für diese Auffassung spricht, zufolge der experimentell nachgewiesenen Thatsache, dass das Diazonium sich wie ein zusammengesetztes Alkalimetall und speciell wie ein quaternäres Ammonium verhält, die vollkommene Analogie der oben schematisch aufgeführten Diazotrihaloide mit den Alkalitrihaloiden; z. B. mit KJ_3 , namentlich aber mit RbBr_3 , CsBr_3 , $\text{H}_4\text{N} \cdot \text{J}_3$ und in der organischen Reihe mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{Br}_3$, $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{J}_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{JBr}_2$ u. a. m.

Diese Analogie tritt auch bei allen wesentlichen physikalischen Eigenschaften, namentlich bei Farbe und Löslichkeitsverhältnissen, zu Tage: Diazotrihaloide und Metall- (bezw. Ammonium-) Trihaloide sind ausgesprochen farbig und in den meisten Flüssigkeiten schwer und meist unter mehr oder minder vollständiger Zersetzung in Monohaloid und freies Halogen löslich. Ganz besonders deutlich erscheint diese Parallele, wenn man mit den Diazotrihaloiden die von H. L. Wells¹⁾ ebenfalls in grosser Zahl dargestellten Cäsiumtrihaloide vergleicht: von den zehu möglichen Körpern sind hier acht bekannt. Auch hier fehlt das Trichlorid, ausserdem aber noch (wohl mehr durch Zufall) das Chlorid-Dijodid. Man hat also in weitgehender Analogie mit den oben aufgeführten Diazotrihaloiden die Reihe der Cäsiumtrihaloide:



Auch zeigen letztere fast dieselben Farbennüancen wie erstere. Auch die Diazotrijodide sind blauschwarz, metallglänzend, fast undurchsichtig, die Dijodidbromide dunkel rothbraun, die Dibromidjodide etwa kirschroth, die Tribromide orange, die Chloridbromidjodide

¹⁾ Zeitschr. anorg. Chem. 1, 85.

dunkelgelb, und die übrigen Glieder etwas weniger intensiv gefärbt, so dass die Dichloridbromide hellgelb erscheinen. Natürlich hat auch ein im Benzolrest vorhandener Substituent einen Einfluss auf die Farbe der Halogenadditionsproducte.

Im Vergleich mit den Cäsiumtrihaloïden sind die Diazoniumtrihaloïde, wie zu erwarten, weniger beständig. Immerhin sind sie aber sämtlich viel weniger explosiv als die Diazonium-Monohaloïde. In Wasser sind sie kaum und meist nur unter partieller Zersetzung löslich. Namentlich die Dijodidchloride und Dijodidbromide, z. B. $C_6H_5N_2 \cdot ClJ_2$ und $C_6H_5N_2 \cdot BrJ_2$, zerfallen in Berührung mit Wasser spontan unter Abscheidung des gesammten Jods und geben eine Lösung von Diazoniumhaloïd, erinnern also auch in diesem Punkte an das Cäsiumdijodidbromid, $CaBrJ_2$. Gegen Wasser empfindlich sind auch Diazonium-Dibromidchlorid und Dichloridbromid, $C_6H_5N_2 \cdot Br_2Cl$ und $C_6H_5N_2 \cdot Cl_2Br$, viel beständiger sind Dibromidjodid und Dichloridjodid, sowie die Chloridbromidjodide.

In Alkohol sind die Diazoniumtrihaloïde viel leichter löslich und auch viel weniger zersetzlich; auch hier zeigt sich aber etwa dieselbe Scala der Beständigkeit. Aether löst kaum, bewirkt anscheinend, wie bei den Cäsiumverbindungen, langsame Zersetzung.

Wie die Parallele mit den Cäsiumverbindungen für die Diazonium-

formel $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ N \end{matrix} \cdot N \cdot X_3$ spricht, so spricht gegen die Diazoformel $R \cdot NX \cdot NX_2$

der Umstand, dass nach Versuchen von Hrn. O. W. Schultze die Diazocyanide ($R \cdot N : N \cdot CN$) auch mit weniger als der 1 Mol. entsprechenden Menge Brom kein Additionsproduct vom Diazotypus, d. i. von der Formel $RNBr \cdot NBrCN$ erzeugen, sondern unter Verdrängung des Cyans als Bromcyan das gewöhnliche Perbromid liefern. Hierbei entstand ferner, wie zu erwarten, aus beiden stereoisomeren *p*-Chlorbenzoldiazocyaniden, $ClC_6H_4 \cdot N : N \cdot CN$, ein und dasselbe *p*-Chlorbenzoldiazoniumtribromid, $ClC_6H_4N_2 \cdot Br_3$.

Man löst die Diazocyanide in Aether, und kühlt beim Zusatz des Broms in einer Kältemischung. Die ausgefallenen Krystalle werden am besten durch Fällen der Eisessiglösung mit Aether rein vom Schmelzpunkt 106° erhalten. Sie entstehen auch einfacher aus Chlordiazoniumchlorid und Brom in wässriger Lösung, und zeigen alle Eigenschaften der gewöhnlichen Perbromide.

Analyse: Ber. für $ClC_6H_4N_2Br_3$.

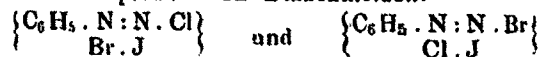
Procente: N 7.38, (Cl + Br) 72.6.

Gef. » » 7.54, » 73.3.

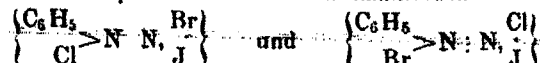
Von besonderem Interesse war auch die Frage nach einer eventuell vorhandenen Isomerie bei den Diazoperhaloïden, die allerdings nicht sterischer, sondern structureller Art sein müsste. Gerade diese Frage

hat auch den Anstoss zu der vorliegenden Untersuchung gegeben. Namentlich bei Annahme der bisher für die Perbromide gebräuchlichen Formel $R \cdot NBr \cdot NBr_2$ hätte man je nach der verschiedenen Reihenfolge, in der die Halogene Chlor, Brom und Jod eingeführt werden, auch verschiedene structurisomere Perhaloide erhalten sollen. So hätte z. B. das Product aus Diazochlorid und Bromjod nicht identisch sein sollen mit dem Product aus Diazobromid und Chlorjod, gleichviel ob man den ursprünglichen Monohaloiden $C_6H_5 \cdot N_2X$ die Diazoniumformel oder die Diazofomel zu Grunde legt:

a) als Additionsproduct von Diazohaloiden:



b) als Additionsproduct von Diazoniumhaloiden:



Thatsache ist aber: Structurisomere Diazoperhaloide sind nicht beobachtet worden; die Versuchsbedingungen sind zudem so mannigfach variirt worden, dass die Existenz dieser Isomerie mindestens höchst unwahrscheinlich ist.

Dieses Ergebniss könnte zwar bei dem bekannten leichten gegenseitigen Austausch der Halogene in keinem Falle gerade Wunder nehmen, erscheint aber doch unter der Annahme der Diazoniumformel R

$N(X_3)$ viel natürlicher, besonders wenn man sich über die Constitution der Trihaloide $R \cdot X_3$ die folgenden, wohl kaum zu bezweifelnden Vorstellungen macht:

Was für das Kaliumtrijodid bereits nachgewiesen ist, dürfte nach F. W. Schmidt¹⁾ auch für die Alkalitrihaloide im Allgemeinen, also nach den obigen Darlegungen auch für die Diazoniumtrihaloide gelten: Alle Verbindungen von diesem Typus werden als Derivate bezw. Salze von Trihalogenwasserstoffsäuren HX_3 aufzufassen sein und in diesem Sinne der Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 entsprechen.

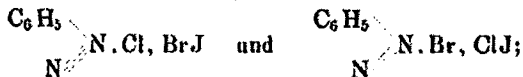
Nun ist die Verbindung N_3H lediglich unter der unbewiesenen Annahme, dass die Valenzeinheiten gesonderte Einzelkräfte seien, als Azimid $H-N < \begin{array}{c} N \\ \vdots \\ N \end{array}$ bezeichnet und formulirt worden, wonach das sogen. Imidwasserstoff- oder Metallatom an ein bestimmtes der drei Stickstoffatome gebunden wäre. Berücksichtigt man aber, dass der sogen. Imidwasserstoff des Pyrazols nach Knorr²⁾ zufolge des Verhaltens dieser Verbindung nicht an eines der beiden Stickstoffatome fixirt ist, und dass derselbe Imidwasserstoff des Tetrazols nach Thiele³⁾ ebensowenig an eines

¹⁾ Zeitschr. anorg. Chem. 9, 432.

²⁾ Ann. d. Chem. 279, 188.

³⁾ Ann. d. Chem. 287, 248.

der vier Stickstoffatome des Tetrazols gebunden scheint, so wird man auch entgegen der üblichen Structurformel der Verbindung N_3H die Annahme vorziehen, dass auch der Complex N_3 nicht eines seiner drei Stickstoffatome in specieller Bindung mit Wasserstoff enthalte, sondern als geschlossenes Ganzes mit dem H-Atom verbunden ist, wie ja auch die Stickstoffwasserstoffsäure in diesem Sinne dissociirt. Danach werden aber auch die Trihaloide $X_3.R$ zu analogen Verbindungen, in denen das metallähnliche Radical R nicht an ein bestimmtes Halogen, sondern an die gesammte Gruppe »Trihalogen« gebunden ist¹⁾. Hiernach können also z. B. Diazoniumchlorid-Bromjod und Diazoniumbromid-Chlorjod nicht verschieden bleiben als



sie müssen als $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)(\text{Cl, Br, J})$ identisch werden, womit also zugleich das Fehlen von Isomerie bei all' diesen Trihaloïden erklärlich wird.

All' dem gegenüber durfte der Umstand, dass sich die Bildung von Diazoimid aus Diazoperbromid mit der alten Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{NBr} \cdot \text{NBr}_2$ besser formuliren lässt, wohl kaum die ihm früher nicht mit Unrecht zugeschriebene Bedeutung als Stütze dieser Formel besitzen. Verlaufen doch, wie ich zeigen konnte²⁾, gerade scheinbar einfache Umsetzungen bei Diazokörpern häufig keineswegs in einfachster Weise. Bedenkt man zudem, dass die Diazoniumgruppe durch alkalische Flüssigkeiten in die Diazogruppe verwandelt wird, indem der sogen. zweite Stickstoff in Reaction tritt, so kann man auch die Umwandlung von Diazoniumperbromid durch Ammoniak in Diazoimid leichter verstehen.

Diazoniumtrijodide darzustellen, scheidet in den meisten Fällen an der grossen Zersetzlichkeit der einfachen Diazojodide (die deshalb vielleicht wirklich Syndiazojodide sind). Dagegen ist durch seine relativ grosse Beständigkeit bemerkenswerth das Diazomesitylenjodid. Dieses erst später zu beschreibende Salz giebt in alkoholischer Lösung beim Versetzen mit Jodtinctur

Mesityldiazoniumtrijodid, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{I}_3$.

Dasselbe krystallisirt beim Stehen im Kältegemisch in Form dunkelbrauner Nadeln mit bläulichem Flächenschimmer, und zersetzt sich bei etwa 70°.

Ber. Procente: Jod 72.16.
Gef. » » 71.73.

¹⁾ So dürften auch die Pentahaloide, z. B. CsJ_5 oder $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{JCl}_4$ den noch zu entdeckenden Salzen der Pentastickstoffwasserstoffsäure HN_5 analog sein.

²⁾ Diese Berichte 28, 1734 u. a. O.

Benzoldiazonium-Chloridjodid, $C_6H_5N_2 \cdot ClJ_2$,
entsteht analog aus reinem Diazoniumchlorid und der berechneten
Menge alkoholischer Jodlösung. Dunkelviolette, glänzende Nadeln,
die bei 67° ohne starke Gasentwicklung schmelzen; im Exsiccator
recht beständig, am Licht oberflächlich langsam matt werdend; wird
von Wasser augenblicklich und quantitativ in seine Componenten zer-
setzt, sodass bei der Analyse das ausgeschiedene Jod in Schwefel-
kohlenstoff aufgenommen und titirt werden konnte. Auch in alko-
holischer Lösung ist es grösstentheils dissociirt, sodass durch Aether
Diazoniumchlorid gefällt wird.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2ClJ_2$.

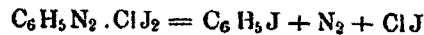
Procente: N 7.09, Cl 8.98, J 64.30.

Gef. » » 6.84, » 8.99, » 64.25.

Lässt man dagegen die alkoholische Lösung einige Zeit stehen,
so erleidet sie eine eigenthümliche Zersetzung: durch Zusatz von
Aether fällt alsdann eine in gelben Nadeln krystallisirende, viel be-
ständigere Substanz; dieselbe hat sich durch die Untersuchung von
Hrn. H. Günter erwiesen als

Benzoldiazonium-Dichloridjodid, $C_6H_5N_2 \cdot Cl_2J$

und ist, wie auch durch die analoge Zersetzung der *p*-Bromdiazonium-
verbindung erwiesen wurde, dadurch entstanden, dass ein Theil des
Chloridjodids nach der Gleichung



zerfällt, und dass das entstandene Chlorjod Veranlassung zur Bildung
des Dichloridjodids gegeben hat.

Dasselbe Dichloridjodid entsteht natürlich glatt durch Einwirkung
von Einfach-Chlorjod auf Diazoniumchlorid. Es ist weit beständiger
als das Chloridjodid, lässt sich aus Alkohol in Form von Blättchen
umkrystallisiren und schmilzt bei $86-87^\circ$ unter Zersetzung, ist unlös-
lich in Aether und Chloroform, leicht löslich aber in Essigäther.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2Cl_2J$.

Procente: C 23.76, H 1.65, Cl 23.43, J 41.91.

Gef. » » 23.94, » 2.05, » 23.59, » 42.33.

Benzoldiazonium-Bromidjodid, $C_6H_5N_2 \cdot BrJ_2$, fällt beim
Vermischen abgekühlter alkoholischer Lösungen der Componenten in-
prächtig glänzenden braunrothen Nadeln aus, und zeigt im übrigen
das Verhalten des Chloridjodids. Die Titration des durch Wasser
abgespaltenen Jods ergab:

Analyse: Ber. Procente: 57.8.

Gef. » » 57.7.

Benzoldiazonium-Dibromidjodid, $C_6H_5N_2 \cdot Br_2J$, entsteht
nicht nur durch Zersetzung des Bromidjodids in alkoholischer Lösung,
und aus Diazoniumbromid und Bromjod, sondern auch aus Diazonium-

tribromid (Diazobenzolperbromid) und Jod. Die letzteren beiden Substanzen verflüssigen sich beim Zusammenmischen im trocknen Zustande. Durch Zusatz von Aether wird das Dibromidjodid in braunen Krystallen gefällt, welche sich bei 77° zersetzen.

Benzoldiazonium-Chloriddibromid, $C_6H_5N_2.ClBr_2$. Während Diazoniumchlorid in wässriger Lösung durch Brom bekanntlich als Perbromid gefällt wird, bleibt das Chlor am Diazonium haften, wenn man die Dissociation des Salzes durch Ausschluss von Wasser vermeidet: lässt man auf eine Suspension des trocknen Salzes in Chloroform Brom einwirken, so verwandelt sich das Salz in ein schweres Oel, welches durch Uebergiessen mit Aether rasch erstarrt. Das Chloriddibromid bildet ein rothgelbes krystallinisches Pulver vom Schmp. 61°. Es ist viel unbeständiger, als das Perbromid, und zersetzt sich ziemlich rasch schon im Exsiccator; durch Wasser wird es sofort verflüssigt und alsdann rasch zerstört.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2.ClBr_2$.

Procente: Cl 11.80, Br 53.24.

Gef. » » 11.77, » 53.88.

Beim Eintragen in Jodkaliumlösung wird die berechnete Menge Jod (84.52 pCt.) in Freiheit gesetzt. (Gef. 84.54 pCt.).

Benzoldiazonium-Bromiddichlorid, $C_6H_5N_2.BrCl_2$, entsteht bei der Behandlung des Perbromids in chloroformischer Suspension mit trockenem Chlor; unter starker Braunfärbung des Chloroforms wird das durch Waschen mit Aether krystallinisch werdende Bromiddichlorid anfangs ölig abgeschieden.

Es kann aus Alkohol umkrystallisirt werden und bildet alsdann lange hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 63°, verflüssigt sich aber sofort durch Wasser unter Verbreitung eines starken Chlorgeruchs und zerfließt auch an feuchter Luft.

Die Bestimmung des Gesamthalogens ergab

Analyse: Ber. für (Cl + Br).

Procente: 59.0.

Gef. » » 58.5.

Wie erwähnt, konnte ein Trichlorid nicht erhalten werden, Diazoniumchlorid wird durch Chlor unter keiner Bedingung angegriffen.

Benzoldiazonium-Chloridbromidjodid, $C_6H_5N_2.ClBrJ$, sowohl aus $C_6H_5N_2.Cl$ und BrJ , als auch aus $C_6H_5N_2.Br$ und ClJ sehr leicht entstehend, bildet goldgelbe Nadeln vom Schmp. 80—81° und liess nicht die mindeste Verschiedenheit je nach Art der Darstellung erkennen.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2.ClBrJ$.

Gesamthalogen Procente: 69.77.

Gef. » » 70.34.

Auch *p*-Brom- und *p*-Nitrodiazoniumtribaloide wurden zum Theil dargestellt. Wohl in Folge des weniger positiven Charakters dieser Radicale sind die Trihaloide, besonders in der Nitroreihe, zersetzlicher, was namentlich bei den Dijodiden hervortritt.

Bromdiazonium-Bromidjodid, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{BrJ}_2$, lässt sich nur bei etwa -15° erhalten; braunrothe Blättchen, etwa bei 79° schmelzend.

Analyse: Ber. für $(\text{Br} + \text{J})$.

Procente: 79.9.

Gef. " 80.5.

Schon beim Stehen an der Luft verfärben sich die Blättchen allmählich und liefern unter Abgabe von Halogen, ganz ähnlich wie das nicht im Kern bromirte Product *p*-Bromjodbenzol.

Bromdiazonium-Dibromidjodid, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{Br}_2\text{J}$. Dasselbe entsteht, wie das nicht im Kern bromirte Salz, auch aus dem Bromidjodid durch Erwärmen mit Eisessig oder Alkohol, und krystallisirt beim Erkalten aus. Die Mutterlange enthält *p*-Bromjodbenzol. Es erwies sich mit dem aus Bromdiazoniumbromid und Bromjod glatt erhaltenen Additionsproduct als völlig identisch.

Braungelbe Nadeln, bei $106-107^\circ$ unter Zersetzung schmelzend. Auch durch directe Einwirkung von Jod auf *p*-Bromdiazoniumbromid ohne Kühlung entsteht das Dibromidjodid neben Bromjodbenzol.

Bromdiazonium-Chloridbromidjodid, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{ClBrJ}$, sowohl aus dem Chlorid durch Bromjod, als auch aus dem Bromid durch Chlorjodid in alkoholischer Lösung, aber auch bei Ausschluss von Alkohol identisch erhalten, bildet prächtig goldgelb gefärbte Nadeln vom Schmp. $111-112^\circ$ und von relativ grosser Beständigkeit.

Die *p*-Nitrobenzoldiazoniumtrihaloide sind von Hrn. Günter untersucht worden; sie zeichnen sich durch noch grössere Unbeständigkeit aus. Das Chloridjodid konnte selbst bei stärkster Abkühlung nicht erhalten werden; stets entstand unter deutlicher Stickstoffentwicklung *p*-Nitrojodbenzol vom Schmp. 171° und

Nitrobenzoldiazonium-Dichloridjodid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}_2\text{J}$, welches vom beigemengten Nitrojodbenzol durch Ausschütteln mit Aether befreit wird und bei 106° unter Zersetzung schmilzt:

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

Procente: Cl 20.00, J 36.20.

Gef. " " 19.41. " 35.61.

Nitrobenzoldiazonium-Chloridbromidjodid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{ClBrJ}$, wird, wie die übrigen Chloridbromidjodide, sowohl als Nitrodiazoniumchlorid-Bromjod als auch als Nitrodiazoniumbromid-Chlorjod von denselben Eigenschaften erhalten. Gelbe Krystalle vom Schmp. 93° ; beim Zersetzen durch Alkohol *p*-Nitrobrombenzol vom Schmp. 124° liefernd.

Analyse: Ber. für $C_6H_4N_3O_2ClBrJ$.

Procente: Cl 9.04, Br 20.05, J 32.34.

Gef. » » 8.89, » 20.34, » 31.81.

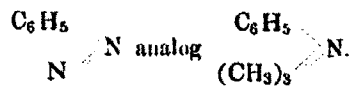
Versuche zur glatten Herausnahme bestimmter Halogene aus den Trihaloïden namentlich bei Ausschluss dissociirend wirkender Lösungsmittel wurden zwar angestellt, um zu sehen, ob die Diazoniumgruppe an ein bestimmtes der drei Halogene gebunden sei, hatten aber keinen Erfolg. Quecksilber erwies sich als ungeeignet, da die gebildeten Quecksilberhaloïde die weitere Untersuchung störten; Ammoniak wirkte in Chloroform-Suspension gar nicht ein; Schwefelwasserstoff führte zu schwefelhaltigen Substanzen. Bei dieser Gelegenheit werde nur noch erwähnt, dass Diazoniumperbromid sich in Aceton löst, aber rasch unter merklicher Erhitzung in Monobromaceton und auskrystallisirendes Diazoniumbromid umsetzt; ebenso, dass das Perbromid über Schwefelsäure langsam unter Entwicklung von Bromwasserstoff etwas Diphenyl bzw. Bromdiphenyl liefert.

Auch Versuche zur Darstellung von Diazoniumpentahaloïden $(RN_2)X_5$, analog den Cäsiumpentahaloïden CsX_5 wurden angestellt. Indessen konnten wohl definirte Verbindungen nach festen Verhältnissen nicht erhalten werden. Trotzdem scheint die Existenz halogenericher Additionsproducte dadurch angedeutet zu sein, dass sich nicht nur, wie bereits oben erwähnt, Diazoniumtribromid und Jod verflüssigen, sondern dass sich auch alle übrigen Trihaloïde mit Brom, Jod, Bromjod, Chlorjod, ja auch mit Dreifach-Chlorjod zu dunklen Oelen vereinigen. Diese Producte werden durch Chloroform und Schwefelkohlenstoff kaum gelöst oder angegriffen, freilich auch nicht in fester Form erhalten. Aether zersetzt sie, lässt aber unlösliche Trihaloïde zurück; so entsteht aus Diazoniumtribromid und Jod, wie erwähnt, das Dibromidjodid; ähnlich auch aus Diazoniumchlorid-Dreifachchlorjod das Dichloridjodid, und aus Nitrodiazoniumchloridbromidjodid und Einfachchlorjod schon durch mehrfaches Ausschütteln mit Chloroform das Nitrodiazonium-Dichlorjodid.

Die Halogene tauschen sich also im »Trihalogen«-Complex sehr leicht gegenseitig aus, treten aber auch in noch so grossem Ueberschuss angewandt nie in den Benzolkern des Benzoldiazoniums ein.

Danach verhalten sich Phenyl Diazoniumsalze und Anilinsalze, d. i. Phenylammoniumsalze in diesem Punkte sehr verschieden. Denn Anilin und ebenso Mono- und Dimethylanilin werden bekanntlich auch in saurer Lösung rasch bromirt. Dagegen entfärben die quaternären Trimethylphenylammoniumsalze ebenso wie die Diazoniumsalze Bromwasser nicht und werden durch überschüssiges Brom ebenfalls als Perbromide gefällt — wonach sich das Ion der Diazosalze

($C_6H_5N_2$) wiederum als das einer quaternären Ammoniumbase, als Benzol- oder Phenyldiazonium erweist:



Vielleicht dass auch aus den eigentlichen Anilinbasen zuerst Perbromide entstehen, dass diese aber in Bromwasserstoff und am Stickstoff bromirte Basen (z. B. C_6H_5NHBr) zerfallen, und dass endlich erst diese in der Seitenkette substituirten Products das Halogen in den Benzolkern wandern lassen. Danach würde sich ebenso die grosse Empfindlichkeit des Benzolrestes in den primären Basen, als die grosse Indifferenz desselben Restes in den quaternären Basen und in den Diazoniumsalzen befriedigend erklären.

Bei Ausführung dieser Arbeit hatte ich mich zunächst der Unterstützung des Hrn. Dr. C. Philipp, sodann der des Hrn. Dr. H. Ley zu erfreuen. Ich statte beiden HHrn. hierdurch meinen besten Dank ab.

1. The first part of the document is a list of names and titles, including "The Hon. Mr. Justice G. D. C. O'Connell, Chief Justice of the Supreme Court of the State of New South Wales, Australia."

Sitzung vom 11. November 1895.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Schmies, Dr. G., Zürich;
Marwedel, Dr. J., Frankenthal;
Grell, Dr. Friedrich, Freiburg i. Schl.;
Gmelin, Dr. Karl, Tübingen;
Werwach, Hubert,
Schmietz, Wilhelm, }
Lux, Michael, } Strassburg i. E.;
Kunlin, Julius, }
Batt, Ludwig,
Bigot, Dr., Billwärdler;
Bannin, John J., North Andover;
Dohrn, Max, }
Jablonski, Ludwig, } Berlin;
Rose, Eduard, Heidelberg;
Schmidt, Dr. Ludwig, Griesheim a. M.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Louric, G., Fabrikbesitzer, Pinsk, Russland, Gouv. Minsk
(durch G. v. Knorre und F. Krüger);
Campenhausen, Freiherr G. von, Heidelberg, Plöck 57
(durch L. Gattermann und K. Auwers);
Framm, Dr. Friedrich, Assistent am Institut für Pharmakologie in Rostock (durch O. Nasse und A. Töhl);
Baumann, Assistent am mineralog. Institut } Breslau (durch
Klingenstein, Dr., Assistent am } A. Ladenburg und
chem. Institut } J. Abel);
Hofmann, Wilhelm, } Jena, Universitätslaboratorium
Schimpff, Wilhelm, } (durch K. Erbstein und
Giesse, Max, } P. Duden);

Wenge, Walter, Chemiker am agric.-chem. Institut in
Leipzig, an der ersten Bürgerschule 4 (durch R. Schmidt
u. E. Haussmann);

Buss, August, Hädgestr. 6,	/ Rostock (durch A. Michaelis und A. Töhl);
Steinkopf, Otto, Grubenstr. 15,	
Kunkel, Franz, Hädgestr. 1,	
Schall, Adolf, am Theodor-Platz 2,	
Passon, Franz, Burgwall 14,	
Strebel, Otto, Friedrichstr. 17,	

Für die Bibliothek sind eingegangen:

762. Tiemann-Gärtner's Handbuch der Untersuchung und Beurtheilung der Wässer. Bearbeitet von G. Walter und A. Gärtner. 4. Aufl. Braunschweig 1895.
763. Hirtich, Gustavus. The principles of chemistry and molecular mechanics. Davenport, Iowa, U. S. 1895. (Von Hrn. Dr. F. Flügel.)
764. Smolka, Al. Lehrbuch der anorganischen Chemie für gewerbliche Lehranstalten. Leipzig und Wien 1895.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
W. Will.

Mittheilungen.

545. P. Walden: Weiteres über optisch active Halogenverbindungen.

(Eingegangen am 1. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

I. Unlängst hatte ich in diesen Berichten¹⁾ eine kurze Mittheilung veröffentlicht, in welcher mehrere neue optisch active Chlor- und Bromverbindungen beschrieben wurden; in einer gedrängten Einleitung versuchte ich die Beweggründe für die Ausführung dieser Versuche klarzulegen; der Schwerpunkt meiner Studie sollte in dem Nachweis liegen, dass gewisse, bisher als Ausnahmen von der Allgemeingiltigkeit der van't Hoff-Lebel'schen Theorie betrachtete Fälle nur scheinbare sind, bezw. dass es allgemein gelingt, die Hydroxylgruppe an optisch activen asymmetrischen Kohlenstoff durch Halogene zu ersetzen, ohne dass die Activität dadurch verloren geht. — Zu dieser Mittheilung hat sich Le Bel genöthigt gesehen, einen Zusatz zu veröffentlichen²⁾,

¹⁾ Diese Berichte 28, 1287.

²⁾ Diese Berichte 28, 1923.

welchem ich einige Bemerkungen entgegenstellen möchte. Hr. Le Bel will in meiner Studie den Hinweis auf eine experimentelle Arbeit von ihm¹⁾ vermisst haben, in welcher »die Frage über active Halogenderivate schon behandelt und selbst theilweise dieselben Stoffe bearbeitet worden sind.« — Es bedarf meinerseits wohl keines ausführlichen Beweises, dass active Halogenverbindungen auch schon vor der Arbeit Le Bel's bekannt waren, sei es, dass dieselben durch Ersatz der Hydroxylgruppe z. B. in gewissen Alkoholen, oder durch Spaltung racemischer Halogensäuren (Erlenmeyer, Liebermann, L. Meyer jr. u. a.) gewonnen worden waren; die Arbeit Le Bel's bot somit kein Novum dar. Alle diese theoretisch wichtigen Fälle in meiner kurzen Studie anzuführen, verbot mir einmal schon die Raumfrage, dann aber der Umstand, dass sie mit dem von mir erstrebten Nachweis, betreffend alle Ausnahmen, garnicht in directer Beziehung standen. Was nun die von Le Bel und mir gemeinsam behandelten Stoffe betrifft, so sind diese: die Fleischmilchsäure und Weinsäure; von der ersteren Säure hat Le Bel aber gar nicht ein halogenhaltiges Derivat erhalten, — und in meiner Arbeit anzuführen, dass Le Bel den Milchsäuremethylester dargestellt hat, hielt ich wirklich für überflüssig, umso mehr, als ja von ihm selbst auch alle früheren Arbeiten über die Fleischmilchsäure und deren Aethylester (Klimenko) ignoriert werden. Was die Weinsäure anlangt, so erlaube ich mir Le Bel an eine Arbeit von mir zu erinnern, die bereits im Jahre 1893²⁾ veröffentlicht wurde; in derselben habe ich die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Weinsäure und Aepfelsäure beschrieben, — am Schluss theilte ich mit, dass ich die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid und -bromid auch auf die Ester beider Säuren untersucht habe und demnächst Näheres darüber mittheilen werde. Ein halbes Jahr später erscheint jene Untersuchung von Le Bel (loc. cit.), in welcher ebenfalls active Halogenderivate und zum Theil der Weinsäureester abgehandelt werden, — vergeblich sucht man aber daselbst einen Hinweis auf meine frühere Mittheilung. Mir scheint daher, dass eher ich, keinesfalls aber Le Bel (loc. cit.) den Vorwurf erheben darf: »gerade deswegen und auch ohnedies sollten die früher gemachten Beobachtungen angegeben werden«; meinerseits bitte ich, mir das in Angriff genommene Arbeitsgebiet zu überlassen.

II. In meiner letzten Arbeit verblieb als einziger noch nicht widerlegter Ausnahmefall die active Isopropylphenylglycol-säure, für welche Fileti, selbst bei 20—45°, eine vollständige Racemisirung in die inactive Isopropylphenylchloroessigsäure nachgewiesen hatte. Durch die besondere Liebenswürdigkeit von Prof. Fileti bin ich nun in den Stand gesetzt worden, aus den mir gütigst

¹⁾ Bullet. de la soc. chim. 9, 674. ²⁾ Diese Berichte 26, 210.

überlassenen kleinen Proben der Alkaloïdsalze der *d*- und *l*-Isopropylphenylglycolsäure diese zu isoliren und mit Phosphorpentachlorid zu verarbeiten. Je 3 g beider Säuren wurden mit je 7 g Phosphorpentachlorid in analoger Weise, wie bei der Mandelsäure (loc. cit.) beschrieben ist, behandelt; das resultirende Isopropylphenylchloroessigsäurechlorid wurde bei ca. 50 mm Druck bei ca. 165° abdestillirt und mit kaltem Wasser digerirt, — bald erstarrte das Oel zu weissen Krystallen, die durch Aufstreichen auf eine Thonplatte und nachheriges Krystallisiren aus Ligroinäther gereinigt wurden.

Die aus der *d*-Phenylisopropylglycolsäure erhaltene Chlorverbindung erwies sich in Acetonlösung ($c = 6.66$) und in Schwefelkohlenstoff als inactiv und identisch mit der Fioleti'schen Isopropylphenylchloroessigsäure vom Schmp. 82°. Als dagegen beim Arbeiten mit dem *l*-Antipoden grössere Vorsichtsmaassregeln (geringere Erhitzungsdauer und niedrigere Temperatur bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid) beobachtet wurden, resultirte eine rechtsdrehende Isopropylphenylchloroessigsäure, deren Schmelzpunkt bei 75—76° (also niedriger als für die racemische Säure) gefunden wurde. In Benzollösung, $c = 3.0$, betrug die spec. Drehung $[\alpha]_D = +23.3^\circ$.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die activen Isopropylphenylglycolsäuren bei dem Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor thatsächlich sich sehr leicht racemisiren, leichter z. B. als die Phenylglycolsäure, dass es aber trotzdem gelingt, diese Substitution unter Bewahrung der optischen Activität durchzuführen; wenn auch der obige geringe Werth für die spec. Drehung darauf hinweist, dass dem gewonnenen Halogenderivat racemische Säure beigemengt ist, so beweist doch der Umstand, dass überhaupt eine active Halogensäure erhalten worden ist, wiederum die Richtigkeit und Allgemeingiltigkeit der Grundannahme von van't Hoff. Damit sind nun alle bisher beobachteten Ausnahmen und Einschränkungen als nicht existirend, nur als scheinbare, von den Versuchsbedingungen abhängige, beseitigt worden.

III. Bei der Wiedergabe (l. c.) der Versuchsergebnisse in Betreff der Substitution von Brom an Stelle der Hydroxylgruppe in der freien, activen Aepfelsäure hatte ich des negativen Resultats gedacht, indem statt der gesuchten activen nur die inactive Brombernsteinsäure isolirt werden konnte. Da es mich nun interessirte, nicht allein die activen Brombernsteinsäureester ¹⁾, sondern auch die freie Säure zu fassen, so habe ich statt der Aepfelsäure einen anderen, ihr nahestehenden Körper, nämlich das Asparagin, in das active Bromderivat überzuführen versucht. Der Versuch ist gelungen, jedoch mit einem anderen als dem erwarteten Resultat.

¹⁾ Vergl. auch Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 245.

Nach den klassischen Versuchen von Piria ¹⁾ liefert Asparagin und Asparaginsäure bei der Einwirkung von salpetriger Säure die gewöhnliche Aepfelsäure; die Wiederholung dieser Versuche durch Pasteur ²⁾ ergab genau das gleiche Resultat; schliesslich bestätigt auch Piutti ³⁾ in Anlass der Entdeckung der optischen Antipoden der gewöhnlichen Asparaginsäure (bezw. des Asparagins) diese Thatsache. Da ich nun für diese gewöhnliche Aepfelsäure nachgewiesen hatte ⁴⁾, dass sie bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid rechtsdrehende Chlorbersteinsäure und deren Ester, bei der Einwirkung von Phosphorbromid rechtsdrehende Ester der Brombersteinsäure liefert, so durfte ich bestimmt erwarten, dass auch das Asparagin, welches diese gewöhnliche Aepfelsäure liefert, ebenfalls nur rechtsdrehende Brombersteinsäure geben würde. Statt dessen erhielt ich eine linksdrehende Brombersteinsäure. Während ich noch mit der Aufklärung dieser unerwarteten Erscheinung beschäftigt war, erschien eine Mittheilung von Tilden und Marshall ⁵⁾, welche bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Asparagin und Asparaginsäure ebenfalls eine linksdrehende Chlorbersteinsäure, den optischen Antipoden zu meiner Rechts-Säure, gewonnen haben. Der Widerspruch, welcher in diesen beiden Thatsachen liegt, hat mich veranlasst, meine Versuche mannigfach zu verändern, wiederholt die Rückverwandlung des Asparagins in Aepfelsäure durchzuführen und auch die dabei isolirte Aepfelsäure mit Phosphorpentachlorid zu behandeln.

Der Ersatz der Amidgruppen durch Brom bezw. Hydroxyl wurde folgendermaassen bewerkstelligt:

Pulverisirtes Asparagin wurde in wenig Schwefelsäure gelöst, dazu eine bestimmte Menge Bromkalium gegeben und alsdann freies Brom hinzugegeben, beim Schütteln löst sich sehr bald alles Brom in der Flüssigkeit auf; nunmehr wurde längere Zeit ein Strom von Stickoxyd (aus Kupferspähen und verdünnter Salpetersäure erzeugt) hindurchgeleitet: sofort tritt reichliche Stickstoffausscheidung auf und die Substitution beginnt. Um ein Beispiel über die gewählten Mengenverhältnisse zu geben, führe ich von den sehr zahlreichen Versuchen die folgenden an: 45 g Asparagin werden gelöst in 60 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 4), dazu werden 40 g Bromkalium, in 50 ccm Wasser gelöst, und 40 g Brom hinzugegossen; ohne äussere Kühlung wird nun etwa 2 Stunden Stickoxyd hineingeleitet, bald tritt Schäumen und nach einiger Zeit eine reich-

¹⁾ Ann. d. Chem. 68, 349.

²⁾ Ann. d. Chem. 82, 330; Ann. chim. et phys. (3) 34, 46.

³⁾ Diese Berichte 19, 1693.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 214; 28, 1289; Zeitschr. phys. Chem. 17, 253.

⁵⁾ Journ. Chem. Soc. 1895, 494.

liche Ausscheidung von Krystallen ein. Diese Krystalle wurden abgesehen und wogen 39 g; sind schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, in absolutem Alkohol und Essigsäureäthylester, beim Krystallisiren aus heissem Wasser erhält man sie in grossen, wohl ausgebildeten Formen.

Analyse: Ber. für $C_4H_5BrO_3N$.

Procente: C 24.49, H 3.06, Br 40.82, N 7.14.

Gef. » » 24.34, » 3.23, » 41.07, » 6.75.

Demnach stellen sie das Brombernsteinsäuremonoamid, $HOOC \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, dar; der Schmelzpunkt liegt bei 146° , wobei der Körper zu einer trüben Masse zusammensintert. Die Verbindung ist linksdrehend:

in absol. Alkohol $c = 6.66$, $[\alpha]_D = -67.12^\circ$,

in 20proc. wässr. Schwefelsäure $c = 3.0$, $[\alpha]_D = -44.3^\circ$,

in Essigester $c = 6.66$, $[\alpha]_D = -67.57^\circ$.

In wässriger Lösung giebt die Verbindung mit Silbernitrat nur beim Kochen eine Halogenreaction; sie ist leicht und unzersetzt löslich in alkalischem, schwer in säurehaltigem Wasser.

Die Einführung des Broms an Stelle der Amidogruppe lässt sich ebenso leicht ermöglichen und die Endproducte sind dieselben, wenn man — statt wie oben mit Bromkalium und Schwefelsäure — mit wässriger Bromwasserstoffsäure (als Lösungsmittel für das Asparagin und Brom) arbeitet.

Wird nun das *l*-Brombernsteinsäureamid seinerseits in Säuren (Schwefelsäure, Bromwasserstoff) oder in Kalilauge gelöst und unter Zusatz von etwas Brom mit Stickoxyd weiter behandelt, so lässt sich der Ersatz der zweiten Amidogruppe durch Hydroxyl durchführen: Beim Extrahiren der Flüssigkeit mit absolutem Aether erhält man nahezu die dem angewandten Amid gleiche Gewichtsmenge von Krystallen der Brombernsteinsäure. Indessen enthält die letztere, neben der activen Säure, wechselnde Mengen der racemisirten Brombernsteinsäure; man trennt sie mit Leichtigkeit durch Umkrystallisiren aus Wasser, da die active Brombernsteinsäure als die schwerer lösliche sich zuerst ausscheidet.

Analyse: Ber. für $C_4H_5BrO_4$.

Procente: C 24.36, H 2.54, Br 40.61.

Gef. » » 23.93, » 2.60, » 40.49.

Es liegt daher Brombernsteinsäure vor; der Schmelzpunkt derselben ist 173° , wobei Zersetzung (Bläschenbildung) eintritt. — Die lange schon bekannte inactive Brombernsteinsäure schmilzt bei 160° . Diese neue Brombernsteinsäure ist linksdrehend:

in Essigsäureäthylester $c = 6.66$ bis 5.33 , $[\alpha]_D = -72.7^\circ$ bis 72.6° ,

in absol. Aether $c = 5.33$, $[\alpha]_D = -57.92^\circ$.

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, Essigsäureester, Aether, jedoch schwerer als die correspondirende inactive Säure. Sie krystallisirt aus Wasser und Essigester in langgestreckten Prismen.

Beim Behandeln der *l*-Brombernsteinsäure mit Methylalkohol und concentrirter Schwefelsäure erhält man den *l*-Brombernsteinsäuredimethylester, welcher bei 130° (22 mm Druck) siedet; im 50 mm-Rohr beträgt seine Drehung $\alpha_D = -46^\circ$, während für den reinsten *d*-Brombernsteinsäuredimethylester der Siedepunkt bei 126° (18 mm Druck) und $\alpha_D = +48.30^\circ$ ermittelt worden ist¹⁾; die geringere Drehung des *l*-Esters erklärt sich durch die grosse Tendenz dieser Ester, selbst beim Destilliren im luftverdünnten Raum unter Bromwasserstoffverlust in den inactiven Fumarsäuredimethylester überzugehen, welcher bei einer ähnlichen Temperatur überdestillirt.

Nach all diesem liegt hier also der optische Antipode zu der aus der gewöhnlichen Aepfelsäure mittels Phosphorantabromids gewonnenen *d*-Brombernsteinsäure (bezw. deren Estern) vor.²⁾ Da nun das Asparagin auf Grund der oben citirten Arbeiten ebenfalls die gewöhnliche Aepfelsäure liefert, so erschien mir die Thatsache, dass aus ein und demselben activen Körper (Asparagin) -- je nach der Arbeitsart -- bald die eine, bald die andere optisch entgegengesetzte Modification entsteht, ganz ungläublich; in Folge dessen unternahm ich eine Revision bezw. eine Wiederholung der Versuche von Piria und Pasteur.

Umwandlung des Asparagins in Aepfelsäure. 25 g pulv. Asparagin wurden in 50 ccm verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung etwa 7 Stunden hindurch im warmen Wasserbade mit Stickoxyd unter häufigem Schütteln behandelt; als keine weitere Stickstoffausscheidung wahrnehmbar war, wurde die Flüssigkeit mit Kalihydrat neutralisirt und mit Bleiacetatlösung gefällt. Der mit warmem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde nun in Wasser suspendirt, während 4 Stunden wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet und abfiltrirt; das im Vacuum bis zum Syrup eingedampfte Filtrat wurde in heissem Aceton gelöst, von den ungelösten (Bleisalz) Flocken durch Filtration geschieden und im Vacuumexsiccator zur Krystallisation gebracht. Es resultirten 10 g trockener Aepfelsäure von folgendem Drehungsvermögen:

1. in gewöhnlichem Aceton: $c = 13.3$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -1.42$; $[\alpha]_D = -5.34^\circ$.

Zur Controlle wurde gewöhnliche käufliche Aepfelsäure parallel untersucht:

2. in gewöhnlichem Aceton: $c = 13.3$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -1.33^\circ$; $[\alpha]_D = -5.0^\circ$.

¹⁾ Durch ein Versehen ist (l. c.) für die spec. Drehung dieses Esters ein kleinerer Werth mitgetheilt worden; er beträgt $[\alpha]_D = +63.42^\circ$.

Demnach erweist sich die aus dem Asparagin gewonnene Aepfelsäure thatsächlich als optisch identisch mit der gewöhnlichen Aepfelsäure.

Ferner habe ich aus der Asparaginsäure die zugehörige Aepfelsäure auf dem gleichen Wege isolirt und folgende optische Eigenschaften constatirt:

1. in kalt gesättigter wässriger Borsäurelösung: $c = 6.66$, $[\alpha]_D = -4.95^\circ$.

2. in kalt gesättigter wässriger Boraxlösung: $c = 6.66$, $[\alpha]_D = -10.0^\circ$.

Parallel gemessene käufliche Aepfelsäure ergab folgende Werthe:

3. in Borsäurelösung bei $c = 6.66$, $[\alpha]_D = -4.95^\circ$.

4. in Boraxlösung bei $c = 6.66$, $[\alpha]_D = -9.5^\circ$.

Auch diese beiden Säuren erweisen sich dafür optisch als identisch: sowohl gewöhnliches Asparagin, als Asparaginsäure geben *l*-Aepfelsäure.

Nunmehr habe ich die aus Asparagin erhaltene, optisch mit der gewöhnlichen Aepfelsäure identische Säure mit Phosphorpentachlorid behandelt und daraus in früher beschriebener Weise eine Chlorberneinsteinsäure dargestellt: ihr Schmelzpunkt lag bei 174° , ihre Drehung betrug in Essigesterlösung $[\alpha]_D = +51.75$. Demnach war sie identisch mit der aus der gewöhnlichen Aepfelsäure gewonnenen *d*-Chlorberneinsteinsäure: es ist also die aus Asparagin durch Desamidierung erhaltliche Aepfelsäure in optischer und chemischer Beziehung identisch mit der längst bekannten *l*-Aepfelsäure, wie das Piria, L. Pasteur und Piatti schon ausgesprochen hatten. — Ich habe nun auch die Versuche von Tilden und Marshall (l. c.) wiederholt: aus Asparagin resultirt eine Chlorberneinsteinsäure, die den Schmelzpunkt $173\text{--}175^\circ$ und in Essigester eine spezifische Drehung $[\alpha]_D = -52.12^\circ$ besass, welche demnach unzweifelhaft den optischen Antipoden zu der soeben beschriebenen Säure darstellt.

Halten wir nun die sämtlichen gewonnenen Resultate beisammen, so ergibt sich die folgende eigenthümliche Thatsache:

Das gewöhnliche optisch linksdrehende Asparagin giebt in nahezu quantitativer Ausbeute eine ebenfalls linksdrehende Bromberneinsteinsäure (bezw. deren Monoamid und Ester), ist also ein einheitlicher Körper; dasselbe Asparagin liefert aber, nach vorheriger Umwandlung in Aepfelsäure und unter Anwendung eines andern Agens, auch die rechtsdrehende Bromberneinsteinsäure (bezw. deren Ester), — das Gleiche gilt auch für die Chlorverbindungen; ausgehend von einem einheitlichen, optisch activen und mit nur einem asymmetrischen Kohlenstoffatom begabten Körper sind wir daher im Stande, unter Anwendung von optisch inactiven,

chemisch verschieden wirkenden Agentien, bei relativ niedrigen Temperaturen zweierlei active Substitutionsproducte, d. h. die beiden optischen Antipoden zu gewinnen.

Die Versuche werden fortgesetzt und soll bald Weiteres mitgetheilt werden.

Riga, 14. October 1895. Polytechnicum.

546. Victor Meyer: Zur Esterbildung aromatischer Säuren.
(Eingegangen am 30. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die Bedeutung, welche die Esterificirung aromatischer Säuren neuerdings für die Ermittlung ihrer Constitution sowie für die Trennung und Reinigung derselben gewonnen hat, macht es nothwendig, einige Erfahrungen bezüglich der Ausführung der Reaction, welche ich im Laufe der Untersuchung gemacht habe, mitzuthellen.

Im Ganzen zeigen die Benzoësäure und ihre einfachen Substitutionsproducte bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure in der früher von mir genau beschriebenen Weise ¹⁾ ein ganz gleichartiges Verhalten. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, arbeite ich stets bei 0°, was besonders bei den schwer esterificirbaren, aber doch nicht ganz unangreifbaren Säuren von Wichtigkeit ist. So liefern die Säuren meist eine sehr gute Ausbeute an rohem Ester, dessen Menge bei vorsichtigem Arbeiten leicht auf 90--97 pCt. gesteigert werden kann. Dies setzt aber voraus, dass die Säuren in Alkohol und namentlich in salzsäurehaltigem Alkohol löslich sind. Manche genügen dieser Bedingung nicht und werden, selbst wenn sie in Alkohol leicht löslich sind, durch Salzsäuregas aus dieser Lösung gefällt. In solchen Fällen geht die Esterificirung nicht so einfach von statten und man ist dann genöthigt, einen sehr grossen Ueberschuss von Alkohol anzuwenden, wodurch die Gewinnung des Esters erschwert wird. Die grössten Schwierigkeiten bieten natürlich die ganz unlöslichen Säuren, so z. B. die Terephtalsäure, welche ich bei 0° in methylalkoholischer Suspension 16 Stunden lang einem starken Salzsäurestrom aussetzte, ohne mehr als 16 pCt. esterificiren zu können. In der Hitze geht die Reaction zwar leicht und quantitativ vor sich, allein bei Anwendung dieses Verfahrens würde der wesentliche Unterschied im Verhalten der Säuren, welchen ich neulich ausführlich untersucht und beschrieben habe ²⁾ nicht zur Erkenntniss gelangen. Die Anwendung eines Salzsäurestromes und einer kochenden Lösung oder Suspension ist für die Untersuchungen zwar zulässig, allein das, was ein solcher

¹⁾ Diese Berichte 27, 510.

²⁾ Diese Berichte 28, 1260.

Versuch aussagt, darf mit dem aus der kalten Esterificirung gezogenen Schlusse nicht identificirt werden.

Es giebt aber ein Verfahren der Esterdarstellung, dessen Ergebnisse, wenigstens bei einfachen ¹⁾ aromatischen Säuren, mit denjenigen der Esterificirung in der Kälte völlig übereinstimmen und bei welchem die Frage der Löslichkeit oder Unlöslichkeit einer Säure gar keine Rolle spielt. Die Kenntniss dieses Verfahrens verdanke ich der Güte meines Freundes Emil Fischer, welcher mir dasselbe bereits vor längerer Zeit für meine Versuche zur Verfügung stellte. Dasselbe besteht darin, die zu untersuchende Säure mit Alkohol, welcher 3 pCt. Salzsäuregas enthält, ca. 3 — 5 Stunden am Rückflusskühler zu kochen.

Das Verfahren, welches in überraschender Weise die catalytische Wirkung minimaler Mengen Salzsäure illustriert, ist bekanntlich von E. Fischer zuerst bei der Darstellung von Aethern der Zucker benutzt worden.

Bei Anwendung von 0.5 g Benzoësäure erhält man auf diese Weise 97 pCt. rohen Esters, während Mesitylencarbonsäure keine wägbaren Mengen Ester ergiebt. Der letztere Versuch ist besonders wichtig, da ja das Verhalten dieser Säure bei der Esterificirung recht erheblich von der Temperatur abhängt, wie ich früher ²⁾ nachgewiesen habe.

Von besonderem Werthe schien es mir, die Abnormität, welche die Terephtalsäure bei der Esterificirung zu zeigen scheint, welche aber in Wirklichkeit nur durch ihre Schwerlöslichkeit bedingt ist, durch dieses Verfahren zu beseitigen. Terephtalsäure, welche in Alkohol und alkoholischer Salzsäure so gut wie unlöslich ist, wurde mit 3 proc. methylalkoholischer Salzsäure am Rückflusskühler gekocht. Die Säure blieb anfangs unverändert, nach 2-stündigem Kochen ging sie plötzlich vollkommen in Lösung und beim Erkalten erstarrte das Ganze zu prächtigen Nadeln von reinem Terephtalsäureester. Die Thatsache, dass unter genau den gleichen Bedingungen die doch in Alkohol sehr leicht lösliche Mesitylencarbonsäure gar keinen Ester liefert, zeigt in besonders deutlicher Weise den Nutzen, welchen diese Art der Untersuchung gewährt.

Ich bemerke weiter, dass sehr kohlenstoffreiche, mehr als zwei Phenylgruppen enthaltende Säuren weniger reactionsfähig sind als die einfacheren Säuren und daher auch der Esterbildung grössere Schwierigkeiten entgegensetzen. Solche hochmolekulare Säuren geben sowohl bei 0° als auch nach dem E. Fischer'schen Verfahren behandelt, in der Regel nur wenig Ester; um sie vergleichender Unter-

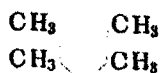
¹⁾ Nicht bei complicirten, welche mehr als 2 Phenylgruppen enthalten.

²⁾ Diese Berichte 28, 1259.

suchung zu unterwerfen, ist es nothwendig, sie in der Hitze zu esterificiren, d. h. die Säuren in kochender methylalkoholischer Lösung 3 Stunden lang einem Salzsäurestrom auszusetzen. Bei dieser Behandlung werden sie esterificirt und es kommt dann die ihrer verschiedenen Constitution entsprechende Esterificirbarkeit in deutlicher Weise zur Erkenntniss, wie dies in der folgenden Abhandlung besonders behandelt wird.

Endlich möchte ich bei dieser Gelegenheit noch mittheilen, dass das Verhalten der *o-o*-methylsubstituirtten Carbonsäuren noch einige Anomalien zeigt, welche weiterer Aufklärung bedürfen. So giebt Mesitylencarbonsäure frisch dargestellt und sorgfältig gereinigt bei 0° keine Spur von Ester, unter gewissen Umständen aber, deren nähere Erforschung mich noch beschäftigt, liefert auch die ganz reine Säure selbst in der Kälte wechselnde, meistens kleine Mengen von Ester¹⁾. Bei Anwendung des E. Fischer'schen Verfahrens liefert sie indessen unter allen Umständen keinen Ester. Die Duroicarbonsäure

COOH



und die Pentamethylbenzolcarbonsäure sollten der Theorie nach gar keinen Ester liefern, nach Angaben von O. Jacobsen²⁾ sind sie indessen esterificirbar. Eine Wiederholung dieser Versuche hat mir vorläufig nur ergeben, dass die Säuren jedenfalls sehr schwer esterificirbar sind, doch gestattete mir bisher die ausserordentliche Schwierigkeit der Darstellung grösserer Mengen dieser Säuren noch nicht, die Frage endgültig zu entscheiden. Mit der Untersuchung dieser eigenthümlichen Erscheinungen, welche bisher nur bei methylhaltigen Säuren beobachtet sind, bin ich in Gemeinschaft mit Hrn. Stud. Erb beschäftigt³⁾.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1255.

²⁾ Diese Berichte 22, 1221, 1223.

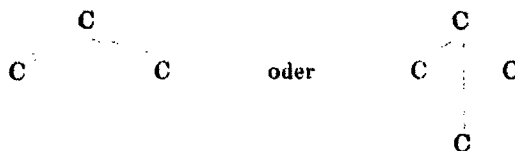
³⁾ Ich benutze diesen Anlass, um meine Uebereinstimmung mit C. A. Bischoff auszudrücken, welcher mehrfach betont hat, dass meine Beobachtungen über Ausbleiben bzw. Erschwerung der Esterbildung nur einen besonderen Fall einer allgemeinen Erscheinung bilden, die man als »sterische Hinderung chemischer Reactionen« bezeichnen kann. — Mit Bezug auf die zwischen den Herren Brühl und Wegscheider stattfindende Prioritätsdebatte (diese Berichte 28, 1913 und 2536) bemerke ich, dass Conrad und Brückner schon vor 4 Jahren aus ihren in der aliphatischen Reihe angestellten Versuchen den Schluss zogen (Zeitschr. f. physikal. Chem. 7, 290): »dass die Geschwindigkeit der Verseifung ebenso wie die Bildung der Ester der ein- und mehrbasischen Säuren der Fettreihe mit

547. Georg Heyl und Victor Meyer:
Ueber eine neue Behandlung des Benzol-Problems.

[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingegangen am 30. October: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Im Laufe meiner Untersuchungen über Esterbildung aromatischer Säuren bin ich zu Ergebnissen gelangt, welche gestatten, die Frage, ob im Benzol die Bindung



anzunehmen sei, in einer neuen Weise zu behandeln. Diese Frage ist in endgültiger Weise zur Zeit wohl schwerlich zu beantworten, wengleich durch die Arbeiten A. von Baeyer's sowie die Ergebnisse der physikalischen Untersuchung sehr wahrscheinlich gemacht ist, dass Doppelbindungen im gewöhnlichen Sinne im Benzol nicht vorkommen. Auch meine Versuche erstreben — das möchte ich ausdrücklich hervorheben — keine definitive Beantwortung der Frage, sondern führen nur ein neues Moment in die Untersuchung ein, welches geeignet ist, das Gewicht einer der beiden Auffassungen zu vermehren. —

Bekanntlich ergaben meine Versuche, dass diejenigen aromatischen Säuren, welche die Gruppe

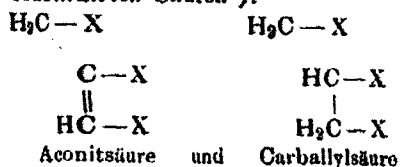


enthalten, im Gegensatz zu den übrigen nicht oder sehr schwer esterificirbar sind.

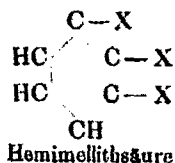
Diese Erscheinung ist eine specifisch aromatische, d. h.: durch den aromatischen Charakter der Säuren bedingte, wie wohl

der Stärke der Säure zunimmt. Damit haben sie als die Ersten deutlich ausgesprochen, dass die Geschwindigkeit der Verseifung und die Leichtigkeit der Esterbildung im gleichen Sinne steigen und fallen. — Zu dem gleichen Ergebnisse führt übrigens schon eine Combination der Ergebnisse über die Geschwindigkeit der Esterbildung von Menschutkin (Ann. chim. phys. [5] 20, 289 (1880); 28, 14 (1881); 30, 81 (1883)) mit denjenigen von Reicher (Ann. d. Chem. 228, 257 (1885)) über die Geschwindigkeit der Verseifung, worauf auch Brühl (diese Berichte 25, 1812) hingewiesen hat.

besonders deutlich aus dem Umstande hervorgeht, dass die, im übrigen ganz analog constituirten Säuren¹⁾:



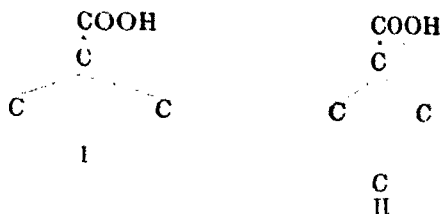
einerseits, und



andererseits sich durchaus verschieden verhalten, da die ersteren mit Alkohol und Salzsäure bei 0° glatt Tri-Ester liefern, während in der anderen das mittlere Carboxyl auf diese Weise nicht esterificirt wird. Hierbei spielt nun ohne Frage die cyclische Natur der aromatischen Substanzen eine wesentliche Rolle, wie ich das früher²⁾ ausführlich erläutert habe; allein, dass sie nicht das allein maassgebende Moment ist, ergibt sich unzweideutig aus dem Verhalten der beiden Hydromellithsäuren, von welchen die Isohydrosäure, wenn die cyclische Bindung ausschlaggebend wäre, mit Alkohol und Salzsäure einen Hexa- oder wenigstens einen Tri-Ester geben müsste, während sie in Wahrheit so nur einen Mono-Ester liefert³⁾.

Hieraus ergibt sich deutlich, dass bei nicht aromatischen, wenn auch cyclischen Säuren das Verhalten bei der Esterbildung nicht nach dem von mir aufgefundenen Gesetz vorausgesagt werden kann, dass also die cyclische Bindung nicht das allein maassgebende Moment für das Verhalten der aromatischen Säuren bei der Esterbildung ist.

Bei solcher Lage der Dinge drängte sich mir die Frage auf, ob es nicht möglich sei, das Molekül einer aromatischen Säure bei offener Kette gewissermaassen nachzubilden und zwar auf zweierlei Weise, indem einmal die Bindung I, das andere Mal die Bindung II

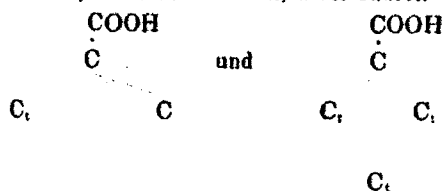


¹⁾ X bedente COOH.

²⁾ Diese Berichte 28, 1266.

³⁾ van Loon, diese Berichte 28, 1270.

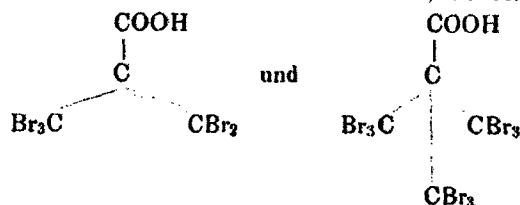
zu Grunde gelegt wird, und zu versuchen, ob von den so erhaltenen Körpern die Säure I oder die Säure II das Verhalten einer aromatischen zeigen, d. h. nicht oder schwierig esterificirbar sein werde, sobald an den beiden äusseren Kohlenstoffatomen sich kein Wasserstoff, sondern nur andere Radicale befinden. Mit anderen Worten, ich bemühte mich, zwei Säuren von den Formeln



zu erhalten (C_t bedeutet ein tertiäres, d. h. nicht mit Wasserstoff verbundenes Kohlenstoffatom) und zu versuchen, ob eine von beiden, und eventuell welche, die in der aromatischen Reihe beobachtete schwierige Esterificirbarkeit zeigen werde. Diejenige Säure, bei welcher sich diese merkwürdige Erscheinung zeigte, konnte dann in gewissem Sinne als den aromatischen Säuren analog gebaut angesehen werden.

Die Darstellung derartiger Säuren ist mit den grössten Schwierigkeiten verbunden gewesen, und die Arbeit, welche ich anfangs für eine experimentell einfache angesehen hatte, hat sich schliesslich zu einer äusserst langwierigen gestaltet.

Der mir zunächst vorschwebende Plan war, die beiden Säuren

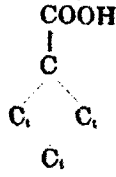


darzustellen, und zu prüfen, ob die eine derselben durch Alkohol und Salzsäure esterificirbar sein werde, die andere aber schwierig oder gar nicht.

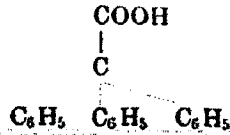
Leider erwies sich dieser Plan als unausführbar, da es mir unter keinen Umständen gelang, das Hexabromaceton, von welchem ich ausgehen wollte, mit Blausäure zu verbinden, und so zu den gesuchten Säuren zu gelangen.

Der nächstliegende Gedanke war dann, eine Säure von der Formel einer bi-tertiär substituirt Malonsäure zu gewinnen; aber leider ist es bekanntlich unmöglich, in den Malonsäureester tertiäre aliphatische Alkyle einzuführen, sonst würde die leider bisher nicht darstellbare Dipseudobutylmalonsäure ein treffliches Beispiel der gewünschten Art geben.

Unter diesen Umständen suchte ich nach einem leichter einfüh-
baren tertiären Radical, welches ich schliesslich nur im Phenyl ge-
funden habe. Ein ausgezeichnetes Beispiel eines Körpers von der Formel:

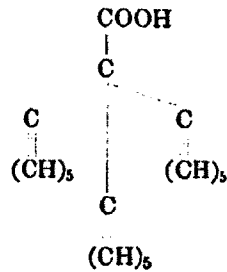


bildet die Triphenyllessigsäure:

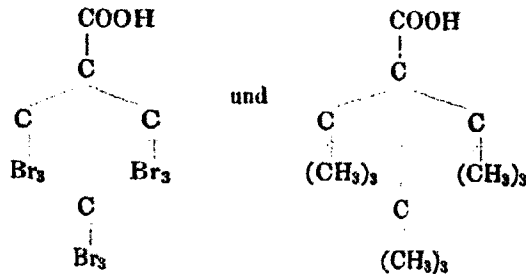


welche ich, um die Natur der 3 Phenylgruppen als tertiäre Radicale
besser hervortreten zu lassen, hier folgendermaassen formuliren will,

indem ich für Phenyl, statt des üblichen Zeichens: $\begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ | \quad / \quad \backslash \\ \text{CH} \quad \text{C} \end{array}$ das
Schema $\begin{array}{c} (\text{CH})_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \end{array}$ setze:



Diese Formel lässt deutlicher hervortreten, dass das Phenyl hier
ebenso gut verwandt werden kann, wie jedes andere tertiäre Radical,
und dass die Triphenyllessigsäure daher für die Untersuchung dieselben
Dienste leistet wie die zuerst von mir aufgeachteten, zur Zeit aber
nicht darstellbaren Säuren:

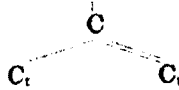


Dem es kommt eben nur darauf an, dass die 3 Kohlenstoffatome, welche mit der Gruppe

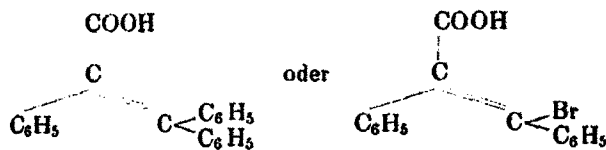


in Verbindung stehen, tertiär sind, d. h. dass sich an ihnen kein Wasserstoffatom befindet.

Beispiele für die zweite, zu meiner Untersuchung nöthige Form, für Säuren nämlich von der Formel



sind meines Wissens bis jetzt überhaupt nicht bekannt. Ich war daher bemüht, Körper von der Zusammensetzung

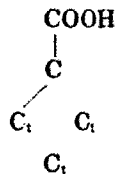


u. s. w. darzustellen.

Diese sämtlich recht schwer zugänglichen Säuren mussten gewählt werden, da einfachere, für die Untersuchung geeignete Repräsentanten nicht zu existiren scheinen.

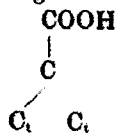
Der bei flüchtiger Betrachtung leicht sich eindringende Gedanke, dass das Phenyl auch durch Methyl oder Aehnliches ersetzt werden könnte, ist ganz irrtümlich, da eben das Phenyl nur als tertiäres Radical wirkt, und es nothwendig ist, dass das Kohlenstoffatom, welches die Carboxylgruppen trägt, beiderseits mit 2 Kohlenstoffatomen verbunden sei, die ihrerseits keinen Wasserstoff tragen.

Im Sinne der geplanten Untersuchung konnte die Frage folgendermaassen präcisirt werden: Ist der aromatische Charakter einer Säure bedingt durch die Gruppierung:

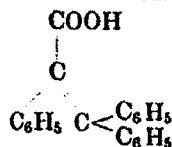


so muss sich die Triphenyllessigsäure als nicht oder schwierig esterificirbar erweisen.

Ist aber das Wesen einer aromatischen Säure dadurch gegeben, dass in derselben die Gruppierung:



vorkommt, so muss eine Säure der Formel:



sich als nicht oder schwierig esterificirbar erweisen. Das erstere Ergebnis würde in gewissem Sinne dafür sprechen, dass in den

aromatischen Substanzen die Gruppierung $\begin{array}{c} \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$, das zweite da-

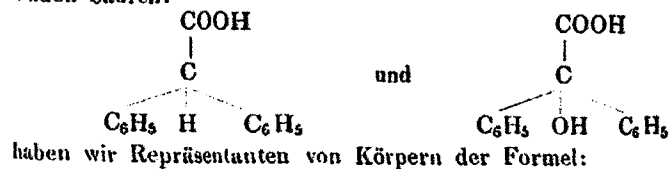
gegen, dass in ihnen die Gruppe $\begin{array}{c} \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ anzunehmen wäre.

Bevor diese Frage experimentell in Angriff genommen und zu der Darstellung der schwer zugänglichen Säuren geschritten wurde, schien es zweckmässig, festzustellen, dass die Anlagerung von zwei

tertiären Kohlenstoffatomen an die Gruppe $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ (welche ja

beim Benzol zur Hinderung der Esterbildung genügen) bei einer offenen Kette noch nicht ausreichend ist, wie sich dies, bei der Gleichwerthigkeit der 3 nicht an Carboxyl gebundenen Valenzen des in Frage kommenden Kohlenstoffatoms, voraussehen liess.

Diese Frage lässt sich beantworten durch Esterificirung der Diphenyllessigsäure und Benzilsäure, welche bequem zugängliche Beispiele solcher Säuren sind. In diesen beiden Säuren:



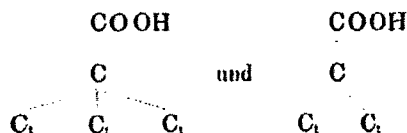
haben wir Repräsentanten von Körpern der Formel:



in welcher »R« irgend ein Radical, jedoch nicht ein tertiäres Kohlenstoffatom, darstellt.

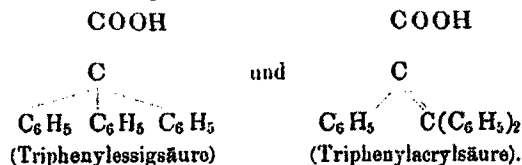
Beide Säuren lassen sich, wie zu erwarten war, mit Alkohol und Salzsäure in der Kälte leicht und glatt esterifizieren. Für die Benzilsäure war dies bereits festgestellt, es ist indess von mir noch besonders bestätigt worden; für die Diphenyl-essigsäure habe ich den Versuch angestellt, da der Ester der Säure bisher wahrscheinlich so noch nicht bereitet worden war. Zincke¹⁾ hat denselben vor Jahren dargestellt, giebt aber die Art der Bereitung nicht an. Nach einer gefälligen brieflichen Mittheilung war derselbe s. Z. wahrscheinlich aus dem Silbersalze bereitet worden. — Die Säure giebt mit Methylalkohol und Salzsäure nahezu quantitativ den Ester.

Nach diesen Ergebnissen war es an der Zeit, zu den entscheidenden Versuchen mit zwei Säuren der Formeln:



zu schreiten.

Als Beispiele wählte ich aus den oben erläuterten Ursachen die analog constituirten Körper:



I. Triphenyllessigsäure.

Die Darstellung dieser Säure ist mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden, da das leicht zugängliche Nitril bekanntlich sehr schwer verseifbar ist.

Als beste Methode zur Gewinnung kann ich folgendes Verfahren empfehlen:

Das Nitril wird nach der Vorschrift von E. und O. Fischer²⁾ bereitet, rein dargestellt und dann ca. 50 Stunden lang ununterbrochen mit alkoholischem Kali gekocht. Nach der Mittheilung der Entdecker soll dasselbe sich hierbei in ein Polymeres verwandeln. Diese Angabe beruht vermuthlich darauf, dass die Autoren nur eine Stickstoffbestimmung, nicht aber eine Kohlenwasserstoffbestimmung des Products ausführten. Da der Stickstoffgehalt beim Nitril und Amid nahezu der-

¹⁾ Ann. d. Chem. 171, 129.

²⁾ Ann. d. Chem. 194, 260.

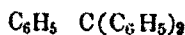
selbe ist, so konnte eine Verschiedenheit der Zusammensetzung so nicht entdeckt werden. In Wirklichkeit ist der Körper das Amid, welches selbst aus äusserst schwer verseifbaren Nitrilen bei der angegebenen Behandlung stets erhalten wird.

Nun besitzen wir in der ausgezeichneten Methode von Bouveault¹⁾ ein Mittel, auch nicht verseifbare Amide in Säuren umzuwandeln, und nach diesem Verfahren gelingt die Darstellung der Säure verhältnissmässig leicht.

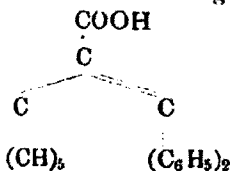
Die Triphenylessigsäure wurde aus dem Amid nach der Bouveault'schen Methode folgendermaassen dargestellt: Je 0.2 g fein gepulvertes Amid wurden durch gelindes Erwärmen in 1 g conc. Schwefelsäure gelöst. Zu der in Eiswasser gekühlten Lösung lässt man eine eiskalte Lösung von 0.2 g Natriumnitrit in 1 g Wasser mittels eines Capillarhebers ganz langsam einfliessen. Sobald alles Nitrit zugeflossen ist, stellt man das Reagensglas in ein Becherglas mit Wasser und wärmt langsam an. Bei 60—70° beginnt heftige Stickstoffentwicklung, die bei 80—90° beendet ist. Zuletzt wird noch 3—4 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt (nicht länger!). Nach dem Abkühlen fügt man Eisstückchen zu und sammelt den dadurch abgeschiedenen gelben Niederschlag auf dem Filter. Zur Reinigung wird die rohe Säure in verdünnter Natronlauge gerade gelöst und mit Schwefelsäure vorsichtig ausgefällt. Sie scheidet sich in weissen Flocken ab, die aus Eisessig in weissen Nadeln krystallisiren. Die Säure stimmt in allen Eigenschaften mit den Angaben von E. und O. Fischer²⁾ überein. Bei 230° erweicht sie und zersetzt sich bei 255—258° unter heftiger Gasentwicklung. Es empfiehlt sich, das Amid stets in kleinen Portionen zu verarbeiten.

II. Triphenylacrylsäure.

Die Bereitung der Säure



oder, wie sie für unsere Zwecke deutlicher geschrieben wird:

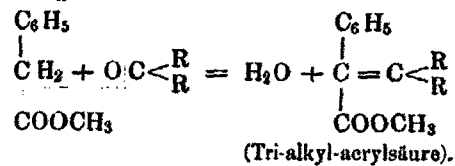


— sie ist als Triphenylacrylsäure zu bezeichnen — bot ganz

¹⁾ Bouveault, Bull. Soc. chim. [3] 9, 370.

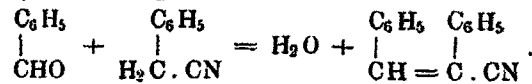
²⁾ E. und O. Fischer, Ann. d. Chem. 194, 260.

unerwartete Schwierigkeiten. Da es nach den schönen Untersuchungen von Stobbe¹⁾ leicht gelingt, die Bernsteinsäure mit Ketonen bei Gegenwart von trockenem Natriumäthylat zu condensiren, so zweifelte ich kaum, dass der Phenylacrylsäureester mit Ketonen nach der Gleichung:



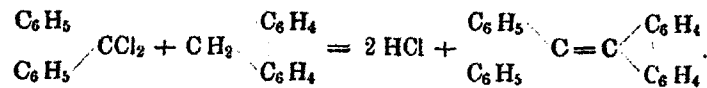
reagiren werde.

Noch hoffnungsreicher erschien der Versuch mit dem so äusserst reactionsfähigen Benzylcyanid, welches, wie ich früher²⁾ gezeigt habe, mit Bittermandelöl mit überraschender Leichtigkeit in das Nitril der Diphenylacrylsäure übergeht:

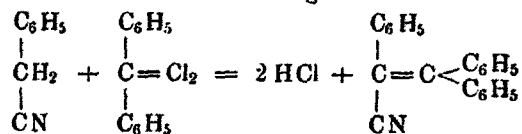


Allein alle in dieser Richtung angestellten Versuche hatten nicht den erwarteten Erfolg. Ich unterlasse es, die zahlreichen Versuche aufzuzählen, die ich noch anstellte, um auf anderem Wege zu der gesuchten Säure zu gelangen, und theile nur mit, dass ich schliesslich auf folgende Art zum Ziele kam:

Victor Kaufmann hat unter Graebe's Leitung die interessante Beobachtung gemacht³⁾, dass das Benzophenonchlorid sich mit Fluoren nach folgender Gleichung condensirt:



Es schien hiernach möglich, dass das Nitril der gesuchten Säure erhalten werde, wenn man das Fluoren durch Benzylcyanid ersetzte. Die Reaction sollte nach der Gleichung:



verlaufen.

Dies ist in der That der Fall. Freilich erhält man nur ungefähr $\frac{1}{3}$ der theoretischen Menge von dem gesuchten Nitril. Die ausserdem entstehenden Nebenproducte sind bisher ölig geblieben und nicht näher untersucht worden.

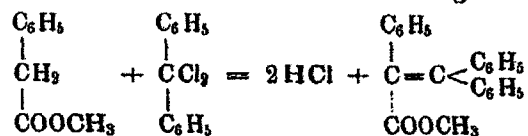
¹⁾ Ann. d. Chem. 282, 280.

²⁾ Ann. d. Chem. 250, 124.

³⁾ Chem.-Ztg. 44 (1895), 1033.

Das erhaltene Nitril kann durch alkoholisches Kali in das Amid und letzteres nach Bouveault¹⁾ in die Säure verwandelt werden.

Ein anderer Weg zur Erlangung derselben beruht auf der analogen Einwirkung von Benzophenonchlorid auf Phenylacrylatester, wobei eine Reaction im Sinne der Gleichung:



erwartet wurde. Auch diese tritt ein, allein nur in geringem Umfange, und die Ausbeute an Säure ist daher hier eine sehr kleine.

Neben dem Ester der Säure bildet sich ein prächtig krystallisirender orangerother Körper, der weiter unten als »Diphenylindon« beschrieben wird.

Darstellung des Triphenylacrylsäurenitrils.

Ein Molekül Benzophenonchlorid wurde mit 1 Molekül frisch destillirtem Benzylcyanid gemischt und die Mischung im offenen Reagenzrohr mit eingesenktem Thermometer allmählich auf 220° erhitzt. Von etwa 180° an trat deutliche Salzsäureentwicklung ein, die mit zunehmender Erhitzung immer stärker wurde. Das Gemisch wurde zehn Stunden lang auf 215—220° gehalten. Ein stärkeres Erhitzen ist zu vermeiden, da die Ausbeute sonst sehr verschlechtert wird. Zweckmässig ist es, das noch heisse Reactionsproduct am Abend in eine Uhrschale überzufüllen und über Nacht in den Eisschrank zu stellen. Die Masse erstarrt dann zu einem Krystallbrei. Zur Reinigung werden die Krystalle auf Thon abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Das erhaltene Nitril bildet weisse Nadeln, die bei 162—163° schmelzen. Die Resultate der Analyse sind schon in einer früheren Abhandlung²⁾ angegeben. Charakteristisch für das Nitril ist, dass es sich in concentrirter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen mit tief violetter Farbe löst.

Umwandlung des Nitrils in das Amid.

0.5 g reines Nitril wurden mit einer Lösung von 1 g Kalihydrat in 6 ccm Alkohol 48 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisirt das Amid zum grössten Theile direct aus. Der Rest wird durch Ausfällen mit Wasser gewonnen, wobei es als hellgelbe Masse erhalten wird. Der abgeschiedene Körper wurde ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt. Das Amid krystallisirt in Nadelchen, die bei 223° schmelzen. Die Analyse haben wir (diese Berichte 28, 1799) mitgetheilt.

¹⁾ Bouveault, Bull. soc. chim. [3], 9, 370.

²⁾ Diese Berichte 28, 1798.

Darstellung der Säure aus dem Amid.

0.2 g Amid wurden durch gelindes Erwärmen in der 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und zu der in Eis gekühlten Lösung die berechnete Menge Natriumnitritlösung durch ein Capillarrohrchen fliessen gelassen. Sodann wurde das Gefäss im Wasserbade allmählich angewärmt. Von 70° ab begann die Stickstoffentwicklung; zur Beendigung der Reaction wurde das Wasser schliesslich einige Minuten im Kochen gehalten. Nach dem Erkalten wurde die Säure durch Einwerfen von Eisstückchen abgeschieden und auf dem Filter gesammelt, dann zur Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst; von einem geringen Rückstand wurde abfiltrirt und die alkalische Lösung tropfenweise in verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Die Säure scheidet sich dann in weissen Flocken ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 212—213° schmelzende Nadeln bildet.

Darstellung der gleichen Säure aus dem Ester.

7 g Benzophenonchlorid wurden mit 4.5 g Phenyllessigsäuremethylester im offenen Reagenzrohr mit eingesenktem Thermometer 10 Stunden lang auf 220—230° erhitzt.

Das so erhaltene Reaktionsgemisch ist ein sehr complicirtes Gemenge, in welchem der gesuchte Ester nur in kleiner Menge vorhanden ist. Leider erstarrt dasselbe nicht, wie es beim Nitril der Fall ist, und gestattete daher nicht die einfache Isolirung durch Abpressen. Es bleibt somit nur übrig, das rohe, den Ester enthaltende Gemisch zu verseifen, was durch 18stündiges Kochen mit alkoholischem Kali bewirkt wurde. Die verseifte Masse wurde in Wasser gelöst, filtrirt und tropfenweise in stark verdünnte Schwefelsäure einfliessen gelassen, wodurch die sonst eintretende Abscheidung harziger Klumpen einigermaassen eingeschränkt wird. Der erhaltene Niederschlag besteht nur zum Theil aus der gesuchten Säure und enthält eine Beimengung, deren Beseitigung uns lange Zeit die grössten Schwierigkeiten bot. Eine Reinigung gelang uns erst, als wir fanden, dass die Beimengung nicht als wirkliche Carbonsäure gelten kann, da sie zwar in Soda, nicht aber in Ammoniumcarbonat löslich ist. Auf dies von uns erst später aufgefundene Verhalten lässt sich die Isolirung der Säure begründen: die rohe Fällung wird mit kohlensaurem Ammon extrahirt und diese Lösung wird wiederum in verdünnte Säure langsam eintropfen gelassen. Die so erhaltene, fast farblose Säure lässt sich aus Eisessig umkrystallisiren und wird dann in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 212—213° erhalten. Das Resultat der Analyse wurde bereits in einer früheren Abhandlung (diese Berichte 28, 1799) mitgetheilt. Die Säure ist identisch mit der zuvor beschriebenen, aus dem Nitril gewonnen. —

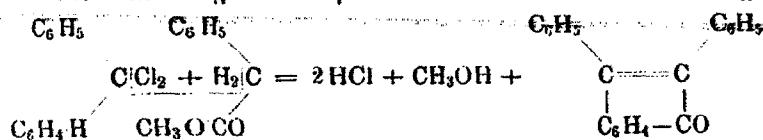
Diphenyl-Indon.

Oben wurde erwähnt, dass bei der Synthese des Triphenyl-acrylsäureesters ein Nebenproduct entstehe, welches bei einmonatlichem Stehenlassen des rohen Reaktionsgemisches auskristallisierte. Durch Abpressen und Umkristallisiren aus Ligroin gereinigt, stellt dasselbe prachtvolle, dunkelorange rothe Krystalle von lebhaftem Diamantglanz dar, welche bei 150—151° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die fein gepulverte Substanz mit prachtvoll smaragdgrüner Farbe, welche beim Erwärmen in Gelbroth übergeht. Die Analyse ergab die Formel $C_{21}H_{14}O$:

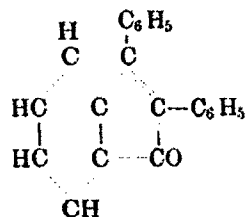
Ber. Procente: C 89.36, H 4.96.

Gef. » » 89.25, 89.06, » 4.90, 4.94.

Die Entstehung des Körpers erklärt sich nach der Gleichung:



welche für den Körper die Structur eines Diphenyl-keto-indons [Diphenylindons] höchst wahrscheinlich macht:



Die intensive Färbung eines solchen Körpers ist nicht auffallend, da die meisten Derivate des Indons stark gefärbt sind.

Eine eingehende Untersuchung dieses schönen Körpers soll die Constitution desselben weiter begründen und die Abkömmlinge und Umsetzungen desselben kennen lehren.

Ester-Bildungs-Versuche.

Nachdem wir endlich in den Besitz der beiden, für die Untersuchung erforderlichen Säuren gelangt waren, konnte zur Esterificirung geschritten werden. Allein hier trat uns wieder eine neue Schwierigkeit entgegen, welche sich aus dem, in der vorstehenden Abhandlung über das Verhalten complicirter aromatischer Säuren bei der Esterbildung Mitgetheilten ergibt. Dort habe ich darauf hingewiesen, dass hochmolekulare, mehr als 2 Phenylgruppen enthaltende Säuren sehr wenig reactionsfähig sind und von Alkohol und Salzsäure in der Kälte wenig angegriffen werden, welches auch immer ihre Constitution sei.

So habe ich gefunden, dass sowohl die beiden hier in Betracht kommenden Säuren, wie auch die ganz anders constituirte Triphenylpropionsäure: $(C_6H_5)_3C-CH_2-COOH$, welche mir durch die Güte ihres Entdeckers¹⁾, Professor Henderson in Glasgow, zur Verfügung stand, durch Salzsäure und Alkohol in der Kälte ganz wenig esterificirt werden; bei genau der gleichen Behandlung, welche ich immer anwende und welche bei den gewöhnlichen aromatischen Säuren 90—97 pCt. Ester lieferte, gab sie nur 8.4 pCt. Ester. Dennoch liegt in ihrer Constitution keinerlei Hinderniss für glatte Esterificirbarkeit, und so lieferte sie denn auch bei der Behandlung nach dem in der vorigen Abhandlung beschriebenen Verfahren von E. Fischer 93.6 pCt., bei Behandlung mit Salzsäuregas in der Kochhitze 97.6 pCt. Ester.

Aehnlich verhalten sich auch die Triphenylacessigsäure und die Triphenylacrylsäure, von denen bei der Behandlung mit Salzsäuregas und Alkohol in der Kälte die erstere 3.45 pCt., die zweite 22.3 pCt. Ester liefert.

Man ist daher genöthigt, Säuren von so complicirter Constitution auf ihr Verhalten bei der Esterbildung stets in der Hitze zu untersuchen, d. h. nach dem von mir bei der vergleichenden Untersuchung des hemmenden Einflusses der Gruppen CH_3 , NO_2 , Br , Cl u. s. w. angewandten Verfahren²⁾.

Die zu untersuchende Säure wird in kochendem Methylalkohol gelöst oder in demselben suspendirt, und durch die am Rückflusskühler kochende Flüssigkeit 3 Stunden lang ein Strom trockner Salzsäure geleitet. Die weitere Verarbeitung auf Ester und unangegriffene Säure ist dann ganz die gleiche wie bei den sonstigen Versuchen. Zur Ausführung des Versuches, der im Laufe dieser Arbeiten sehr häufig angestellt werden musste, bedient man sich zweckmässig eines Kölbchens mit eingeschlifffnem Rückflusskühler, so dass die Salzsäure immer nur mit Glasteilen in Berührung kommt. Das Verfahren ist zwar in der Ausführung fast ebenso einfach wie das sonst von mir benutzte, allein es hat bei manchen Säuren den Nachtheil, dass die Resultate, bezw. die Unterschiede in den numerischen Ergebnissen der Esterbildung nicht so präcis und überraschend sein können wie bei dem Verfahren in der Kälte. Zwar, wenn die Substituenten Chlor, Brom oder Nitro sind, ist das nicht der Fall, da diese, wie ich l. c. gezeigt habe, ihre hemmende Wirkung auch beim Arbeiten in der Kochhitze vollkommen ungeschwächt beibehalten. Dagegen wird bei Substituenten mit kleinerem Molekulargewicht, wie Methyl oder Hydroxyl — welche auch in der Kälte vollständig oder nahezu vollständig hemmend wirken —, in der Hitze die hemmende Wirkung

¹⁾ Diese Berichte 20, 1014.

²⁾ Diese Berichte 28, 1259.

erheblich verringert, wie ich seiner Zeit¹⁾ an den Beispielen der Mesitylencarbonsäure, Thymotinsäure und *o*-Phenylsalicylsäure nachgewiesen habe. Nun wirkt aber das Phenyl hier lediglich als tertiäres Radical der Formel: $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, und es sind also die 5 CH-gruppen die »hemmenden Substituenten«, welche den beiden orthoständigen Substituenten im Benzol zu vergleichen sind. Da nun die hemmende Wirkung, wie an früheren Beispielen ausführlich erörtert worden ist, nur durch das direct mit dem Benzol verbundene Atom, nicht aber durch die entfernteren Atome ausgeübt wird²⁾, so ist klar, dass das Phenyl, in welchem die hemmende Wirkung durch die CH-gruppen ausgeübt wird, in seiner Wirkungsweise etwa dem Methyl verglichen werden muss. Es kann daher bei derjenigen der beiden Säuren, welche ihrer Constitution nach einer diorthosubstituirten Benzoesäure entspricht, in der Hitze nicht das vollkommene Ausbleiben der Esterificirbarkeit, sondern nur eine bedeutende Erschwerung derselben erwartet werden.

Wenn nach diesen Erwägungen das zu erwartende Resultat nicht ein so völlig scharfes sein konnte, wie bei den isomeren substituirten Benzoesäuren, bei welchen die eine Null, die andere 97 pCt. Ester liefert, so war dasselbe dennoch günstiger als ich nach den dargelegten Umständen gehofft hatte, und lieferte eine unzweideutige Antwort auf die gestellte Frage; es gab nämlich bei der Esterificirung in der Hitze: Triphenylessigsäure:

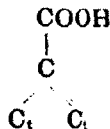
20 pCt.

der theoretischen Menge an Methylester. Dagegen lieferte Triphenylacrylsäure

96 pCt.

der theoretischen Menge an Methylester.

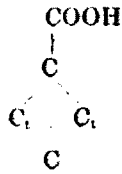
Dies Ergebniss lässt keinen Zweifel. Offenbar besteht bei der Triphenylessigsäure die gleiche Schwierigkeit der Esterificirung durch Alkohol und Salzsäure, welche bei der Mesitylencarbonsäure und deren Analogen constatirt worden ist, während bei der Triphenylacrylsäure eine durch die Constitution bedingte Erschwerung der Esterbildung durchaus nicht vorhanden ist. Es zeigt sich also, dass, bei sonst völlig ähnlicher Constitution, eine Säure der Formel



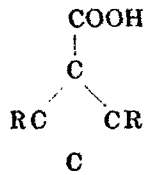
¹⁾ Diese Berichte 28, 1259.

²⁾ Hr. stud. H. Erb hat u. A. im hiesigen Laboratorium nachgewiesen, dass die Cetylgruppe keinen grösseren Einfluss ausübt als die Methylgruppe, was bei der stereochemischen Auffassung des Vorgangs vorauszusehen war. Die entfernteren Kohlenstoffatome können, aus räumlichen Gründen, eine hemmende Wirkung natürlich nicht ausüben.

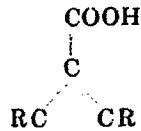
leicht, dagegen eine solche der Formel



äußerst schwierig esterificirbar ist und dass also nur die letzte, nicht aber die erste, in ihrem Verhalten bei der Esterbildung sich den zweifach ortho-substituirten Benzoë Säuren analog verhält. — Im Sinne der in der Einleitung gegebenen Darlegung besitzt also nicht die erste, sondern nur die zweite der beiden Säuren die hier in Betracht kommende, specifisch aromatische Eigenschaft, bei allseitiger tertiärer Bindung des die Carboxylgruppe tragenden Kohlenstoffatoms schwierig esterificirbar zu sein, und es deutet daher das Ergebniss der Esterificirungs-Versuche darauf hin, dass in den nicht esterificirbaren Benzoë Säuren die Gruppe



nicht aber die Gruppe



anzunehmen sei. Von den Benzoë Säuren aber ergibt sich der Rückschluss auf das Benzol von selbst, und es kann daher das Schluss-ergebniss dieser Arbeit dahin zusammengefasst werden, dass — nach den Resultaten der Esterificirungsversuche — die aromatische Natur nicht durch das Vorkommen der

Gruppe $\begin{array}{c} \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ bedingt wird — dass dagegen Körper,

welche die Gruppe $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ enthalten, sich in der hier unter-

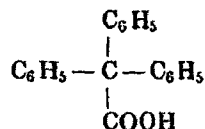
suchten Beziehung den aromatischen Substanzen analog erweisen.

Es braucht wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, dass dies auf so ganz anderer experimenteller Basis erlangte Ergebniss in

Uebereinstimmung steht mit den Resultaten, welche A. von Baeyer in seinen monumentalen Untersuchungen über die Constitution des Benzols erhalten hat.

Nunmehr möchte ich einige Einwände kurz discutiren, welche der vorliegenden Untersuchung principiell gemacht werden könnten.

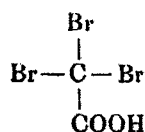
Zunächst könnte man einwenden, dass Säuren, welche 3 Phenyle an demselben Kohlenstoffatom enthalten, überhaupt nicht oder schwer esterificirbar seien. Um diesen Einwand zu widerlegen, habe ich die schon vorhin erwähnte Untersuchung der Triphenylpropionsäure, $(C_6H_5)_3C-CH_2-COOH$, ausgeführt, welche, obwohl der Triphenyllessigsäure ähnlich zusammengesetzt, dennoch in der Hitze 96 pCt. Ester lieferte. Dieser Einwand ist dadurch vollkommen beseitigt. Man könnte dann aber weiter einwenden, dass bei der Triphenyllessigsäure das die Carboxylgruppe tragende Kohlenstoffatom von 3 sehr grossen Radicalen (Phenyl) umgeben sei:



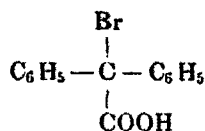
und dass dadurch das Carboxyl vor dem Angriff durch Alkohol und Salzsäure geschützt wäre. Ein solcher Einwand wird indessen durch die Thatsachen nicht gestützt, wie ich durch besondere Untersuchungen nachzuweisen mich bemüht habe. In Betracht zu ziehen ist hierbei einerseits ein genau bekannter, andererseits ein weniger sicher festgestellter Factor: einerseits das Molekulargewicht und andererseits die Raumerfüllung der Phenylgruppe.

Ziehen wir nur das Molekulargewicht in Betracht, so lässt sich der Einwand in einfacher Weise beseitigen: Ein Radical, dessen Gewicht demjenigen des Phenyls fast ganz gleich ist, ist das Brom ($Br = 80, C_6H_5 = 77$).

Nun ist bekannt, dass die Tribromessigsäure:



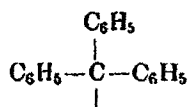
mit der grössten Leichtigkeit esterificirbar ist. Ich habe auch zum Ueberfluss noch die Diphenylbromessigsäure:



untersucht. Man erhält sie, wenn man Benzilsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 130° erhitzt. Die so erhaltene Säure, die ich übrigens, wie auch Zincke¹⁾ (der sie auf andere Weise erhielt), nicht völlig rein gewonnen habe, lässt sich ganz glatt und leicht esterificiren.

Nicht ganz so einfach und entscheidend lässt sich der Einwand unter Berücksichtigung der Raumerfüllung der Phenylgruppen beantworten, da uns zur Zeit, wie ich neulich²⁾ zu erörtern Gelegenheit hatte, ein sicheres Maass für die relativen Raumerfüllungen nicht zur Verfügung steht. Es lässt sich dagegen auf dem Wege des Analogieschlusses zeigen, dass die drei, ein Kohlenstoffatom umgebenden Phenylgruppen als solche eine derartige hemmende Wirkung nicht ausüben:

Zunächst ist bekannt, dass tertiäre aliphatische Radicale sich nicht in den Malonsäureester einführen lassen, was wohl Mancher geneigt war, auf die räumliche Gestalt derselben zurückzuführen. In Wirklichkeit beruht die Erscheinung indessen lediglich auf dem leichten Zerfallen der tertiären aliphatischen Halogenverbindungen in Halogenwasserstoff und Alkylene, was Henderson³⁾ dadurch bewiesen hat, dass er das tertiäre Radical:



im Gegensatz zu dem tertiären Butyl mit der grössten Leichtigkeit in den Malonsäure-Ester einführen konnte. Hier also üben die drei Phenylgruppen durchaus keine hemmende Wirkung aus.

Noch beweisender ist ein Versuch, welchen ich durch Hrn. K. Weisse anstellen liess, und über welchen dieser bereits⁴⁾ kurz berichtet hat.

Die Thatsache, dass es nicht gelingt, ein Tetraphenylmethan darzustellen, sondern dass man bei allen Versuchen zu seiner Gewinnung immer nur seine Spaltungsproducte erhält, ist früher so gedeutet worden, dass die Raumerfüllung der 4 Phenylgruppen die Anlagerung derselben an ein Kohlenstoffatom verhindere. Wenn das der Fall wäre, so könnte man vermuthen, dass auch, nachdem 3 Phenyle an 1 Kohlenstoffatom gelagert seien, welches ausserdem eine

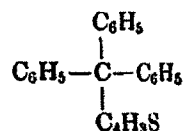
¹⁾ Ann. d. Chem. 171, 131.

²⁾ Diese Berichte 28, 1261; vergl. besonders Horstmann, in Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., 1. Bd., III. Abth., II. Capital, Braunschweig 1893, S. 446.

³⁾ Diese Berichte 20, 1014.

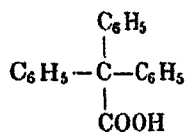
⁴⁾ Diese Berichte 28, 1537.

Carboxylgruppe trägt, die Einführung eines Alkyls an diese Gruppe durch jene Ursache räumlich erschwert sei. Derartige Gründe sind indes hier nicht im Spiel. Hrn. Weisse gelang es, das dem Tetraphenylmethan analoge Thiophenderivat:



darzustellen, ja dasselbe bildet sich mit erstaunlicher Leichtigkeit, wenn man Triphenylcarbinol und Thiophen bei Gegenwart von P_2O_5 kurze Zeit im Wasserbade unter Rückfluss sieden lässt. Die Leichtigkeit und Glattheit dieses Processes lehrt, dass die Einführung des dem Phenyl so ähnlichen Thiényls — dessen Raumanfüllung doch gewiss nicht von anderer Ordnung ist, wie diejenige des Phenyls — nicht durch irgend welche stereochemische Ursache erschwert wird, und es muss daher geschlossen werden, dass die Schwierigkeiten, welche man bisher bei der Gewinnung des Tetraphenylmethans gefunden hat, auf andere Ursachen zurückzuführen sind. In der That, da man bisher statt seiner selbst immer nur seine Spaltungsproducte erhalten hat, scheint der Körper sehr leicht zersetzbar zu sein und unter den Bedingungen, welche man zu seiner Synthese anwenden musste, nicht bestehen zu können. Sollte es gelingen, das Benzol, vielleicht durch Einführung gewisser Substituenten, reactionsfähiger zu machen und dadurch dem Thiophen in Bezug auf Leichtigkeit der synthetischen Umsetzung gleich zu stellen, so wird vermuthlich auch die Synthese des viel gesuchten Kohlenwasserstoffs gelingen ¹⁾.

Da, wie die Existenz des Weisse'schen Körpers erweist, 3 Phenyle und 1 Thienyl sich leicht und glatt an ein Kohlenstoffatom lagern lassen, so ist die Annahme, dass in der Triphenyllessigsäure:



Platz für ein einzuführendes Alkyl in Rücksicht auf die Anwesenheit von 3 Phenylen nicht vorhanden sei, mehr als unwahrscheinlich. —

¹⁾ Ich bemerke übrigens, dass es Hrn. Weisse bisher nicht gelang, Triphenylcarbinol mit Anisol zu condensiren.

Anhang: Ueber einige Derivate der Thymotinsäure.

Als das wesentlichste Ergebniss der vorstehend mitgetheilten Untersuchung betrachte ich den Nachweis, dass es, wie ich es schon vor längerer Zeit¹⁾ als Ziel hinstellte, in der That gelingt, das Molekül einer aromatischen Säure bei offener Kette in dem Sinne nachzubilden, dass eine besonders charakteristische Eigenthümlichkeit der aromatischen Säuren, ohne dass ein Benzolrest mit der Carboxylgruppe in Verbindung steht, bei dem so erhaltenen Körper zur Erscheinung kommt.

Dass die Ergebnisse auch dieser Untersuchung wiederum nicht zu Gunsten der Annahme doppelter Bindungen im Benzol sprechen, scheint mir darum nicht unerheblich, weil bei den früheren, rein chemischen Untersuchungen stets Veränderungen an dem Benzolmolekül vorgenommen werden mussten, welche, wie aus der Untersuchung A. v. Baeyer's und Bamberger's hervorgeht, den Charakter desselben gänzlich modificiren, und daher nicht immer Rückschlüsse auf das Benzol selbst zulassen. Bei der vorliegenden Arbeit sind dagegen lediglich Körper, welche die Bindungen des Benzols nachahmen, selbst untersucht, ohne dass an den letzteren irgend welche Veränderung vorgenommen wurde.

Ich möchte indessen besonders hervorheben, dass auch meine Untersuchung nur die Vertheilung der Valenzen im Benzol zum Gegenstande hat, über die interessantere Frage aber, diejenige

¹⁾ Vergl. V. Meyer, diese Berichte 28, 188: »In allgemeiner Form lautet das Estergesetz — wie es sich aus der Untersuchung der aromatischen Säuren hat ableiten lassen — dass Säuren, welche die Gruppierung

$$\begin{array}{c} \text{C-COOH} \\ | \\ \text{C} \end{array}$$
 enthalten, dann mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester bilden, wenn sich an den beiden äusseren Kohlenstoffatomen kein Wasserstoffatom befindet. Der einfachste Repräsentant derselben wäre die Verbindung:

$$\begin{array}{c} \text{R}_3\text{C} \quad \text{COOH} \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \text{CR}_2 \end{array}$$
 . Sollte eine solche Säure

[deren Darstellung nicht ohne Schwierigkeiten ist] in der That keinen Ester bilden, so würde damit ein Mittel gefunden sein, um zu prüfen, ob aliphatische Verbindungen mit offenen Ketten in Bezug auf die räumliche Stellung ihrer Atome den cyclischen Verbindungen vergleichbar sind. Ein solcher Vergleich war bisher — abgesehen von besonderen Fällen (vergl. A. v. Baeyer Ann. d. Chem. 258, 180) — ohne Ringschluss nicht möglich: die Analogie z. B. von Bernstein- und Phtalsäure zeigt sich erst bei Bildung des Anhydrids oder Imids, also beim Uebergang zu cyclischen Formen«.

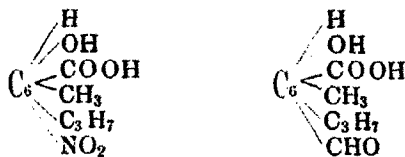
nach der Configuration des Benzols, keinerlei Auskunft giebt. Es möge mir daher gestattet sein, in einem Anhange kurz hierauf bezügliche Versuche zu berühren, welche mich in früheren Jahren lange Zeit beschäftigt haben, die aber bisher nur negative Resultate ergaben.

Da ein Kohlenstoffatom, bei welchem sämtliche Valenzen durch verschiedene Radicale gesättigt sind, Asymmetrie zeigt und dadurch bedingte optische Activität hervorruft, da ein Gleiches nach den Untersuchungen von Le Bel unter gewissen Bedingungen beim 5werthigen Stickstoff der Fall ist, so drängte sich mir die Frage auf, ob beim Benzol etwas Aehnliches möglich sei; ob also Benzol-derivate, in welchen der Rest C_6 mit 6 verschiedenen Gruppen in Verbindung steht:



die Eigenschaften von Körpern mit asymmetrischen Atomen zeigen würden. Die Beantwortung dieser Frage, wenn sie positiv erfolgte, schien geeignet weiteren Speculationen über die räumliche Natur des Benzols Stützen zu bieten. Ich suchte also Säuren von der angegebenen Constitution zu erhalten und diese dann nach den bekannten Methoden in optisch active Componenten zu spalten.

Die langwierigen, hierauf bezüglichen Versuche, welche ich gemeinsam mit Dr. Friedrich Lühn anstellte, sind, wie schon erwähnt, ohne positiven Erfolg geblieben. Als Beispiele dienten mir 2 substituirte Thymotinsäuren, Nitro- und Formyl-Thymotinsäure, welche, wie ihre folgenden Formeln zeigen, einen Benzolrest mit 6 verschiedenen Gruppen in Verbindung erhalten:



Das Material zu diesen Untersuchungen verdanke ich der ausserordentlichen Freundlichkeit des Hrn. Dr. C. Kolbe in Radebeul, welcher mir mehrere Hundert Gramm Thymotinsäure für die Zwecke dieser Untersuchung darstellte.

Nitro-Thymotinsäure.

5 g Thymotinsäure wurden in 20 g Eisessig gelöst und dazu allmählich eine Mischung von 20 g Eisessig mit 3.75 conc. Salpetersäure fliessen gelassen. Nach zweistündigem Stehen wurde durch

Zugabe von Eisstückchen gefällt, die Säure sodann auf dem Filter gesammelt und gut ausgewaschen. Die Ausbeute ist gut. Zur Reinigung wurde die rohe Säure in Sodalösung eben gelöst, durch Kochen mit Thierkohle gereinigt und das Filtrat langsam in stark verdünnte Schwefelsäure fliessen gelassen. Dann wird aus Benzol umkrystallisirt, wobei man schöne, schwach gelb gefärbte Blättchen erhält. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 173—175.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}O_5N$.

Procente: N 5.36.

Gef. » » 6.04.

Charakteristisch für die Nitrothymotinsäure ist die äusserst intensiv gelbe Färbung, die sie mit Alkalien giebt.

Das Silbersalz der Nitrothymotinsäure ist ein unlöslicher Niederschlag.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}O_5AgN$.

Procente: Ag 31.21.

Gef. » » 31.66.

Formyl-(Aldehydo-)Thymotinsäure.

Eine Lösung von 1 g Thymotinsäure in 5 ccm Natronlauge (100:43) wurde nach Zugabe von 1.5 ccm Chloroform 4 bis 5 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Schliesslich fügte man nochmals geringe Mengen von Natronlauge und Chloroform zu. Charakteristisch sind die bei der Reaction auftretenden Farbenercheinungen. Zuerst wird die Masse tief blau-violet, sodann schön roth, später roth-braun. Die Mischung wird, zur Verjagung des Chloroforms, zunächst in einer Porzellanschale erwärmt, sodann mit Salzsäure gerade neutralisirt, filtrirt, nun völlig mit Salzsäure angesäuert und mehrfach mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit saurem schweflig-saurem Natron und Wasser zur Auslaugung der Aldehydosäure geschüttelt. Aus der wässrigen Lösung wird die Säure durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden, wobei es zweckmässig ist, etwas zu erwärmen. Zur Reinigung wird die rohe Säure aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 180—185°.

Die Analyse der Säure ergab Folgendes:

Ber. für $C_{13}H_{14}O_4$.

Procente: C 64.86, H 6.3.

Gef. » » 65.14, » 6.17.

Eine Analyse des Silbersalzes ergab:

Ber. für $C_{13}H_{13}O_4Ag$.

Procente: Ag 32.32.

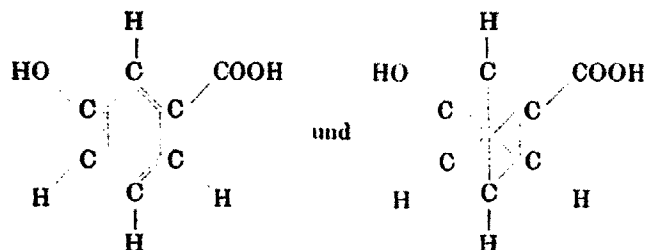
Gef. » » 33.0.

Von beiden Säuren wurde eine grosse Anzahl Alkaloidsalze bereitet, so diejenigen mit Strychnin, Cinchonin, Codeïn, Nicotin, Coniin. Die einzelnen Krystallisationen derselben wurden getrennt

gesammelt und auf Activität der erhaltenen Säuren geprüft. Wie schon erwähnt, blieben die Säuren stets inactiv. Auch Spaltungsversuche durch Culturen von Schimmelpilzen wurden systematisch ausgeführt, doch waren dieselben wegen der grossen Giftigkeit der Säuren gegenüber diesen Pilzen sehr erschwert. Nur äusserst verdünnte Lösungen konnten, unter Zusatz von anderen Nährstoffen, angewandt werden. Die Erfolglosigkeit dieser Versuche — bei welchen ich mich der sachverständigen Hülfe meines Collegen Dr. Cramer sowie meines damaligen Assistenten Dr. J. J. Sudborough zu erfreuen hatte — ist vielleicht dadurch bedingt, dass die Ernährung der Pilzculturen gar nicht auf Kosten der angewandten giftigen Säuren, sondern allein durch die zugesetzten Nährstoffe erfolgte.

Spaltungsversuche mit Metaoxybenzoësäuren.

Hier möge schliesslich noch folgender Versuch erwähnt werden: Vergleicht man die nachstehenden Formeln eines Meta-Benzolderivats $m\text{-C}_6\text{H}_4$ $\left. \begin{matrix} \text{a} \\ \text{b} \end{matrix} \right\}$, z. B. der Metaoxybenzoësäure:



so ergibt sich, dass — nach der gewöhnlichen Ausdrucksweise — die erstere kein —, die zweite wohl aber ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält:



CH

denn in der zweiten Formel ist das grösser gezeichnete Kohlenstoffatom mit den 4 verschiedenen Gruppen: H, C. COOH, C. OH und C. H verbunden, während in der ersten Formel 2 Valenzen desselben in gleichartiger Weise, nämlich beide an C. COOH, gebunden sind. Es erschien mir daher für die Frage nach der Bindung der Atome im Benzol nicht ohne Interesse, zu versuchen, ob die Metaoxybenzoësäure in optisch active Componenten gespalten werden könne. Eine grosse Anzahl von Versuchen, welche Dr. Lühn und ich mit ver-

schiedenen Alkaloïden anstellten — am meisten eignete sich dazu das Strychninsalz — lieferten indessen immer wieder völlig inactive Säure. — —

Zu den vorher geschilderten Versuchen mit substituirten Thymotinsäuren war ich wesentlich durch die Erwägung veranlasst worden, dass derartige Untersuchungen möglicherweise einen Anhalt zur Beurtheilung der Frage liefern würden, ob die Kohlenstoffatome des Benzols in einer Ebene liegen, oder aber im Sinne einer körperlichen Figur angeordnet seien.

Ich beabsichtige hierbei übrigens keineswegs, das, nach mancher Richtung sehr beachtenswerthe Sachse'sche Benzolmodell zu kritisiren, welches leider den Nachtheil hat, mit den Grundlehren der Valenztheorie in unvereinbarem Widerspruch zu stehen. Sein grosser Vorzug besteht darin, dass es im Stande ist, den principiellen Unterschied einsehen zu lassen, welcher thatsächlich zwischen den Ortho- und Paraverbindungen einerseits, den Meta-Verbindungen andererseits besteht.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

548. M. Kerschbaum: Ueber Synthesen mittels Chlorjod.

(Eingegangen am 30. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Um die Frage zu prüfen, ob das Jodatome in ähnlicher Weise wie Brom und Chlor völlig hindernd auf die Esterbildung aromatischer Säuren einwirke, wenn es sich in Orthostellung zum Carboxyl befindet, beabsichtigte ich auf Veranlassung des Hrn. Professor Victor Meyer

eine Säure von der Formel:
$$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{R} \text{---} \text{J} \end{array}$$
 darzustellen. Es erschien mög-

lich, eine solche aus dem α -Metaxylidin
$$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 zu erhalten, da

mit Sicherheit vorauszusehen war, dass dieser Körper beim Jodiren

eine Base:
$$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{J} \text{---} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 liefern werde.

Gelang es, in dieser die Amidogruppe nach Sandmeyer durch Carboxyl zu ersetzen, so musste eine Säure von der gesuchten Structur entstehen.

Die Jodirung des Xylidins versuchte ich nach den Angaben von Michael und Norton¹⁾ durch Einwirkung von Chlorjod auf das salzsaure Salz der Base zu bewirken. In der That erhielt ich die gesuchte Jodbasis, deren Amidogruppe sich leicht durch Cyan ersetzen liess. Leider bot die Verseifung des erhaltenen Nitrils Schwierigkeiten [die übrigens noch überwunden werden sollen] und wurde die gesuchte Säure bisher nicht gewonnen. Dagegen machte ich bei der Jodirung die überraschende Beobachtung, dass unter gewissen Umständen eine jodfreie Base gebildet wird, welche mein Interesse von nun ab ganz in Anspruch nahm. Im Folgenden ist über die Gewinnung derselben sowie über die Aufklärung ihrer Constitution berichtet.

Einwirkung von einem Molekül Chlorjod auf ein Molekül *as-m*-Xylidin.

Das Chlorjod liess ich in der von Michael und Norton angegebenen Weise auf die salzsaure Lösung des Xylidins einwirken. Das Reactionsproduct bestand aus einer dunkelbraunen Flüssigkeit neben reichlicher Ausscheidung eines stark jodhaltigen Harzes. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und bis zur schwach sauren Reaction mit Natronlauge versetzt. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich das Jodxylidin in bräunlichen, krystallinischen Flocken ab; durch Umkrystallisiren aus Alkohol konnte das Product leicht rein erhalten werden.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}NJ$.

Procente: J 51.91.

Gef. » » 51.46.

Da die Halogene erfahrungsgemäss die *o*- und *p*-Stellung zur Amidogruppe bevorzugen, im *as-m*-Xylidin eine *o*- und die *p*-Stellung bereits besetzt sind, so ist anzunehmen, dass sich ein *o*-Jod-*m*-Xylidin gebildet hat.

Das Jodxylidin bildet farblose zolllange Nadeln; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin.

Der Schmelzpunkt liegt bei 65°.

Das salzsaure Salz des Jodxylidins ist in Wasser verhältnissmässig schwer löslich; es scheidet sich beim Erkalten einer Lösung des Jodxylidins in warmer concentrirter Salzsäure in weissen Nadelchen ab. Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz, ohne zu schmelzen, unter Abscheidung von Salzsäuregas und Joddämpfen.

Leichter löslich in Wasser ist das salpetersaure und schwefelsaure Salz des Jodxylidins.

¹⁾ Diese Berichte 11. 107.

Die Acetylverbindung der Base kann leicht durch viertelstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnen werden. Die erkaltete Lösung wird in Alkohol eingetragen, abgedampft und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Körper bildet glänzende weisse Blättchen, welche schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 85°.

Analyse: Ber. für $C_8H_9JN \cdot COCH_3$.

Procente: N 4.84.

Gef. » » 4.66.

Das Nitril des Jodxylidins wurde nach der Sandmeyer'schen Reaction gewonnen. Die Diazotirung der Base muss wegen der Schwerlöslichkeit des salzsauren Salzes in sehr verdünnter Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden. Beim Erwärmen der Diazolösung mit der Kupfercyanürlösung scheidet sich nicht das Nitril, sondern anscheinend eine Doppelverbindung desselben mit Kupfercyanür in Form eines rothbraunen Niederschlages ab. Die Doppelverbindung wird jedoch durch Behandeln mit Schwefelammoniumlösung leicht zersetzt und kann das Nitril durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden.

Aus Ligroin umkrystallisiert bildet das Joddimethylbenzonitril ($CN:CH_3:CH_3:J = 1:2:4:6$) gelbliche Nadelchen vom Schmelzpunkt 135°, welche leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser sind.

Analyse: Ber. für C_8H_9JCN .

Procente: N 5.46.

Gef. » » 5.54.

Versuche, das Nitril zu verseifen, blieben, trotzdem die verschiedensten Methoden angewendet wurden, bisher erfolglos, sollen aber noch fortgesetzt werden. Die Schwierigkeit liegt einerseits an der leichten Eliminirbarkeit des Jodatoms, andererseits erschwert jedenfalls die Stellung der Cyangruppe (die beiden benachbarten Stellungen sind von einem Jodatom resp. einer Methylgruppe besetzt) die Verseifung allgemein; vgl. V. Meyer, diese Berichte 28, 1254.

Einwirkung von zwei Molekülen Chlorjod auf ein Molekül *as-m*-Xylidin. Tetramethyl-*o*-diamidodiphenyl.

Um die Ausbeute an Jodxylidin, die ziemlich gering war, zu erhöhen oder event. ein Dijodxylidin zu gewinnen, liess ich in gleicher Weise 2 Moleküle Chlorjod auf ein Molekül Xylidin einwirken. Die von dem jodhaltigen Harze abfiltrirte Flüssigkeit wurde, wie oben angegeben, mit Natronlauge behandelt, wobei sich Jodxylidin abschied. In dem vollständig alkalisch gemachten Filtrate entstand nach einigem Stehen ein weisser krystallinischer Niederschlag, der

sich als nicht jodhaltig erwies. Da der Körper sich als Base erwies, so lag die Vermuthung nahe, dass eine Condensation des Xylidins vorliege, was die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung auch bestätigte.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_2$.

Procente: C 80.01, H 8.33, N 11.66.

Gef. » » 80.54, » 8.33, » 11.78.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Beckmannschen Methode (Siedepunkterhöhung in ätherischer Lösung) ausgeführt und ergab folgende Werthe.

Ber. für $C_{16}H_{20}N_2$.

Molekulargewicht: 240.

Gef. » » 249, 243.

In welcher Weise die beiden Xylidinmoleküle mit einander verbunden sind, war zunächst nicht zu sagen. Durch den Nachweis zweier primärer Amidogruppen und durch die Bildung einer Imidverbindung konnte jedoch die Constitution des Körpers unzweifelhaft festgestellt werden und zwar haben wir es mit einem *o*-Diamidodixylyl zu thun von folgender Constitution:



Die Bildung dieses Körpers erklärt sich nach folgender Gleichung:



Die Ausbeute ist wechselnd; aus 10.0 g Xylidin wurden neben Jodxylidin 0.3—0.8 g dieses Körpers gewonnen.

Unter verschiedenen Versuchsbedingungen wurden folgende als die besten erkannt: 10.0 g *as-m*-Xylidin gelöst in 8.0 g conc. Salzsäure und 70.0 g Wasser werden bei 20—25° mit 27.0 g Chlorjod in der von Michael und Norton beschriebenen Weise behandelt, wozu 2½—3 Stunden erforderlich sind.

Aus Alkohol umkrystallisirt bildet die Base farblose kleine rhombische Tafeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin und Aether sind.

Der Schmp. liegt bei 180°. In kleinen Mengen destillirt der Körper nahezu unzersetzt.

Von den Salzen ist das salzsaure und schwefelsaure Salz sehr leicht löslich. Charakteristisch ist das salpetersaure Salz, welches sich aus einer Lösung der Base in wenig warmer verdünnter Salpetersäure in grossen weissen Prismen ausscheidet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_2(\text{HNO}_3)_2$.

Procente: N 15.3.

Gef. » » 15.35.

Das Platindoppelsalz scheidet sich beim Zusammenbringen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchloridlösung als krystallinischer gelber Niederschlag ab, welcher unlöslich in Wasser und Alkohol ist.

Analyse: Ber. für $\text{PtCl}_4\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2(\text{HCl})_2$.

Procente: Pt 29.86.

Gef. » » 29.98.

Die Diacetylverbindung der Base wurde durch halbstündiges Kochen derselben mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet der Körper weisse kleine Blättchen, die unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 210° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$.

Procente: N 8.64.

Gef. » » 8.25.

Da sich das *o*-Diamidodixylyl leicht diazotiren lässt, war es nicht uninteressant, auch die Azofarbstoffe der Base zu untersuchen. Die Diazotirung wurde unter Eiskühlung mit einer vorher auf Toluidin eingestellten Natriumnitritlösung vorgenommen. Es konnte auf diese Weise leicht durch Berechnung festgestellt werden, dass auf ein Molekül der Base zwei Moleküle Natriumnitrit nöthig waren, dass folglich dieselbe auch 2 primäre Amidogruppen enthält.

Mit α - und β -Naphthol bildet die Diazoverbindung schön rothe, in Wasser unlösliche Farbstoffe. Mit Salicylsäure und Phenol wurden einander ganz ähnliche, in Wasser unlösliche, gelbgrüne Farbstoffe erhalten.

Analyse des β -Naphtholfarbstoffes: Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4$.

Procente: N 10.17.

Gef. » » 9.55.

Mit Naphtionsäure und Naphtoldisulfosäure bildete die Base keinen Farbstoff. Dagegen wurde mit der Schäffer'schen Säure ($\beta_1\beta_3$ -naphtolmonosulfonsaures Natrium) ein in Wasser löslicher, schön rothbrauner Farbstoff erhalten.

Tetramethyldiphenylimid. (Tetramethylcarbazol).

Täuber¹⁾ entdeckte zwei Wege um vom *o*-Diamidodiphenyl zum Carbazol zu gelangen. Der eine besteht darin, dass er die Base mit Mineralsäuren im Rohre auf 250° erhitzte, wobei sich in fast quantitativer Ausbeute Carbazol bildete; im andern Falle trug er die Tetrazolösung der Base in überschüssige Kaliumsulfidlösung ein, wobei sich ebenfalls, statt eines Sulfids, Carbazol bildete. Ich versuchte nun auf dieselbe Weise, das Diamidodixylyl in das Imid zu verwandeln. Während das Erhitzen der Base im Rohr mit Mineral-

¹⁾ Diese Berichte 24, 127 und 26, 1703.

säuren zu keinem Resultate führte, gelang es auf dem andern Wege, zum Imid zu gelangen.

Die Base wurde auf bekannte Weise diazotirt und die Tetrazo-
lösung allmählich unter stetem Umrühren einer mit Eis gekühlten
überschüssigen Kaliumsulfidlösung zugesetzt.

Letztere wurde nach der Angabe Täuber's durch Vermischen
eines Volums 30 proc. Kalilauge mit dem gleichen Volum mit Schwefel-
wasserstoff gesättigter Kalilauge derselben Concentration dargestellt.
Als die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde das Gemisch auf
dem Wasserbade erwärmt, wobei sich neben wenig Harzabscheidung
ein gelber Niederschlag bildete. Derselbe wurde aus verdünntem
Alkohol umkrystallisirt.

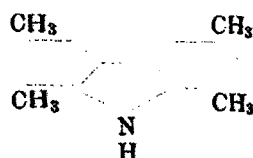
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}N$.

Procente: C 86.07, H 7.62, N 6.27.

Gef. » » 86.35, » 7.33, » 6.18.

Der Körper bildet kleine Blättchen (beim Verdunstenlassen der
Ligroinlösung krystallisirt er in Nadeln), die unlöslich in Wasser, sehr
leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol und Eisessig sind.
Beim Erhitzen destillirt er unzersetzt. In verdünnter Salzsäure und
Schwefelsäure ist er nicht löslich. In conc. Schwefelsäure löst er
sich mit gelber Farbe, welche beim Zusatz einer Spur Salpetersäure
in Grün umschlägt. Genau die gleiche Reaction giebt be-
kanntlich Carbazol — ein weiteres Argument für die Richtigkeit
meiner Auffassung des neuen Körpers.

Nach der Analyse und dem Verhalten des Körpers muss ihm die
Formel:



zugeschrieben werden.

Auffallend ist der niedere Schmelzpunkt und die leichte Löslich-
keit des Körpers. Während der Schmelzpunkt des Carbazols bei
238° liegt, schmilzt dieses substituirte Carbazol zwischen 128—129°.

Das Pikrat des Imids scheidet sich beim Zusammenbringen
warmer Lösungen des Körpers und überschüssiger Pikrinsäure in
Xylol krystallinisch aus.

Die Analyse wurde durch Zersetzen des Salzes mit Ammoniak-
lösung und Wägen der Base und des Ammoniumpikrats ausgeführt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}N \cdot C_6H_3N_3O_7$.

Procente: Tetramethyldiphenylimid 49.33, Pikrinsäure 50.66.

Gef. » » » 48.83, » 50.40.

Das Pikrat bildet rothbraune, grünlich schimmernde Nadeln, welche schon beim Kochen mit Wasser und viel Alkohol in ihre Bestandtheile zerfallen. Bei 215° sintert es zusammen, zersetzt sich jedoch sofort unter Gasentwicklung.

Einwirkung von Chlorjod auf *ps*-Cumidin.

Im *ps*-Cumidin sind, ähnlich wie beim *as-m*-Xylidin eine *o*-Stellung und die *p*-Stellung zur Amidogruppe besetzt. Man hätte erwarten können, dass hier bei Einwirkung von Chlorjod ebenfalls eine Condensation stattfindet, was jedoch nicht der Fall war. Es wurde in allen Fällen nur ein Monojod-*ps*-cumidin gebildet. Die Ausbeute an diesem war sehr gering, während die Harzbildung, hauptsächlich bei der Einwirkung von 2 Molekülen Chlorjod auf 1 Mol. der Base, eine sehr grosse war.

Das *o*-Jod-*ps*-Cumidin ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{J} : \text{CH}_2 : \text{CH}_2 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5$) bildete seidenglänzende lange Nadeln vom Schmp. 93°, in ihrem Verhalten dem Jodxylidin vollständig gleich.

Die Einwirkung von Chlorjod auf Anilin und Toluidin ergab ebenfalls kein Condensationsproduct.

Weitere Versuche müssen zeigen, in welchen Fällen diese neue Methode zur Darstellung von substituirten Diphenylen verwendet werden kann.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

549. Victor Meyer und Wilhelm Raam: Ueber die andauernde Einwirkung schwacher Erhitzung auf Knallgas.

[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingegangen am 30. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Knallgas wird, wie Jedermann weiss, in der Hitze zu Wasser, während es in der Kälte unverändert bleibt. Während aber über den Zustand desselben in hoher Temperatur kein Zweifel besteht, herrschen über das Verhalten desselben bei gewöhnlicher Temperatur zweierlei Meinungen: das Gros der Chemiker ist der Ansicht, dass keine Reaction in demselben stattfindet; die Mehrzahl der Vertreter der physikalischen Chemie aber ist überzeugt, dass eine Wasserbildung wohl eintritt, dass aber die Geschwindigkeit der Reaction eine so geringe ist, dass sie unmerklich bleibt. In der That sprechen für diese Annahme Gründe, unter welchen ich namentlich denjenigen erwähnen will, dass die Reaction bekanntlich durch Katalyse, bei Zusatz von Platinmohr, sofort wahrnehmbar wird und eine beträchtliche Geschwindigkeit erlangt. Es ist aber wahrscheinlich, dass

katalytisch wirkende Körper niemals eine nicht vorhandene Reaction einleiten, sondern nur die Geschwindigkeit derselben beträchtlich steigern. Dass die Reaction in der Kälte thatsächlich nicht wahrnehmbar ist, darf keine Verwunderung erregen, denn alle Erfahrungen auf diesem Gebiete lehren, dass die Geschwindigkeit chemischer Reactionen mit sinkender Temperatur ausserordentlich rasch abnimmt, und theoretische Betrachtungen ergeben dasselbe¹⁾. Darnach ist es wahrscheinlich, dass die Reaction beim Herabsteigen von 500° — bei welcher Temperatur dieselbe ziemlich rasch verläuft — bis auf Zimmertemperatur eine enorme Verzögerung erleidet, so dass nachweisbare Mengen Wasser erst nach Jahrhunderten oder Jahrtausenden auftreten können.

Nernst hat kürzlich²⁾ hervorgehoben, dass es nicht gleichgültig ist, ob wir eine Reaction als gar nicht vorhanden, oder als unmesabar langsam verlaufend bezeichnen. Zumal für die vorliegende Frage ist es, mit Rücksicht auf die Vorgänge in der Grove'schen Gaskette, von Interesse, nachzuweisen, dass auch bei niederer Temperatur zwischen Wasserstoff und Sauerstoff, wenn auch äusserst langsam verlaufend, Reaction stattfindet.

Ein exacter Beweis hierfür wäre zu erbringen, wenn man Knallgas sehr lange aufbewahrt und das Eintreten einer Contraction constatirte. Dass dies Ergebniss in zwei Jahren nicht eintritt, ist früher von mir ermittelt, und nach einer Angabe Berthelot's (die ich freilich in der Literatur nicht habe auffinden können) soll auch bei vieljähriger Beobachtung das gleiche Resultat erhalten worden sein. Das ist natürlich nicht anders zu erwarten.

Da uns zur Ausdehnung des Versuches auf die, nach dem oben Gesagten thatsächlich erforderliche Versuchsdauer leider die Zeit fehlt, so mussten wir uns mit einem Annäherungsversuche begnügen, welchem folgende Ueberlegung zu Grunde lag: Wir ermittelten zunächst diejenige Temperatur, bei welcher, nach der gewöhnlichen Ausdrucksweise, Knallgas eben nicht mehr reagirt, d. h. bei mehrtägiger Beobachtung keine Veränderung zeigt. Diese Temperatur fanden wir bei 300°; bei 10tägigem ununterbrochenen Erhitzen von Knallgasproben auf diese Temperatur konnten wir nämlich keine Wasserbildung constatiren. Nun wurde Knallgas dieser Temperatur während einer sehr viel längeren Zeit (65 Tage und Nächte ununterbrochen) ausgesetzt. Von der Meinung ausgehend, dass bei Temperaturen, die anscheinend zu keiner Reaction führen, dennoch bei ausserordentlich langer Erhitzung Reaction nachweisbar sein werde, erwarteten wir, dass sich nun Wasserbildung zeigen werde. Dies ist nun in der That der Fall.

¹⁾ Nernst, Theoret. Chem. 526 ff.

²⁾ Lübecker Naturforscherversammlung 1895.

Wenn nun bei 300° — welche Temperatur bei gewöhnlicher Beobachtungswaise keine Wasserbildung erkennen lässt — dennoch bei sehr langdauernder Erhitzung Reaction nachzuweisen möglich ist, so erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass auch in noch niederen Temperaturen, welche bisher überhaupt eine Reaction nicht haben erkennen lassen, bei sehr viel längerer Erhitzungsdauer Wasserbildung nachweisbar sein würde.

Die Ausführung dieser Versuche bietet mancherlei technische Schwierigkeiten und gestaltete sich nicht so einfach, als wir zunächst erwartet hatten. Im Folgenden soll kurz über dieselben berichtet werden. Die Untersuchung geschah stets nach der von Victor Meyer, Krause und Askenasy¹⁾ beschriebenen Methode durch Erhitzung der Knallgasproben in zugeschmolzenen Gefässen mit capillaren Stielen von $\frac{1}{3}$ mm lichter Weite. Das Knallgas war elektrolytisch dargestellt, von Ozon befreit und über Schwefelsäure getrocknet. Die übliche Vorsicht der Anwendung von Controlkugeln, die unter gleichen Bedingungen zugeschmolzen und unverändert aufbewahrt wurden, um beim Oeffnen der Kugeln von Temperatur und Barometerverhältnissen unabhängig zu sein, wurde auch hier angewandt, wie denn überhaupt betreffs aller Einzelheiten auf die citirten Abhandlungen verwiesen werden kann. Dass irgend gleichförmige Resultate nicht zu erwarten waren, ist ebenfalls aus jenen Abhandlungen zu entnehmen, in welchen nachgewiesen ist, dass, infolge des ungeheuren katalytischen Einflusses der Gefässwände, zwei unter den gleichen Bedingungen erhitzte Gasproben bei gleicher Versuchsdauer sehr weit abweichende Ergebnisse liefern.

In den früheren Arbeiten war nachgewiesen, dass die Wasserbildung bei 518° (P_2S_5 Dampf) sehr reichlich stattfindet, langsam im Schwefeldampfe (448°) und kaum merklich im Quecksilberdampf (350°). Unsere Versuche ergaben bezüglich des letzteren, dass bei sehr langer Erhitzung nicht unerhebliche Mengen Wasser gebildet werden.

So erhielten wir:

in 50 Stunden :	1.6 pCt
» 60 » »	1—1.6 pCt.
» 120 » »	1.9; 16.4; 0.5; 0.7; 1.2 pCt.

Die für unseren Zweck besonders wichtige Erhitzung auf 300° nahmen wir zunächst in Diphenylamindampf vor (Sdp. 305°). Bei 10tägiger Erhitzung einer Anzahl von Proben erhielten wir keine nachweisbaren Wassermengen. Für eine viel längere Erhitzung schien die Anwendung von Diphenylamin weniger bequem, da dasselbe nach einiger Zeit verharzt und auch schon bei dem oben erwähnten, relativ kurz dauernden Versuche mehrfach erneuert werden

¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 85: 269, 49.

musste. Für die langdauernde Erhitzung wurde daher ein Metallbad und eine Heizung mit einem geeigneten Regulator benutzt, welcher von Hrn. W. Raun in seiner Dissertation¹⁾ genau beschrieben worden ist. Bei dem 65tägigen Erhitzen stieg die Temperatur niemals mehr als 4–5° C. über 300° C.

Von den angewandten 6 Kugeln überlebten nur drei die ihnen zugemuthete andauernde Erhitzung, während die übrigen sprangen. In den ersteren war Wasserbildung eingetreten, welche betrug:

9.5 pCt., 0.4 pCt., 1.3 pCt.

Noch sei erwähnt, dass wir auch einen Versuch bei noch niedriger Temperatur anstellten, indem wir Knallgaskugeln während 218 Tagen und Nächten ununterbrochen im kochenden Wasserbade erhitzen. Hier war indessen, wie zu erwarten, keine nachweisbare Reaction eingetreten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

550. G. Staats: Ueber den gelben Blattfarbstoff der Herbstfärbung.

(Eingegangen am 30. October.)

Es schien mir von Interesse zu sein, festzustellen, ob bei der Herbstfärbung der Blätter das Chlorophyll in seine, zuerst von Fremy und Hoppe-Seyler²⁾ gefundenen, und später von E. Schunck³⁾ näher beschriebenen Componenten: Phylloxanthin und Phyllocyanin gespalten wird, so zwar, dass letzteres zerstört wird und das Phylloxanthin die Gelbfärbung der Blätter bewirkt.

Durch Digeriren der durch Herbstfärbung völlig gelben Blätter der Sommerlinde mit siedendem Alkohol erhält man eine intensiv gelbe Lösung. Um diese Lösung mit der des Phylloxanthins zu vergleichen, zerlegte ich nach der Methode von E. Schunck⁴⁾ durch Einleiten von Salzsäuredämpfen das Linden- sowie Pseud-Akazienchlorophyll in Phylloxanthin und Phyllocyanin. Hierbei erhielt ich aus Akazienchlorophyll ungleich mehr Phyllocyanin als aus Lindenchlorophyll. Das Linden- und Pseud-Akazienphylloxanthin zeigen die rothe Fluorescenz des Chlorophylls, während diese Erscheinung an der alkoholischen Lösung der durch Herbstfärbung gelben Linden-

¹⁾ Heidelberg 1895; vergl. auch Bodenstein, Dissert., Heidelberg 1894.

²⁾ Diese Berichte 12, 1555. ³⁾ Diese Berichte 18, Ref. 567.

⁴⁾ Diese Berichte 18, Ref. 567.

blätter nicht auftrat. Demnach ist Herbstgelb (ich empfehle den Namen Autumnixanthin) mit Phylloxanthin nicht identisch.

Durch Kalilauge erhielt ich in den siedenden alkoholischen Lösungen des Herbstgelbs der Sommerlinde und Hainbuche rothbraune Niederschläge und gelbe Lösungen. Die Niederschläge sind in Aether und Alkohol unlöslich, löslich dagegen in Wasser. Durch Salzsäure werden sie gelöst und zwar mit gelber Farbe. Setzt man jedoch die Lösungen des Herbstgelbs (Autumnixanthin) tropfenweise zu wenig siedender Salzsäure und kocht bei fortwährendem Zusetzen möglichst stark ein, so erhält man rothe Lösungen und zwar beim Lindenautumnixanthin von der Farbe des Portweins. Der durch Kalilauge in kochender Lösung erhaltene Niederschlag des Lindenautumnixanthin löst sich im Wasser mit prachtvoll granatrother Farbe, entsteht aber nur aus der Lösung von reingelben frischgefallenen Lindenblättern in grösseren Quantitäten; Blätter, welche lange auf dem Boden gelegen haben oder durch Frost verfärbt sind, geben wenig rothen Farbstoff. Bei Hainbuchenblättern wurde diese Verminderung nicht constatirt. Die rothe Kaliumverbindung, welche aus Lindenherbstgelb erhalten wurde, krystallisirt aus alkoholischem Wasser nach völligem Abdunsten desselben (bei Zimmertemperatur) in schönen oft millimeterlangen, rothgelben Nadeln. Der durch dieselbe Reaction erhaltene Farbstoff des Buchenherbstgelbs krystallisirt ebenfalls.

Auch die prachtvoll rothe alkoholische Lösung der in Herbstfärbung glühenden Blätter der Bluteiche zeigt mit Kalilauge dieselbe Reaction. Beim Zufügen der Kalilauge wird die rothe Lösung zuerst chlorophyllgrün, bald aber gelb mit Ausscheidung des rothbraunen Niederschlags, der wie bei obigen Reactionen in Aether und Alkohol unlöslich ist, sich aber mit rothgelber Farbe in Wasser löst.

Die durch Kalilauge erhaltenen Niederschläge wurden durch Salzsäure gelöst und die gelbe Farbe trat wieder auf.

Die Kaliumreaction scheint demnach für die Farbstoffe der durch Herbstfärbung veränderten Laubblätter gleichartig zu verlaufen und bildet ein Pendant zu der von E. Schunck¹⁾ beobachteten Spaltung des Chlorophylls durch Alkalien. Leider ist es mir am hiesigen Wohnorte nicht möglich, die Natur obiger Verbindungen durch Analyse festzustellen und ich erlaube mir daher diese Untersuchung dem Interesse der Hrn. Fachgenossen zu empfehlen.

Ob der durch Herbstfärbung entstandene gelbe Farbstoff, den ich nur amorph erhielt, obwohl einige seiner Verbindungen krystallisiren, im grünen Blatte schon vorgebildet ist, konnte nicht entschieden werden, denn aus den alkoholischen Lösungen wurden nur die Com-

¹⁾ Diese Berichte 25, Ref. 438 und diese Berichte 27, Ref. 364.

ponenten des Chlorophylls untersucht und die Auskochungen der Blätter der Linden, Eschen, Buchen und Eichen ergaben rothgelbe Lösungen, welche Gerbsäure enthielten. Ich erwähne diese bekannte Thatsache nur deshalb, weil ich in den Reactionsproducten des Herbstgelbs keine Gerbsäure nachweisen konnte.

Angeregt durch die Versuche von C. Timiriazeff¹⁾ stellte ich Versuche über die Entfärbung der, in der lebenden Zelle, der Herbstfärbung sehr leicht, andererseits sehr schwer unterliegenden Chlorophyllarten an.

Zu ersterer Art gehört das Buchen-, zu letzterer das Robinienchlorophyll. Nascirender Wasserstoff, Essigsäure und Schwefelsäure wirkten bei beiden Chlorophyllarten gleich stark, directes Sonnenlicht allein entfärbte das in der lebenden Zelle so resistente Robinienchlorophyll sehr schnell unter Absatz eines flockigen Niederschlags.

Für die gütige Ueberlassung seines Laboratoriums bei der Darstellung des Phylloxanthins und Phyllocyanins bin ich Hrn. Apotheker Paul Kobes zu aufrichtigstem Danke verpflichtet.

Crone a. d. Brahe im October 1895.

551. St. Niementowski und B. Orzechowski: Synthesen der Chinolinderivate aus Anthranilsäure und Aldehyden.

(II. Mittheilung über Chinolinderivate von St. Niementowski.)

[Vorgelegt d. Akad. d. Wiss. in Krakau in der Sitzung v. 4. Novbr. 1895.]

(Eingegangen am 7. November.)

In meiner ersten Mittheilung über Synthesen der Chinolinderivate²⁾ habe ich nachgewiesen, dass gewisse Ketone und Carboketon-säuren mit Anthranilsäure unter Austritt von zwei Molekülen Wasser reagiren und Derivate des γ -Oxychinolins ergeben. Ganz analog verläuft die Einwirkung aliphatischer Säureamide auf Anthranilsäure unter Bildung der δ -Oxychinazolinderivate³⁾. Von demselben Gesichtspunkte und nach derselben Richtung sollte nun das Verhalten dieser Säure den fetten Aldehyden gegenüber geprüft werden. Insofern die Anthranilsäure gleichzeitig als Säure und Base, als Amin reagiren kann, war von vorn herein im Hinblick auf die Arbeiten von Friedländer und Göhring, Döbner und v. Miller und C. Beyer eine Complication des Reactionsverlaufes vorauszu-

¹⁾ Diese Berichte 19, Ref. 355.

²⁾ St. Niementowski, diese Berichte 27, 1394.

³⁾ St. Niementowski. Journ. f. prakt. Chem. 51, 564.

sehen. In der That gelang es mir, in einem einzigen Falle, die Bildung des Condensationsproductes als γ -Oxychinolinderivates durchzuführen, in allen anderen entstanden neue Körper im Sinne der Döbner-Miller'schen Chinaldinsynthese.

Auf ihr Verhalten gegen Anthranilsäure sind folgende Aldehyde untersucht worden: Methanal, Aethanal, Pentanal, Chloral, Propanal und Oenanthol. Bei den drei ersten waren die Resultate derartig wenig versprechend, dass die Untersuchung theilweise sistirt worden ist. — dagegen am günstigsten gestalteten sich die Verhältnisse bei dem Oenanthol.

Zum Speciellen übergehend sei hervorgehoben, dass:

1) Die Darstellung reiner Schiff'scher Base aus Aethanal angesichts der Unbeständigkeit der Verbindung nicht gelingen wollte.

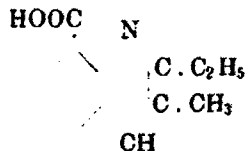
2) Leicht war dagegen diese Aufgabe, dank der ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit der Verbindung:



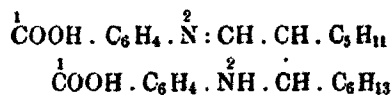
bei dem Chloral erreicht.

3) Propanal ergab vor allem Propenylanthranilsäure und als weiteres Condensationsproduct

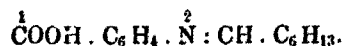
4) im Sinne der Döbner-Miller'schen Chinaldinsynthesen, β -Methyl- α -äthyl-chinolincarbonsäure:



5) Oenanthol und Anthranilsäure lieferten als erstes Condensationsproduct eine bimolekulare Schiff'sche Base $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$, welche analog den von v. Miller und Plöchl¹⁾ studirten Körpern zusammengesetzt sein dürfte:

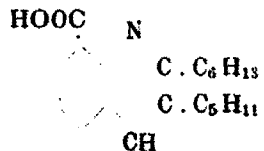


6) Diese geht beim Erhitzen in die monomolekulare Form einer Heptylidenanthranilsäure über:

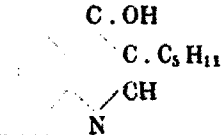


¹⁾ W. v. Miller und J. Plöchl, diese Berichte 25, 2021.

7) Von der Heptylidenanthranilsäure gelangt man leicht und auf verschiedenen Wegen zur β -Amyl- α -hexylchinolincarbonsäure:



8) doch nur unter bestimmten Bedingungen zum β -Amyl- γ -Oxychinolin:



9) Unter nicht näher festgestellten Bedingungen entsteht aus Oenanthol und Anthranilsäure neben Schiff'schen Basen ein Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ als Nebenproduct.

Anthranilsäure und Aethanal. Aethylidenanthranilsäure.

Die Einwirkung des Acetaldehyds auf Anthranilsäure verläuft sehr energisch und unter bedeutender Wärmeentwicklung. Nur ein einziges Mal wurde beim unmittelbaren Vermischen beider Körper die Bildung einer prachtvoll krystallisirten Substanz beobachtet, die indessen leider nicht analysirt werden konnte. Annähernd reine Aethylidenanthranilsäure wurde gewöhnlich wie folgt dargestellt: In einem geräumigen, wo möglich von aussen gekühltem Mörser, wurden successive kleine Portionen der Anthranilsäure und Aethanal zusammengebracht und mittels Pistill tüchtig durchknetet. Die nach einiger Zeit erhärtete Substanz wurde gepulvert und aus Aether krystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel sich ausscheidende Krystallmassen besitzen keinen constanten Schmelzpunkt — derselbe liegt in den Grenzen von $100-140^\circ$ — je nach dem Reinheitsgrade der Fraction. Durch zahlreiche Analysen wurde festgestellt, dass die ursprünglich im Reactionproducte enthaltene Aethylidenanthranilsäure schon durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether in ihre Bestandtheile zersetzt wird; in Folge der Unbeständigkeit der Substanz wurde ein Reindarstellen derselben unmöglich.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$.

Procente: C 66.26, H 5.50, N 8.59.

Gef. » » 64.89, 65.47, » 5.57, 5.37, » 8.76.

Die Analysen beweisen indessen zur Genüge, dass die Reaction durch die einfachste Gleichung



veranschaulicht wird.

In der Voraussetzung, dass diese Schiff'sche Base unter dem Einfluss der Salzsäure zum Chinolinderivate condensirt werde, wurde sie mit concentrirter Salzsäure einige Zeit gekocht. Das schön krystallisirte Reactionsproduct erwies sich aber bei der Analyse als reines chlorwasserstoffsäures Salz der Anthranilsäure,

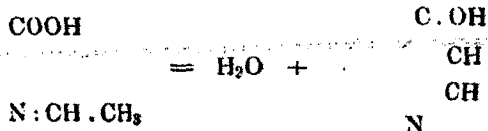
Analyse: Ber. für $C_7H_7NO_2 \cdot HCl$.

Procente: C 48.41, H 4.61, N 8.07

Gef. " " 48.52, " 5.12, " 8.97,

also auch unter dem Einfluss concentrirter Säuren findet die hydrolytische Spaltung statt.

Angesichts des Interesses, welches eventuelle Verwirklichung der Gleichung



beansprucht, sollen die Versuche mit Aethylidenanthranilsäure weiter fortgesetzt werden.

Anthranilsäure und Chloral.

Trichloräthylidenanthranilsäure.

Trichloräthylidenanthranilsäure wurde in ganz analoger Weise wie die vorhergehende Verbindung dargestellt und nach dem Entfernen des überschüssigen Chlorals durch Auswaschen mit Wasser aus Aether unkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_9H_6NO_2Cl_3$.

Procente: C 40.52, H 2.25, N 5.26, Cl 39.96.

Gef. " " 40.01, " 2.33, " 5.58, " 39.68.

In krystallographischer Hinsicht wurde die Substanz von Hrn. Dr. A. Fock mit folgendem Resultate untersucht:

»Rhombisch

$a : b : c = 0.8941 : 1 : ?$

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

Die Krystalle sind meist tafelförmig nach einer Fläche des Prismas m und bis zu 7 mm lang bzw. breit und bis zu $1\frac{1}{2}$ mm dick. Randflächen konnten nicht aufgefunden werden.

$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0)$

$m : c = (110) : (001)$

Beobachtet:

$83^\circ 36'$

$90^\circ 0'$

Ebene der optischen Axen = $c = \{001\}$.

Erste Mittellinie = Axe a .

2 E klein, durch jede der Prismenflächen tritt eine Axe aus, und zwar scheinbar um circa 43° (Na-licht) geneigt gegen die zugehörige Normale in der Richtung zur Axe a.

Dispersion der Axen recht stark.

Nach den beiden Prismenflächen existirt eine vollkommene Spaltbarkeit, welche dem Grade nach indessen deutlich verschieden ist, so dass man auf das monokline System schliessen möchte, aber die optische Untersuchung — soweit sie durchgeführt werden konnte — spricht für das rhombische System.

Die Trichloräthylidenanthranilsäure schmilzt bei 152° . In organischen Solventien, besonders in der Siedehitze leicht löslich. In kaltem Wasser unlöslich, in kochendem zersetzt sie sich unter Ausscheidung von Anthranilsäure und Chloroform; ebenso zersetzend wirken Säuren und Alkalien.

Als Nebenproducte bei der Condensation der Anthranilsäure und Chloral entstehen noch ein in Alkohol schwer, in Wasser unlöslicher Körper, Schmp. 166° und ein violetter Farbstoff, Substanzen deren Untersuchung im Gange ist.

Anthranilsäure und Propanal.

Propylidenanthranilsäure.

Das bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Reactionsproduct molekularer Mengen von Anthranilsäure und Propanal bildet eine gelbe undurchsichtige halb feste Masse, welche mit kaltem Aether behandelt die Propylidenanthranilsäure als gelbes Pulver zurücklässt.

Analyse: Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{N:CH} \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Procente: C 67.79, H 6.22, N 7.91.

Gef. » » 67.59, » 6.75, » 7.34.

Im Capillarrohr schmilzt die Substanz bei 115° zu einem bernsteingelben Oele, welches bei $140-150^\circ$ sich unter Gasentwicklung zersetzt.

Unlöslich in Mineralsäuren, löslich in Alkalien. Aus diesen Lösungen wird es durch Säuren als milchig-gelber, flockiger Niederschlag ausgefällt. In organischen Solventien sehr leicht löslich zu Flüssigkeiten von lebhafter blauer Fluorescenz.

β -Methyl- α -äthylchinolin- α -carbonsäure.

50 g fein gepulverter Anthranilsäure wurden portionenweise in einen geräumigen, 50 g Propanal fassenden Kolben eingetragen. Wegen bedeutender Wärmeentwicklung und in Anbetracht grosser Flüchtigkeit des Aldehydes muss für Eiskühlung vorgesorgt werden.

Nachdem nach längerem Stehenlassen der Kolbeninhalt dickflüssig geworden ist, wurde zum Zwecke der Ueberführung der Propyliden-

anthranilsäure in die neue Verbindung einige Zeit im Wasserbade unterm Kühler erhitzt. Die resultierende orangeroth, spröde Masse kann auf verschiedene Weise weiter verarbeitet werden. Am raschesten gelangt man zum Ziele durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und schliesslich Eisessig. Einmaliges Ueberführen der Säure in Natrium- oder Kaliumsalz, Wiederausfällen durch Essigsäure erhöhen den Reinheitsgrad des Productes.

Die Ausbeute an chemisch reiner Substanz beträgt ca. 20 pCt. der angewandten Anthranilsäure.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}NO_2$

Procente: C 72.56, H 6.05, N 6.51.

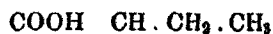
Gef. » » 72.72, 72.95, » 6.66, 6.10, » 6.76, 6.71.

β -Methyl- α -äthylchinolincarbonsäure krystallisirt in blassgelben Nadeln oder Blättern vom Schmp. 221°. Ihrem chemischen Verhalten nach ist sie zugleich Säure und Base; sie ist löslich bei gewöhnlicher Temperatur in Säuren und Alkalilösungen, in kohlensauren Alkalien erst in der Siedehitze.

Schwer löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, etwas leichter löslich in Aethylacetat und Eisessig, beinahe unlöslich in Aether. Schwer löslich in siedendem Wasser, krystallisirt daraus in feinen Nadeln.

Methyläthylacroleinanthranilsäure.

Diese Schiff'sche Base von der Structur



findet sich in grösseren Mengen in den Mutterlängen der vorhergehenden Säure. In annähernd reinem Zustande wurde die Verbindung folgendermaassen gewonnen: Die nach dem Abdestilliren des Weingeistes aus den genannten Mutterlängen zurückbleibenden dickflüssigen Massen wurden in Natronlauge gelöst, filtrirt und mit Salzsäure in Form schmutzig-gelber Flocken ausgefällt. Der Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet in Aether gelöst, von geringen Quantitäten dunkelbrauner Harze abfiltrirt und mit Calciumchlorid entwässert. Die ätherische Lösung wurde sodann zur Trockne abgedampft, die zurückbleibende bernsteingelbe Masse an der Luft getrocknet und analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}NO_2$.

Procente: C 71.89, H 6.91, N 6.45.

Gef. » » 70.76, » 7.34, » 6.73.

Methyläthylacroleinanthranilsäure besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sie erweicht bei 100° und zersetzt sich bei ca. 105° C.

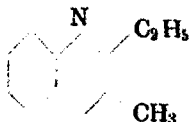
Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse ähnelt sie am nächsten der Propanalanthranilsäure. Für die Auffassung der Substanz als Schiff'sche Base von der angegebenen Structur beweisend sind folgende Umstände:

In alkoholischen Lösungen liefert die Substanz nach längerem Stehen an der Luft ganz geringe Mengen der Methyläthylchinolin-carbonsäure, Schmp. 221°.

Bei der trocknen Destillation resultirt hier dasselbe Methyläthylchinolin, welches auch aus β -Methyl- α -äthylchinolin-*o*-carbonsäure entsteht.

β -Methyl- α -äthylchinolin.

O. Doebner und W. v. Miller¹⁾ beschrieben vor Jahren unter diesem Namen eine von F. H. Kugler aus Anilin und Propionaldehyd dargestellte Base, und gaben derselben folgende Formel:



Diese Verbindung wurde auch aus β -Methyl- α -äthylchinolin-*o*-carbonsäure durch trockne oder Zinkstaubdestillation erhalten:



Aus einem mit hoch angesetztem Seitenrohr versehenen Fractionskölbchen destillirt bei 268° in Folge Zersetzung der Säure ein bald erstarrendes Oel, welches durch Auflösen in Aether von geringen Mengen mitgerissener Säure befreit, nach dem Verdunsten des Aethers als weisse Krystallmasse vom Schmp. 56° zurückbleibt.

Die Analyse und die nähere Untersuchung der Eigenschaften ergab die Identität mit der Eingangs erwähnten Base.

Analys: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$.

Procente: C 84.21, H 7.60, N 8.19.

Gef. „ „ 84.31, „ 7.74, „ 9.02.

Die bei der Zinkstaubdestillation der β -Methyl- α -äthylchinolin-*o*-carbonsäure Schmp. 221° erhaltene Base besass dieselbe procentische Zusammensetzung:

Gef. Procente: C 84.04, H 8.19.

und ergab ein in verästelten Blättchen oder Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz, Schmp. und Zersetzungspunkt 238°, welches in lufttrocknem Zustande zwei Molekeln Krystallwasser enthielt:

Analys: Ber. für $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Procente: H_2O 4.57.

Gef. „ „ 4.68.

¹⁾ O. Doebner und W. v. Miller, diese Berichte 17, 1714.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: C 38.32, H 3.73, Pt 25.92.

Gef. » » 38.88, » 4.17, » 25.83.

Die Base verharrte hartnäckig in flüssigem Zustande und konnte nicht zum Erstarren gebracht werden, weder durch bedeutende Temperaturerniedrigung, noch durch Impfen mit Krystallen derselben Gattung; vielleicht ist dieses Verhalten durch Anwesenheit geringer Mengen hydrirter Chinoline zu erklären?

Bezüglich des Platindoppelsalzes muss ich bemerken, dass Kugler entweder unter ganz anderen Bedingungen gearbeitet und in Folge dessen das Salz wasserfrei bekommen hat, oder den Wassergehalt desselben einfach übersehen hat, indem er ein bei höherer Temperatur getrocknetes Salz direct zur Platinbestimmung verwandte.

Dieselbe Base entsteht auch bei der trocknen Destillation der Methyläthylacroleinanthraniisäure. Die Identität wurde durch Stickstoffbestimmung in der freien Base

Analyse: Ber. Procente: N 8.19

Gef. » » 8.56

Darstellung und Analyse des Platindoppelsalzes

Ber. Procente: Pt 25.92

Gef. » » 26.38

festgestellt.

Das β -Methyl- α -äthylchinolin ist aber nicht das einzige bei dieser Zersetzung auftretende Product. Von 300 bis ca. 390° destilliren bedeutende Mengen dickflüssiger gelber Oele, deren Farbe bei 395 bis 425° in Orangeroth übergeht. Diese letztere, beim Erkalten glasig erstarrende Fraction lieferte nach dem Auflösen in Aether eine ganz geringe Quantität gelber, in Alkohol ziemlich schwer löslicher Nadeln, Schmp. ca. 262°. Die nähere Untersuchung dieser Substanzen ist noch nicht abgeschlossen.

Anthranilsäure und Oenanthol.

Polymere Heptylidenanthranilsäure, $C_{28}H_{38}N_2O_4$.

Aequimolekulare Mengen beider Componenten reagiren energisch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Nachdem die Heftigkeit der Reaction etwas nachgelassen hat, wurde noch kurze Zeit im Wasserbade, oder über freier Flamme gelinde erwärmt. Die anfangs klare dickflüssige Masse wurde beim Erkalten fest und undurchsichtig. In diesem Stadium wurde sie mit kaltem Aether behandelt, das zurückbleibende getrocknet, nochmals mit Aether extrahirt und wiederholt aus Alkohol, Aceton oder Aether umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{38}N_2O_4$.

Procente: C 72.10, H 8.15,

Gef. » » 72.09, 70.90, 71.17, 71.38, » 8.23, 8.47, 8.11,

Procente: N 6.00.

Gef. » » 6.68, 6.12, 6.01.

Das Molekulargewicht wurde für diese Substanz aus der Gefrierpunktserniedrigung einer phenolischen Lösung bestimmt. Werthe, die mit der angenommenen Formel $C_{28}H_{38}N_2O_4$ annähernd stimmen, sind schwer zu erhalten, erstens wegen der geringen Löslichkeit meiner Substanz in Phenol — und zweitens wegen der schon bei wenig erhöhter Temperatur vor sich gehenden Spaltung der Moleküle $C_{28}H_{38}N_2O_4$ in die einfachere $C_{14}H_{19}NO_2$.

g Phenol	g Substanz	beobachtete Depression des Gefrierpunktes	Molekulargewicht
28.75	0.661	0.40°	425
20.424	0.342	0.37°	322
20.424	0.342	0.415°	286

Molekulargewicht berechnet = 466.

In Eisessiglösung wurden Werthe gefunden, die auf gänzlichen Zerfall des Moleküles in diesem Lösungsmittel hindeuten.

Die polymere Heptylidenanthranilsäure krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmp. 183°.

In kochendem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Mineralsäuren, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur; bei erhöhten Wärmegraden erleidet die Substanz weitergehende Veränderung.

In organischen Solventien im Allgemeinen wenig löslich.

Heptylidenanthranilsäure, $C_{14}H_{19}NO_2$.

Wurde erhalten durch länger andauerndes Erhitzen der polymeren Modification vom Schmp. 183° auf eine nahe dem Schmelzpunkte liegende Temperatur — oder direct bei der Einwirkung des Oenanthols auf Anthranilsäure, falls bis zu dem Zeitpunkte erhitzt wurde, wo das erkaltete Reactionsproduct ein klares und durchsichtiges Glas bildet. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether erhält man die Substanz vom constanten Schmp. 93°.

Analyse: Ber. für $COOH \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_{13}$

Procente: C 72.10, H 8.15, N 6.00.

Gef. » » 72.32, 72.73, 72.59, » 8.06, 8.33, » 6.55.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in Phenollösung durchgeführt:

g Phenol	g Substanz	Depression des Gefrierpunktes	Molekulargewicht
26.87	0.6155	0.78	224
26.87	0.6155	0.81	215
15.4	0.437	0.86	244
15.4	0.437	0.94	224
15.4	0.592	1.17	232

Berechnet für $C_{14}H_{19}NO_2$. M = 233.

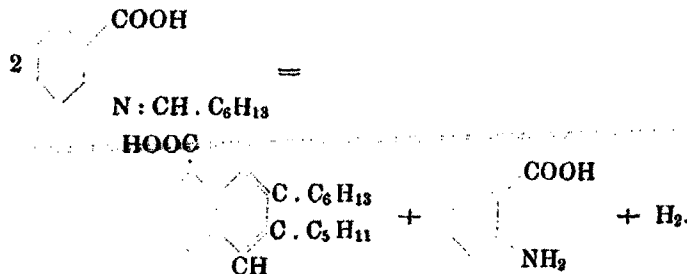
Heptylidenanthranilsäure ist ausgezeichnet durch besondere Krystallisationsfähigkeit ihrer ätherischen Lösungen.

Sie schmilzt bei 93° C. Unlöslich in kaltem Wasser, in siedendem schmilzt sie zum Oele. Löslich in Alkalien — unlöslich in Mineralsäuren, — beiderartige Agentien führen nach längerer Einwirkungsdauer die Umwandlung in β -Amyl- α -hexylchinolincarbonsäure herbei.

In organischen Solventien bedeutend leichter löslich als die polymere Modification.

β -Amyl- α -hexylchinolin-*o*-carbonsäure.

Entsteht aus der vorhergehenden Verbindung auf verschiedenen Wegen nach dem Schema



Die Umwandlung kann überaus bequem durch Erhitzen mit conc. Salzsäure oder Alkalilauge bewerkstelligt werden. Zusatz von Wasser fällt aus den Reactionsproducten weisse Nadeln aus, welche aus Aether oder Alkohol umkrystallisirt wurden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_2$.

Procente: C 77.06, H 8.87, N 4.28.

Gef. » 77.17, 77.43, » 9.58, 8.95, » 4.98.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes wurde in Phenollösung aus der Depression des Gefrierpunktes vorgenommen.

g Phenol	g Substanz	Depression des Gefrierpunktes	Molekulargewicht
29.43	0.6000	0.50°	302
19.00	0.4025	0.46°	340
19.00	0.4025	0.50°	313
19.00	0.5780	0.73°	308
19.00	0.5780	0.77°	292

Molekulargewicht ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_2 = 327$.

β -Amyl- α -hexylchinolincarbonsäure schmilzt bei 69° C. Sie ist leicht löslich in organischen Solventien wie Alkohol, Aether, Benzol, besonders in der Siedehitze. Unlöslich in kaltem Wasser.

Die Untersuchung der Krystallform dieser Substanz verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. A. Fock in Berlin:

»Rhombisch $a : b : c = 0.4727 : 1 : \infty$.

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$, $m = \{110\} \infty P$,

$n = \{120\} \infty \bar{P} 2$, $l = \{210\} \infty \bar{P} 2$ und $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$

Die farblosen Krystalle sind theils prismatisch nach Verticalaxe, theils tafelförmig nach dem Pinacoid $b \{010\}$ und zeigen eine Länge bis zu 7 mm und eine Dicke bis zu $\frac{1}{2}$ mm. Von den Prismenflächen herrschen diejenigen der primären Form m vor. An den Enden der prismatischen Individuen konnte zum Theil eine Pyramide aufgefunden werden, indessen waren die Flächen derselben zu unvollkommen, um eine Messung zuzulassen.

Beobachtet	Berechnet
$b : m = (010) : (110) = 64^{\circ} 42'$	
$b : n = (010) : (120) = 46^{\circ} 49'$	$46^{\circ} 36\frac{1}{2}'$
$b : l = (010) : (210) = 76^{\circ} 28'$	$76^{\circ} 42'$

Spaltbarkeit vollkommen nach $a \{100\}$.

Ebene der optischen Axen = Basis $\{001\}$.

Erste Mittellinie = Axe a .

2E sehr gross, die Axen erscheinen im Polarisationsinstrument ganz am Rande des Gesichtsfeldes.

Dispersion der Axen wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht deutlich zu erkennen.

Die β -Amyl- α -hexylchinolin- o -carbonsäure besitzt gleichzeitig den Character einer Säure und Base: bildet Salze mit conc. Mineralsäuren und starken alkalischen Laugen, welche jedoch schon in verdünnten wässrigen Lösungen in ihre Bestandtheile zerfallen.

Das salzsaure Salz krystallisirt in weissen seideglänzenden Nadeln Schmp. 200° und entsteht durch Einleiten trockner Chlorwasserstoffsäure in die ätherische Lösung der Heptylidenanthranilsäure Schmp. 93° , ein Verfahren welches auch als Darstellungsmethode der Amylhexylchinolincarbonsäure verwendet werden kann.

Ausser den geschilderten, der Säuren oder Alkalien sich bedienenden Methoden der Darstellung der β -Amyl- α -hexylchinolin- o -carbonsäure wurde im weiteren Verlaufe der Arbeit gefunden, dass dieselbe aus Heptylidenanthranilsäure vom Schmp. 93° einerseits, and Essigsäureanhydrid resp. Oenanthol andererseits, oder beim einfachen Erhitzen jener Säure, in diesem letzteren Falle nicht ohne Nebenproducte, ebenfalls gebildet wird.

Es wurden z. B. 10 g Heptylidenanthranilsäure und 20 g Essigsäureanhydrid unterm Rückfluss 2 Stunden lang kochen gelassen. Im Laufe der Nacht schied sich die Amylhexylchinolincarbonsäure im Betrage von ca. 4 g aus und ergab nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol folgende analytischen Resultate:

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{29}NO_2$.

Procente: C 77.06, H 8.87.

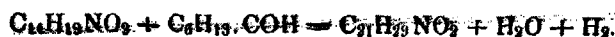
Gef. » » 76.55, 76.20, » 10.04, 9.67.

Die mit 4 fachem Wasserquantum versetzten Filtrate lieferten 8 g weiße, bei 72—90° schmelzende Substanz, aus der durch fractionirte Krystallisation weitere Mengen der Säure vom Schmp. 69° und Acetantranilsäure vom Schmp. 185° isolirt wurden.

Analyse: Ber. für $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
 Procente: C 60.33, H 5.03.
 Gef. » » 60.31, » 5.19.

Die Condensation verlief demnach genau nach der Gleichung
 $2\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O} = \text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2$.

Vielleicht noch glatter findet die Reaction der Heptylidenantranilsäure mit Oenanthol statt. Aequimolekulare Mengen beider Stoffe reagiren schon im Wasserbade unter Ausscheidung von Wasser im Sinne der Gleichung



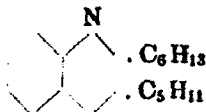
Nach genügend langem Erhitzen bleibt die Ausbeute an reiner Säure nicht weit hinter der berechneten zurück.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_2$.
 Procente: C 77.06, H 8.87.
 Gef. » » 77.00, » 8.88.

Als interessant mag erwähnt werden, dass das ganze System nach dem Erhitzen ein höheres Gewicht besass als vorher, infolge des Hinzutretens des Sauerstoffes der Luft, auf dessen Kosten die Oxydation sich vollzogen hat. Die ganze Reaction bildet einen interessanten Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus der Döbner und v. Miller'schen Chinaldinsynthesen.

β -Amyl- α -hexylchinolin.

Die Structur der β -Amyl- α -hexylchinolin- σ -carbonsäure ergibt sich aus ihrer Spaltung in Kohlensäure und die längst bekannte, aus Oenanthol und Anilin in Gegenwart von Salzsäure dargestellte Base¹⁾ von der Formel:



Die Spaltung der Säure wurde wie beim entsprechenden Propanalderivate durch trockne oder Zinkstaubdestillation erzielt. In beiden Fällen entstanden Oele von den charakteristischen in der Literatur angegebenen Eigenschaften und constantem Siedepunkt 355°, dieselben besaßen auch annähernd die geforderte procentische Zusammensetzung:

¹⁾ O. Doebner und W. v. Miller, diese Berichte 17, 1719.

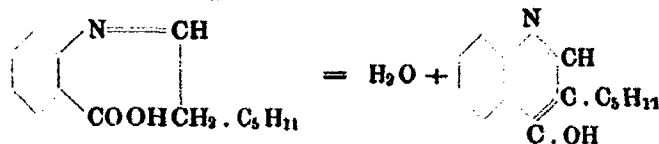
Analyse: Ber. für $C_{20}H_{25}N$.
 Procents: C 84.81, H 10.25, N 4.94.
 Gef. » » 84.56, 83.74, 83.88, » 10.18, 10.18, » 5.31, 5.39, 4.10.

γ -Oxy- β -amylchinolin.

Die Bildung dieser Verbindung haben wir zum ersten Male beobachtet als Heptylidenanthranilsäure, Schmp. 93° , im zugeschmolzenen Rohre 30 Stunden lang auf 200° erhitzt wurde. Neben Kohlensäure, Anilin und Wasser wurde im Rohre eine feste Substanz vorgefunden, welche aus Aether in breiten, weissen, seideglänzenden Nadeln, Schmp. 85° , auskrystallisirte.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}NO$.
 Procents: C 78.14, H 7.91, N 6.51.
 Gef. » » 78.27, » 8.26, » 7.57, 7.39.

Die neue Verbindung entstand nach dem Schema



also analog dem Vorgange der Condensation der Anthranilsäure und Acetophenon zum γ -Oxy- α -Phenylchinolin ¹⁾).

Die Ausbeute betrug 10 pCt. der angewandten Heptylidenanthranilsäure.

γ -Oxy- β -amylchinolin charakterisirt sich besonders durch schönen Seidenglanz seiner Nadeln. In organischen Solventien ist der Körper im Allgemeinen ziemlich leicht löslich. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkalien und Säuren.

Die Gewinnung grösserer Mengen des γ -Oxy- β -amylchinolins ist keine leichte Aufgabe: das Operiren in zugeschmolzenen Röhren konnte allerdings durch Erhitzen in offenen Kölbchen im Metallbade auf 190 – 200° ersetzt, und die Zeit des Erhitzens bis auf 3 Stunden gekürzt werden, doch das Isoliren der reinen Substanz bereitete Schwierigkeiten. Es entstanden nämlich bei dieser Art der Darstellung neben eigenthümlich isonitrilartig riechenden Oelen feste Substanzen, die durch mühsame Krystallisationen aus 96 pCt. oder sehr stark verdünntem Alkohol in zwei Fractionen zerlegt wurden. Der höher schmelzende Antheil wurde auf γ -Oxy- β -amylchinolin verarbeitet, der von 50 – 65° schmelzende enthält wahrscheinlich β -Amyl- α -hexylchinolin-*o*-carbonsäure. Nachdem diese letztere Substanz nur als Resultat gleichzeitiger Oxydation auftreten kann, soll versucht werden, die Bildung dieses Körpers durch Ausschluss der atmosphärischen Luft während des Erhitzens zu umgehen.

¹⁾ St. Niementowski, diese Berichte 27, 1396.

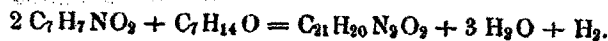
Nach Beschaffung einiger Gramm des γ -Oxy- β -amylchinolins soll zur Controlle der angenommenen Structurformel die Zinkstaubdestillation ausgeführt werden.

Der Körper $C_{21}H_{20}N_2O_2$?

Wie ich schon in der Einleitung hervorgehoben habe, entsteht bei der Condensation der Anthranilsäure mit Oenanthol unter nicht näher festgestellten Bedingungen in sehr geringer Menge eine Substanz von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{21}H_{20}N_2O_2$ oder $C_{21}H_{22}N_2O_2$.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{20}N_2O_2$ Procente: C 75.90, H 6.02, N 8.43.
 » « $C_{21}H_{22}N_2O_2$ » » 75.45, » 6.59, » 8.38.
 Gef. » » 75.79, » 6.28, » 8.50.

Die gefundenen Zahlen kommen am nächsten der ersten Formel $C_{21}H_{20}N_2O_2$, einem Condensationsproducte im Sinne folgender Gleichung:



Der neue Körper krystallisirt in strohgelben Nadeln Schmp. 243° ; in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in den meist gebrauchten organischen Solventien. Unlöslich in Mineralsäuren und Alkalien.

Wegen Mangels an Material musste die nähere Untersuchung der Substanz ausbleiben.

Lemberg, im October 1895. Technische Hochschule.
 Laboratorium für allgemeine Chemie.

552. P. Jannasch: Ueber die Aufschliessung der Silicate durch Borsäure.

(Eingeg. am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

[Vorläufige Mittheilung.]

Um ungestört einige Zeit über den obigen Gegenstand arbeiten zu können, theile ich schon jetzt mit, dass mir und H. Heidenreich die Aufschliessung von Silikaten durch ein Zusammenschmelzen derselben mit Borsäure vollkommen gelungen ist. Hierzu mischen wir 1 g feines Silicatpulver mit der 5—6fachen Menge zuvor entwässerter Säure, worauf das Ganze 15—20 Minuten lang kräftig geglüht wird. Die so erhaltene Schmelze ist entweder fast vollständig, oder unter Hinterlassung grösserer Mengen von Kieselsäureflocken in heissem Wasser und Alkohol löslich. Diese Lösung dampft man nun zur Trockne, am Schluss wiederholt unter Zusatz von starker Salzsäure und Methylalkohol zur Verjagung der Borsäure, worauf die Analyse nach der üblichen Weise erfolgt. Wir haben bereits eine Reihe

genauer Kieselsäurebestimmungen nach der Borsäure-Methode ausgeführt. Da sich nach den Beobachtungen von Gooch die Borsäure sehr leicht als Borsäuremethylether verflüchtigen lässt ¹⁾, so gestaltet sich die Borsäureschmelze der Silikate noch viel einfacher und zeitsparender als die erst kürzlich von mir empfohlene Aufschliessung derselben mit reinem Bleicarbonat ²⁾.

Nähere Mittheilungen über die Einzelheiten des von uns gearbeiteten Verfahrens behalten wir uns vor.

Heidelberg, Univ.-Laboratorium, November 1895.

553. P. Jannaach: Bemerkung.

(Eingegangen am 2. November.)

Die in dem vorigen Hefte dieser Berichte S. 2459 von A. Töhl gemachte Mittheilung der synthetischen Gewinnung von Aethyl- und Propylmesitylen veranlasst mich, hiermit auf das bereits mit H. Kolb unternommene Studium des Propylmesitylens zu verzichten, dafür werde ich aber die schon zu weit vorgeschrittene und im engsten Zusammenhange mit meinen wieder aufgenommenen Arbeiten über das Isodurool ³⁾ stehende Untersuchung des Aethylmesitylens mit H. Wigner ⁴⁾ zusammen fortsetzen. Um weitere Collisionen thunlichst zu vermeiden, erlaube ich mir schliesslich noch anzugeben, dass H. Kolb jetzt das Phenylmesitylen aus Monobrommesitylen, Brombenzol und Natrium zu erhalten versucht und Hr. Dr. Keyser Triäthylbenzol von dem früher von Aschenbrandt und mir ⁵⁾ beschriebenen *p*-Diäthylbenzol aus darstellt, während Hr. Bodé über *p*-Dibutylbenzol und *p*-Diamylbenzol (vom *p*-Dibrombenzol ⁶⁾ aus) arbeitet.

Heidelberg, November 1895. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Chem. News 55, 7; diese Berichte 20, Ref. 118.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 364.

³⁾ Diese Berichte 27, 2521, 3441; 28, 531.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 2027. ⁵⁾ Ann. d. Chem. 216, 211.

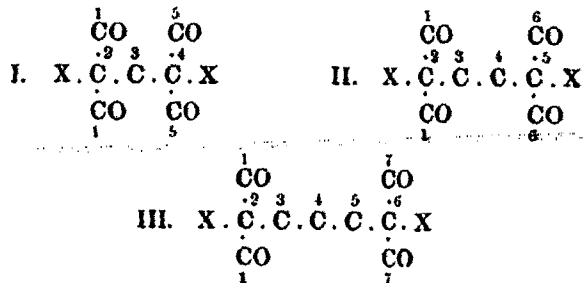
⁶⁾ Diese Berichte 10, 1354.

554. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.
II. Conjugirte Malonsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

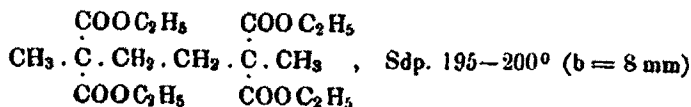
(Eingegangen am 9. November.)

Die Verkettung zweier Malonsäureesterreste durch Umsetzung der Natriumverbindungen mit Dihalogenmethanen hat bisher zu folgenden Typen geführt:



Zur Erzeugung des Typus I hat man sich des Methylenejodids¹⁾, zur Darstellung der Typen II und III des Aethylenbromids²⁾ bzw. Trimethylenbromids³⁾ bedient. Da die Bereitung genügender Mengen reinen Methylenebromids auf grosse Schwierigkeiten stiess, musste der systematische Vergleich des quantitativen Reactionsverlaufs vorläufig auf die beiden Typen II und III beschränkt werden. Hierbei hat es sich aufs Deutlichste ergeben, dass die nach der dynamischen Hypothese voranzusehenden Verkettungsschwierigkeiten beim Typus II (Collisionen 1—6) grosse sind, während beim Typus III (Verzweigungen auf den Positionen 1—7) die Verkettung glatter verläuft.

Die Umsetzung von Natriummethylmalonester mit Aethylenbromid führt nach R. Marburg nur zu geringen Mengen des normalen Verkettungsproductes (α -Dimethyldicarboxyadipinsäuretetraäthylester):

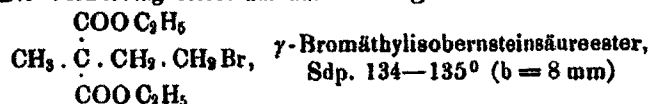


¹⁾ O. Dressel, Ann. d. Chem. 256, 192. — C. A. Bischoff, diese Berichte 23, 1465. — K. Auwers und F. Thorpe, Ann. d. Chem. 285, 321.

²⁾ W. H. Perkin, Journ. of the chem. soc. 51, 2. — R. Marburg, diese Berichte 28, 8. — J. Kitzing, diese Berichte 27, 1578.

³⁾ W. H. Perkin, Journ. of the chem. soc. 51, 240 und diese Berichte 18, 3248. — A. v. Baeyer, Ann. d. Chem. 278, 101.

Die Verkettung bleibt auf halbem Wege stehen:



Da in Folge dessen natürlich Natriummethylmalonester unangegriffen bleibt, so ist das lange Andauern der alkalischen Reaction nicht zu verwundern.

1. Aethylenbromid und Alkylmalonester.

Die im Folgenden gegebenen Zahlen zeigen, dass bei keinem der verschiedenen Alkylmalonester die normale Verkettung in nennenswerther Weise eingetreten ist. Die erhaltenen Hauptfractionen sind als Gemische der Ausgangsester mit den gebromten Estern des eben formulierten Typus anzusehen. Der relativ grosse Verlust an gasförmigen Zersetzungsproducten bei der Destillation ist darauf zurückzuführen, dass ein Theil der Ester verseift wurde. Die so entstandenen Natriumverbindungen lösten sich im Rohöl und zersetzten sich dann bei der Destillation. Am Reichlichsten war dies beim Isobutylderivat der Fall.

Als Ausgangsmaterialien wurden verwendet:

Aethylenbromid,	Sdp. 132° bei 758 mm
Methylmalonsäurediäthylester,	Sdp. 194—200°
Aethyl	› 205—215°
Propyl	› 219—230°
Isopropyl	› 210—220°
Isobutyl	› 222—232°
Isoamyl	› 240—250°
Allyl	› 220—230°

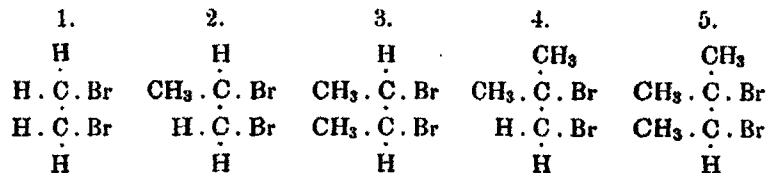
46 g Natrium wurden in 700 ccm absolutem Alkohol gelöst. Je 70 ccm dieser Lösung wurden mit den in der Tabelle angegebenen Mengen der Alkylmalonester vermischt und nach Zusatz von je 21 g Aethylenbromid am Rückflusskühler im Warmbad gekocht. Nach 10stündigem Kochen und zwei Nächten langem Stehen reagierten sämtliche Portionen noch alkalisch. Daraufhin wurden zu jeder Portion 4 g Aethylenbromid zugefügt. Nach 7stündigem Kochen war noch immer alkalische Reaction vorhanden. Diese verschwand erst, als nochmals je 2 g Aethylenbromid zugefügt und noch einmal 7 Stunden gekocht wurden. Zur Aufarbeitung wurden die erkalteten Massen mit 75 ccm absolutem Aether versetzt. Das Bromnatrium und die organischen Natriumsalze wurden abfiltrirt mit Zuhülfenahme von 50 ccm Waschäther. Die ätherisch-alkoholischen Filtrate wurden an der Luft mit eingesenktem Thermometer bis 100° abdestillirt und sodann das erhaltene Rohöl im Vacuum (b = 20 mm) fractionirt bis zur beginnenden Zersetzung (Z).

Fraction:	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₅
20–100°	18.4	1.0	1.9	1.4	4.7	2.4	3.3
100–120°	2.5	20.9	21.9	21.1	5.5	1.3	1.7
120–140°	1.3	Z. 122°	8.2	9.9	14.5	2.4	19.1
140–160°	1.8	—	Z. 135°	Z. 125°	6.0	5.7	5.2
160–180°	Z. 150°	—	—	—	Z. 155°	11.7	3.1
180–200°	—	—	—	—	—	9.6	1.0
Summa:	24.0	21.9	32.0	32.4	30.7	33.1	33.4
Rückstand .	5.5	3.9	3.9	3.4	4.7	5.7	4.5
Gasverlust .	6.7	5.6	10.2	10.4	14.3	11.8	8.6
Roböl	36.2	31.4	46.1	46.2	49.7	50.6	46.5
Verwendeter Malonester	35.0	33.0	40.5	40.5	43.0	46.0	40.0

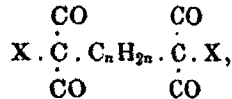
Bei Isoamyl stieg der Druck von 130° auf 100 mm, bei Allyl von 140° allmählich auf 70 mm in Folge von Gasentwicklung.

Dass die Verkettungsschwierigkeiten auch hier unter Umständen überwunden werden können, geht unter anderem hervor aus der Erfahrung J. Kitzing's ¹⁾, welcher das Dimethylproduct durch Umsetzung von Natriummethylmalonester mit Aethylenbromid in Toluollösung erhielt, wozu allerdings 50–60 Stunden lang gekocht werden musste.

Von dem ursprünglichen Plan, auch den Einfluss der am conjugirenden Reste sitzenden Alkylgruppen zu studiren:



will ich hier nur mittheilen, dass nach meinen eigenen Versuchen, sowie nach freundlicher brieflicher Mittheilung des Hrn. W. H. Perkin jun. auf normalen Verkettungsverlauf in alkoholischer Lösung nicht zu rechnen ist: keine einzige der sub 2–5 formulirten Verbindungen reagirt normal zu



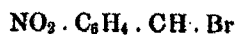
sondern es treten abnorme Producte auf, z. B. aus No. 5 der Kohlenwasserstoff



während sich die Malonsäureesterreste unter einander verketteten.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1578.

Diese Beobachtung habe ich in ganz analoger Weise schon früher beim Dinitrostilbendibromür¹⁾,



gemacht.

2. Trimethylenbromid und Malon(bezw. Methylmalon)ester.

Verwendet: I. 4.6 g Na, 32 g Malonester, 22 g Trimethylenbromid.

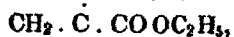
II. 4.6 g », 35 g Methylmalonester, 22 g »

III. 9.2 g », 70 g » , 44 g »

Reaction I war nach zweistündigem Kochen und Stehenlassen über Nacht, II nach dreistündigem Kochen und Stehen über Nacht, III nach anderthalbstündigem Kochen neutral. Aufarbeitung und Rectification wie im vorigen Kapitel. Bei der Destillation im Vacuum stieg der Druck bei I erst von 240° an auf 60 mm; bei II von 180° an auf 90 mm, war aber bei 200 — 210° wieder auf 20 mm gesunken; bei III stand die Quecksilbersäule während der ganzen Destillation auf 10 mm. Ein Siedepunkt wurde bei 206° beobachtet.

	I	II	III
b	20 mm	20 mm	10 mm
20 — 100°	1.0	1.75	8.5
100 — 120°	9.6	8.3	9.8
120 — 140°	1.85	4.5	2.0
140 — 160°	0.8	1.4	2.0
160 — 180°	0.5	3.55	2.2
180 — 200°	0.5	1.45	2.8
200 — 210°	0.5	1.1	23.0
210 — 220°	0.35	1.8	1.8
220 — 230°	3.4	7.45	1.0
230 — 240°	5.0	1.5	1.7
240 — 245°	3.1	1.0	—
Summa	26.6	33.8	54.8
Rückstand . . .	4.0	3.6	5.0
Gasverlust . . .	4.4	5.1	15.2
Rohöl	35.0	42.5	75.0

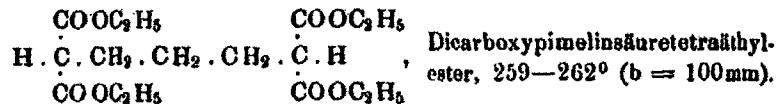
Die normalen Verkettungsproducte im Falle I sieden:



Tetramethylen dicarbonsäureester,

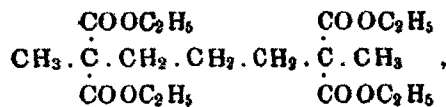
220 — 221° (b = 720 mm),

¹⁾ Diese Berichte 21, 2077.



Sie sind daher in obigen Fractionen 100—120° bzw. 230—240° enthalten.

Das normale Verkettungsproduct der Reaction II bzw. III Heptan-2,6-tetramethylsäureäthylester,



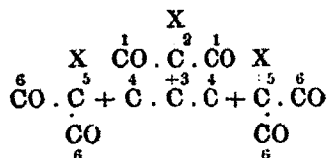
muss danach in den Fractionen II 220—230° (b = 20 mm) und III 200—210° (b = 10 mm) enthalten sein. Diese farblosen Oele gaben in der That bei der Analyse die erwarteten Werthe:

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_8$.

	Procen-	C	H
	te:	58.77,	8.25.
Gef. II.	»	58.79,	8.30.
III.	»	58.21,	8.21.

3. Allyltribromid und Natrium(bzw. Methyl-)malonester.

Der Typus



deutet auf besondere Verkettungsschwierigkeiten hin, sind doch die kritischen Positionen 1 bzw. 6 im Malonester durch sechs-, beim Methylmalonester neunfach durch Kohlenstoffatome besetzt. Das folgende Zahlenergebniss bestätigt die Richtigkeit der Voraussicht.

Verwendet:

I. 4.6 g Na, 32 g Malonester:	46 g Alkohol, 20 g Allyltribromid.
II. 4.6 g » , 35 g Methylmalonester:	46 g , 22 g »

Reaction I wurde nach dreistündigem Kochen und Stehenlassen über Nacht unterbrochen, da die auftretende intensiv carminrothe Farbe verhinderte, das Eintreten neutraler Reaction zu erkennen.

Reaction II zeigte nach vierstündigem Kochen und Stehenlassen über Nacht noch deutlich alkalische Reaction. Es wurde daher nach Zusatz von 3 g Bromid noch 2 Stunden lang gekocht. Hierbei war die Farbe so dunkel geworden, dass auf Neutralität nicht geprüft werden konnte. Die Destillation der in derselben Weise wie in Kap. I aufgearbeiteten Masse ergab folgendes Bild:

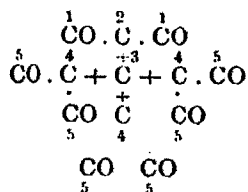
b	I	II
	20 mm	10 mm
— 100°	1.35	17.3
100 — 120°	10.1	4.5
120 — 140°	1.7	3.6
140 — 160°	4.0	9.5
160 — 180°	—	1.6
Summa	17.15	36.5
Rückstand . .	5.5	3.0
Vorlust	9.35	3.5
Rohöl	32.0	42.0

Bei I begann die Zersetzung unter Gasentwicklung bei 135°, der Druck stieg auf 200 mm; bei II trat Zersetzung oberhalb 160° ein, indem der Druck auf 20 mm stieg.

Die niedrigen Siedepunkte der Hauptfraction und die geringe Menge der oberhalb 180° nachgebliebenen Oele lassen den anormalen Verlauf der Reaction deutlich erkennen.

4. Kohlenstofftetrachlorid und Natriummalonsäureester.

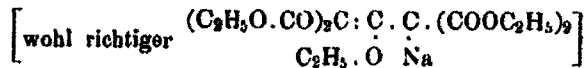
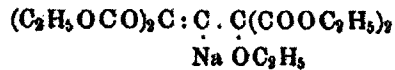
Den Typus



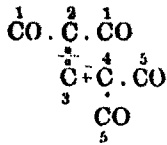
will M. C. Chabrie¹⁾ erzeugt haben. Der genannte Forscher hat aus der Analyse eines Kaliumsalzes $\text{C}[\text{CH}(\text{COOK})_2]_4$, welches durch Verseifung des achtbasischen Esters entstanden sein soll, die Formel des Verkettungsproductes im Sinne des obigen Schemas begründet. Nebenbei bemerkt, hat Chabrie bei der Berechnung der Ingredienzmengen einen Fehler gemacht, da zur Umsetzung von 4.6 g Natrium nicht 3.9, sondern 7.8 g Chlorid erforderlich sind. Bei der Wiederholung der Reaction wurde mit grösster Deutlichkeit nachgewiesen, dass die Umsetzung des Chlorides mit Mononatriummalonester anormal verläuft, gleichgiltig ob die von Chabrie gewonnene Chloridmenge oder die theoretisch berechnete zur Anwendung kam. Die Umsetzung des Tetrachlorkohlenstoffes mit Dinatriummalonester wurde nicht weiter verfolgt, da inzwischen N. Zelinsky und A. Doroschewski²⁾ das Reactionsproduct

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 7, 19.

²⁾ Diese Berichte 27, 3375.



beschrieben haben. Demselben liegt das Skelett



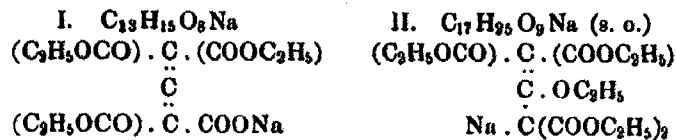
zu Grunde, welches bedeutend weniger Collisionen der kritischen Stellen 1—5 aufweist als das am Eingang dieses Kapitels skizzirte, bisher nicht auffindbare System. Zur Begründung meiner Behauptung, dass die Erzeugung des achtbasischen Esters auf Schwierigkeiten stößt, mögen folgende Beobachtungen dienen.

Verwendet wurden zu 2 Portionen je 11.5 g Natrium, 120 g abs. Alkohol, 10 g Malonester, 19.5 g Tetrachlorkohlenstoff, die 20 Stunden am Kühler gekocht wurden. Sodann wurde die Masse im Vacuum abdestillirt, bis das in die Flüssigkeit gesenkte Thermometer 60° zeigte. Die Vorlage stand in Eis, um den nicht in Reaction getretenen Tetrachlorkohlenstoff nachzuweisen. Die Destillate wurden mit chlorfreier Natronlauge (40 g NaOH) 4 Stunden gekocht, der Alkohol abdestillirt und im Rückstand nach Verdünnung mit Wasser der Chlorgehalt nach Volhard's Methode ermittelt (s. die Tabelle).

Aus dem Destillationsrückstand wurden durch Ausziehen mit siedendem Alkohol und Aether die organischen Bestandtheile, soweit als möglich, entfernt. Das Hinterbleibende bestand hauptsächlich aus Chlornatrium. Aus den vorgenommenen Chlorbestimmungen sind die in der Tabelle für Natrium und Chlor eingesetzten Zahlen berechnet, ebenso die in dieser Partie der Reactionsmasse enthaltenen Mengen organischer Substanz (I. Horizontalreihe).

Aus den alkoholischen Auskochungen fällte Aether gelbe organische Natriumverbindungen, von denen Natriumbestimmungen ausgeführt wurden. Die II. Horizontalreihe zeigt die Ausbeute an diesen Substanzen an.

Was die Natur dieser Natriumverbindungen betrifft, so scheinen dieselben in naher Beziehung zu dem von Zelinsky und Doroschewsky isolirten Product zu stehen. Verschiedene Fractionen, durch Umlösen in Alkohol und Wiederfällen mittels Aether gewonnen, enthielten 6.31, 6.36, 7.26, 7.32, 7.92, 8.39 pCt. Na; 47.46, 47.95, 49.11, 49.45 pCt. C; 5.70, 5.99, 6.06, 6.16 pCt. H. — Für die Formeln



berechnen sich

	C	H	Na
Procente: I.	48.45	4.85	7.14
» II.	51.51	6.31	5.80

Die alkoholisch-ätherischen Filtrate dieser Natriumverbindungen lieferten nach dem Eindampfen und längerem Stehen in der Kälte Krystalle des Acetylentetracarbonsäureesters (Schmp. 76°), $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_8$.

Procente: C 52.83, H 6.92.

Gef. » 53.05, 52.84, » 6.81, 7.02.

Die ölige Mutterlauge dieser Krystalle betrug, zu constantem Gewicht getrocknet, 23 bzw. 26 g. Bei der Rectification an der Luft wurden die Antheile zwischen 190—200° als Malonester erkannt und durch Ueberführung mittels Natriumäthylat und Jod in Acetylentetracarbonsäureester identificirt¹⁾. Aus den höher siedenden Antheilen (s. Tabelle) konnte noch mehr Acetylentetracarbonsäureester nachgewiesen werden, sodass für den Chabrié'schen Ester fast nichts übrig bleibt, wie die Tabelle zeigt.

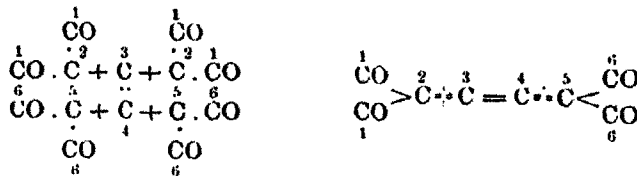
Verwendet in Gramm	Na		Cl		org. Substanz	
	11.5		18.0		81.5	
Gefunden	I	II	I	II	I	II
NaCl	7.992	7.606	12.336	11.740	8.472	5.254
org. Na-Salze	2.495	3.004	—	—	29.005	32.796
CCl ₄	—	—	2.485	3.479	—	—
Acetylenester	—	—	—	—	12.1	10.7
Malonester	—	—	—	—	12.0	10.7
Nebenfraction	—	—	—	—	11.0	15.3
Summen	10.487	10.610	14.821	15.219	72.577	74.750

Die Differenzen erscheinen gering im Hinblick auf die unvermeidlichen Verluste beim Isoliren der verschiedenen Antheile.

Die Anlagerung von vier Malonsäureesterresten an ein Kohlenstoffatom ist mithin nicht gelungen. Dies erinnert an die seither stets vergeblich angestrebte Erzeugung des Tetraphenylmethans. Auch das

¹⁾ C. A. Bischoff und H. Siebert, Ann. d. Chem. 239, 95.

Hexaphenyläthan hat man bekanntlich bis jetzt nicht erhalten können, wohl aber das Tetrphenyläthylen. Die in den folgenden Kapiteln 5 und 6 beschriebenen Versuche wurden unternommen, um zu erfahren, ob auch die Verkettung der Systeme:



auf Schwierigkeiten stösst.

5. Tetrachloräthan und Malonsäureester.

A. Mononatrium. Verwendet: 32 g Ester, 4.6 g Natrium, 46 g Alkohol, 8.3 g Chlorid. Nach 85 stündigem Kochen reagirt das Gemisch noch deutlich alkalisch (Phenolphthaleïn). Dabei war das Entweichen von Acetylen gas nur in geringer Menge zu beobachten.

Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse führte zu keinen isolirbaren neuen Producten, was nicht zu verwundern war, da sich nur 26.95 bezw. 26.89 pCt. Chlor mit dem Natrium umgesetzt hatten.

B. Dinatrium. Verwendet: 32 g Ester, 9.2 g Natrium, 92 g Alkohol, 16.6 g Chlorid. Auch hier war nach 85 stündigem Kochen noch alkalische Reaction vorhanden. Chlor hatten sich 44.63 bezw. 44.90 pCt. umgesetzt. Die entwickelte Gasmenge (Acetylen) war nur gering. Aus der angesäuerten Reaktionsmasse konnten mittels Aether dunkel gefärbte Oele ausgezogen werden, die keine Tendenz zum Krystallisiren besaßen und sich bei der Destillation im Vacuum schon zersetzten, als die Dampftemperatur 150° betrug.

Um zu erfahren, ob das Tetrajodäthan im Stande sei, die der Verkettung sich entgegenstellenden Schwierigkeiten zu überwinden, wurden die folgenden Versuche angestellt.

6. Tetrajodäthan und Malonsäureester.

Das Jodid (Dijodoform) war von der Firma Gehe & Co. in Dresden bezogen und schmolz in Uebereinstimmung mit den Angaben Maquenne's¹⁾ bei 192°. Die Umsetzung vollzog sich viel rascher als bei der im Cap. 5 beschriebenen Chlorverbindung. Gleichwohl hatte eine Verkettung zu den normalen Producten nicht stattgefunden, wie die folgenden Beobachtungen zeigen.

A. Mononatrium in alkoholischer Lösung. Bei Verwendung von 4.6 g Natrium nach halbstündigem Kochen neutral, starker

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 7, 777.

Acetylgengeruch. Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterblieb ein Oel und ein bräunliches Pulver. Diese wurden durch Filtriren getrennt. Aus dem Filtrat fällte Aether einen Niederschlag (b), der wie das zuerst gewonnene Pulver (a) an der Luft leicht zerfloss bzw. verschmierte. Die Mengen betragen: a) 16 g enthaltend 14.4 g NaJ (Volhard'sche Methode), b) 13 g enthaltend 8.58 g NaJ; zusammen also 22.98 g NaJ (ber. 30 g). Organische Natriumverbindungen waren mithin 7.02 g entstanden. Die ätherischen Filtrate, mit dem ursprünglich gewonnenen Oel vereinigt, wurden im Vacuum destillirt. Dabei wurden folgende Fractionen aufgefangen:

I. 120°. Diese erwies sich bei der Rectification an der Luft als Malonester (Sdp. 197°); II. 120—140°; III. 180—200°; diese letzteren Fractionen erstarrten in der Kälte und lieferten nach dem Absaugen auf Thonplatten, Umkrystallisiren aus Ligroin: Dicarbin-tetracarbonsäureester, Schmp. 56° ($C_2H_5OCO)_2C : C(COOC_2H_5)_2$.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}O_8$.

Procente: C 53.17, H 6.33.

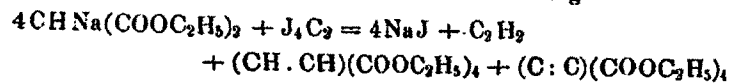
Gef. » » 52.85, » 6.30.

Eine Wiederholung des Versuches, bei welcher längere Zeit bei Anwesenheit von Aether, also bei niedrigerer Temperatur gekocht wurde, gestattete ausser den eben beschriebenen Producten eine kleine Menge Acetylentetracarbonsäureester, Schmp. 76°, nachzuweisen.

B. Dinatrium in alkoholischer Lösung. Bei Verwendung von 4.6 g Natrium trat neutrale Reaction erst nach 12stündigem Kochen ein. Auch hier wurde Acetylen am Geruch erkannt. Die Aufarbeitung lieferte 24.5 g pulverigen Niederschlag, enthaltend 14.2 g Jodnatrium und 10.3 g organische Natriumsalze. Die ätherischen Filtrate gaben Krystalle, die sich als ein Gemenge von Dicarbin-tetra- und Acetylentetracarbonsäureester erwiesen. War somit der Beweis erbracht, dass bei der Umsetzung die Malonesterreste sich unter einander verketteten (anormaler Process), so blieb noch aufzuklären, ob das seines Jods beraubte Aethenradical sich in nennenswerther Menge an dem Zustandekommen der beobachteten Natriumverbindungen betheiligte. Diese selbst luden wegen ihrer Verschmierbarkeit zur näheren Untersuchung nicht ein. Die folgende Tabelle zeigt, dass das Aethenradical zum grössten Theil bei der Umsetzung in Acetylen verwandelt wird. Die Colonne I enthält einen Controlversuch, welcher den Einfluss reiner Natriumäthylatlösung (4.6 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol) auf Tetraiodäthen aufklären soll.

	I	II	III
Ccm NaOC ₂ H ₅ -Lösung	5	5	5
Entsprechend Gramm Natrium	0.23	0.23	0.23
Verwendetes C ₂ J ₄	1.33	1.33	1.33
Verwendeter Malonester	—	1.6	0.8
Barometerstand mm	753	753	753
Temperatur des Gases	22°	22°	19°
Gefunden cem Acetylen	24.2	46.6	44.1
Reducirt auf 0° in 760 mm	22.18	42.72	41.0
Acetylen in Gramm	0.02584	0.0497	0.0477
» » pCt. der Theorie	39.8	76.4	73.4

Hieraus ist ersichtlich, dass sowohl Mono- als Dinatriummalonester nahezu gleiche Mengen Acetylen und zwar etwa doppelt so viel als Natriumäthylat erzeugen. Berücksichtigt man, dass nach einer gewissen Quantität Acetylen beim Sieden des Alkohols zurückgehalten wird, so hat man darauf zu schliessen, dass der Aethaurest an der Verkettung mit Malonesterresten nur in äusserst geringem Betrage beteiligt sein kann und daher die Gleichung:



den Ausdruck für den abnormen Verlauf des Processes enthält.

Um zu erfahren, ob der Einfluss des Lösungsmittels (Alkohol) dem Verkettungsvorgang schädlich sei, wurden auch Versuche in Xylollösung angestellt. Diese ergaben in der That, dass bis zum Eintritt neutraler Reaction beim Mononatriummalonester (verwendet 0.23 g Na) nur 45.5 -- 52.6 pCt. Acetylen entstanden. Aber auch hier trat als abnormes Verkettungsproduct der Acetylentetracarbonsäureester auf, so dass die der Verkettung entgegenstehenden Schwierigkeiten jedenfalls nicht leicht gehoben werden können.

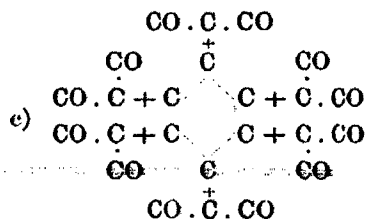
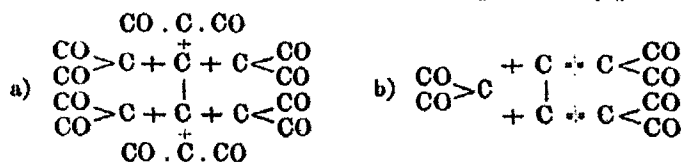
7. Hexachloräthan und Hexachlorbenzol.

Die Einwirkung dieser beiden Chloride auf Mono- bzw. Dinatriummalonsäureester in alkoholischer Lösung vollzieht sich, wie vorauszusehen, sehr träge. Die Aufarbeitung erfolgte nach 85 stündigem Kochen.

Verwendet: a) 32 g Ester, 4.6 g Na, 7.9 g Perchloräthan.
 b) 32 » » 9.2 » » 15.8 » »
 c) 32 » » 4.6 » » 9.5 g Perchlorbenzol.

Umgesetzt: a) 37.7—37.8 pCt. Chlor.
 b) 59.4—59.5 » »
 c) 10.1—10.5 » »

Der erwünschte negative Erfolg zeigt an, dass man der Synthese der folgenden, Collisionen an den kritischen Stellen in reichstem Maasse enthaltenden, Systeme grossen Schwierigkeiten begegnen wird.



An der Ausführung der beschriebenen Versuche beteiligten sich die Herren C. Blacher und St. Brzosowski, für deren Hülfe ich gern auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Riga, $\frac{26. \text{October}}{7. \text{November}}$ 1895.

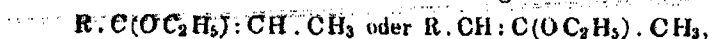
555. Carl Hell: Ueber Darstellung von Ketonen aus aromatischen Propenyl- ($\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$) verbindungen.

(Eingegangen am 13. November.)

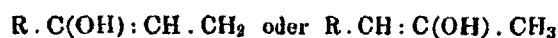
Im Begriff, eine Mittheilung über Bromderivate des Isoanethols an die Redaction der Berichte abzusenden, erhalte ich von Prof. Wallach in Göttingen einen Separatabdruck einer am 11. Mai d. J. der Kgl. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Göttingen mitgetheilten und in ihren Nachrichten veröffentlichten Abhandlung nebst einem Schreiben vom 8. d. Mts., worin der verehrte Fachgenosse mir mittheilt, dass er die in meinem Laboratorium gleichfalls schon im vorigen Wintersemester begonnene und seither weiter studirte Reaction über die Einwirkung von Natriumalkoholat auf die Dibromide des Anethols und die Aether des Isoeugenols gleichfalls in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen habe, und dass die während des Sommers in seinem Laboratorium ausgeführten Versuche den Reactionsverlauf und die Constitution der bei dieser Reaction erhaltenen Ketone vollständig klargelegt hätten, wie dies aus einer in dem nächsten Hefte der Berichte zu erwartenden Publication zu entnehmen sein werde.

Da ich nun auch seit der am 13. August der Redaction einge-
reichten und im Ferienhefte der Berichte erschienenen Mittheilung
von Portmann und mir unablässig in dem weiteren Verfolg der
Reaction thätig gewesen bin, und wie ich glaube, entscheidende An-
haltspunkte über den Reactionsverlauf und die Constitution der frag-
lichen Ketone aufgefunden habe, so kann ich es nicht unterlassen,
noch vor Kenntniss der weiteren Resultate von Wallach den Antheil
festzulegen, den mein Laboratorium an der Auffindung und Erklärung
dieser Reaction gehabt hat.

Wie in der gemeinschaftlich mit Hrn. Portmann ausgeführten
Untersuchung¹⁾ nachgewiesen wurde, bilden sich bei der Einwirkung
von Natriumäthylat auf das Dibromid des Aethyl- oder Methyl-
isoeugenols ganz ebenso wie bei dem Dibromid des Anethols leicht
destillirbare Aether von der Zusammensetzung

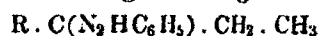


welche langsam schon beim Stehen an der Luft des Laboratoriums,
fast momentan in Berührung von verdünnten Säuren sich unter Ab-
spaltung von Alkohol in feste, gut krystallisirbare Verbindungen ver-
wandeln, von denen wir auf Grund der analytischen Ergebnisse an-
genommen haben, dass sie aus



bestehen. Die gleich zu Beginn des Wintersemesters wieder aufge-
nommenen Versuche haben nun den unzweideutigen Beweis erbracht,
dass gleichzeitig mit der Verseifung auch eine Umwandlung in ein
Keton vor sich geht.

Es ist Hrn. Portmann gelungen, durch Einwirkung von
Phenylhydrazin aus den beiden Ketonen des Methyl- und Aethyl-
isoeugenols gut krystallisirende Hydrazone zu erhalten, von denen
das aus dem Aethylisoeugenol erhaltene bei 86—87°, das aus dem
Methylisoeugenol dargestellte bei 102—103° schmilzt. Die Elementar-
analyse dieser Körper stimmt ganz vorzüglich mit der Formel



überein.

Noch weiter. Durch Einwirkung von Brom entstehen mono-
bromirte Ketone, deren Bildung insofern von dem grössten Interesse
ist, als die aus den Ketonen des Anetholdibromids und Monobrom-
anetholdibromids durch diesen Bromirungsprocess von Hrn. Hollen-
berg erhaltenen gebromten Ketone sich als vollständig identisch mit

¹⁾ Diese Berichte 28, 2088.

²⁾ Vergl. Journ. f. prakt. Chem. (2) 51, 422; 52, 193; sowie Inaugural-
dissertation von Günthert, Erlangen 1889; Inauguraldissertation von Breu-
ninger, Erlangen 1890.

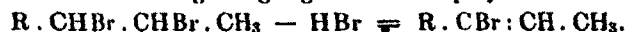
denjenigen gebromten Ketonen erwiesen haben, welche schon viel früher durch eine ganz andere Reaction aus dem Anetholdibromid und Monobromanetholdibromid, nämlich durch Einwirkung von Chromsäure in Eisessigsäurelösung dargestellt und beschrieben worden sind. Durch diese Identität ist aber auch gleichzeitig ein entscheidender Aufschluss über die Constitution dieser Ketone erbracht. Aus der in Aussicht gestellten Mittheilung von Gaab und mir über Derivate des Isoanethols lässt sich entnehmen, dass das aus dem Monobromisoanetholdibromid durch Oxydation mit Chromsäure resultirende Keton noch sämtliche Bromatome im Molekül enthält und dass somit die Umwandlung zu einem Keton in der Weise erfolgt, dass die dem Benzolrest zunächst liegende CH_2 -Gruppe in die CO -Gruppe sich umwandelt, und dass daher kein Grund vorhanden ist, auch bei dem Anetholdibromid von der Zusammensetzung $\text{R} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ nicht ebenfalls diese Umwandlung an der dem aromatischen Kern zunächst liegenden Gruppe CHBr anzunehmen.

Wenn daher das aus dem Anetholdibromid durch die Einwirkung des Natriumalkoholats resultirende Keton bei der Bromirung in dasselbe gebromte Keton übergeht, das bei der Einwirkung von Chromsäure und Eisessig aus dem Anetholdibromid direct entsteht, wenn ferner das aus dem Monobromanetholdibromid bei der Alkoholatbehandlung entstehende Monobromketon $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ bei der Bromirung das gleiche zweifach gebromte Keton liefert, wie wenn das Monobromanetholdibromid mit Chromsäure in Eisessig oxydirt wird, so ist meines Erachtens kein Zweifel mehr vorhanden, dass die aus der Alkoholatreaction hervorgehenden Ketone nur die Constitution $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ besitzen können.

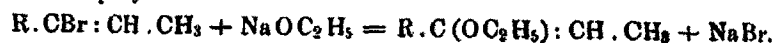
In Betreff des Reactionsverlaufes bei der Einwirkung des Natriumäthylats auf die Propenyldibromide haben unsere Untersuchungen gleichfalls ausser dem schon mitgetheilten ätherartigen Zwischenproduct das Vorhandensein einer noch bromhaltigen Verbindung erbracht. Wird nämlich die Einwirkung des Natriumäthylats in einer verdünnteren Lösung und unter Vermeidung eines Ueberschusses ausgeführt, so erhält man ein bromhaltiges Oel, das sich bei den Versuchen, es zu destilliren, leicht polymerisirt und das, wenn auch die Brombestimmungen noch nicht zu entscheidenden Resultaten geführt haben, entweder aus der Verbindung $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ oder, was ich für wahrscheinlicher halte, aus $\text{R} \cdot \text{CBr} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ besteht.

Die Umwandlung eines aromatischen Propenyldibromids in ein α -Keton durch die Einwirkung des Natriumäthylats erfolgt demnach in drei deutlich zu unterscheidenden Phasen.

In der ersten Phase wird zuerst Bromwasserstoff abgespalten und es resultirt das ungesättigte gebromte Propenyl:



Dieses wird in der zweiten Phase durch das Alkoholat in den Aether des Propenyls verwandelt:



In der dritten Phase endlich wird der Aether verseift, wobei sich zugleich der vielleicht zunächst gebildete Propenylalkohol $R.C(OH):CH.CH_3$ unter beträchtlicher Energieentwicklung in das Keton $R.CO.CH_2.CH_3$ umwandelt.

Noch ohne von der Abhandlung des Hrn. Prof. Wallach die geringste Kenntniss zu besitzen, bin ich doch überzeugt, dass er zu ähnlichen Resultaten gelangt sein wird. Aber ebenso fest ist auch meine Ueberzeugung, dass der Weg, durch den er zur Aufklärung der Constitution der pp. Ketone gelangt sein wird, ein ganz anderer ist als der von mir betretene.

So unangenehm und so bedauerlich es für beide Theile ist, wenn sie ganz unabhängig von einander sich auf dem gleichen Forschungsgebiete begegnen, so nützlich und fruchtbringend erscheint es mir andererseits für die Wissenschaft, wenn die Erkenntniss der Wahrheit auf verschiedenen Wegen gleichzeitig erreicht wird.

Ueber die in dieser Mittheilung von mir kurz angedeuteten Versuche werde ich in Gemeinschaft mit meinen Schülern in Bälde eingehendere Angaben machen können.

Stuttgart, Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie. 11. November 1895.

556. S. Reformatsky und B. Plesconosoff:

Die Einwirkung eines Gemenges von Zink und Bromisobuttersäureester auf Aceton.

Synthese der Tetramethyläthylenmilchsäure.

(Eingegangen am 14. November.)

[Aus der organ. Abtheilung des chemischen Universitätslaborat. zu Kiew.]

Durch die Untersuchungen des Einen von uns wurde constatirt¹⁾, dass die Reaction des Monochloressigsäureesters und Zinks mit den Ketonen als Endproduct zur Bildung der tertiären β -Oxysäuren führt. Die Wechselwirkung selbst verläuft aber sehr langsam (2—3 Monate). Da wir vermutheten, dass die Ursache eines solchen langsamen Reactionsverlaufes einerseits die Natur des Halogens, andererseits seine Stellung bei der Methylengruppe sein konnte, versuchten wir den Chloressigsäureester durch den α -Bromisobuttersäureester zu ersetzen.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1210.

Der letztere, welcher in der tertiären Stellung statt Chlor Brom enthielt, erwies sich in der That viel geeigneter für die oben erwähnte Reaction, als der Chloressigsäureester.

Eine Reihe von Versuchen brachte uns zu den folgenden vortheilhaftesten Reactionsbedingungen. Eine Mischung der Molekulargewichte von Bromisobuttersäureester und Aceton wurde auf trocknes Zink gegossen, welches in ein gläsernes, mit Rückflusskühler versehenes Gefäss gebracht und fortwährend mit Wasser gekühlt wurde. Schon am folgenden Tage bemerkte man in der Mischung eine Apolescenz und eine Verdichtung. Am vierten Tage wurde die Mischung bedeutend dicker und ein wenig gelb. Nach einer Woche wurde die Mischung 2 Stunden lang bei $60-70^{\circ}$ erwärmt, mit Wasser zersetzt und, um das Zinkhydroxyd aufzulösen, mit Schwefelsäure angesäuert; die aufschwimmende Oelschicht wurde abgetrennt und zur Entfernung des Zinkbromids mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und dem Fractioniren unterworfen. Man erhielt zwei fast gleiche Fractionen: 1) bis 150° und 2) $150-200^{\circ}$. In der ersten findet sich hauptsächlich Isobuttersäureester. Die zweite Fraction destillirte fast ganz von $190-200^{\circ}$. Aus ihr wurde eine Fraction mit der Siedetemperatur $196-197^{\circ}$ abgetrennt, und bei der Verbrennung derselben mit Kupferoxyd bekam man für Kohlenstoff 62.56 pCt. und für Wasserstoff 10.24 pCt., statt der für die Formel $C_9H_{18}O_3$ berechneten Zahlen: für Kohlenstoff 62.07 pCt. und für Wasserstoff 10.34 pCt. Der auf solche Weise erhaltene Ester stellt eine ziemlich dicke, gelbliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar. In Wasser ist der Ester unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether.

Nach der Verseifung des Esters mit Baryumhydrat wurde eine syrupartige Säure ausgeschieden, welche beim Aufbewahren im Exsiccator bald zu krystallisiren anfing. Was die Ausbeute an krystallinischer Säure anbelangt, so bilden sie kaum mehr als 25 pCt. der nach der Quantität berechneten Menge von Keton und Bromester. Beim Aufbewahren im Exsiccator nimmt die Säure sehr an Gewicht ab. Die Säure scheidet sich bei der Krystallisation aus der Naphtafraction mit der Siedetemperatur $100-120^{\circ}$ in Form von deutlich sichtbaren, schönen Fähnchen ab. Löst sich sehr leicht sowohl in Wasser, als auch in Alkohol und Aether auf. Schmilzt bei $152-153^{\circ}$; vor dem Schmelzen verkleinert sich das Volum der Säure, beim Abkühlen nach dem Schmelzen aber vergrössert es sich wieder. Wiederholte Bestimmungen ergeben dieselbe Schmelztemperatur.

Die Natrium-, Calcium-, Baryum-, Zink-, Silber- und Blei-Salze sind in Wasser löslich.

Das Baryumsalz krystallisirt nur dann, wenn die Lösung Syrupconsistenz annimmt; darauf zeigt sich ein Plättchen und unter ihm

Kryställchen, welche zu strahligen Aggregaten vereinigt sind. In dem Exsiccator verwittert das Salz, indem es sich in Pulver verwandelt.

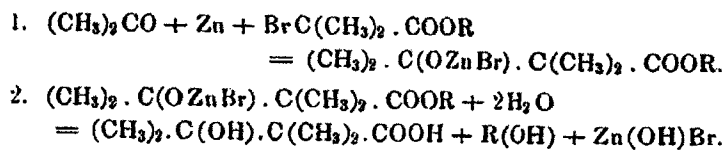
Das Calciumsalz krystallisirt in Warzen; unter dem Mikroskop sieht man Täfelchen; Krystallwasser enthält es nicht. Bei der Bestimmung des Calciums in diesem Salze fanden wir 11.98 pCt. anstatt 12.12 pCt., wie für $(C_7H_{13}O_3)_2Ca$ berechnet wurde.

Das Silbersalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich; scheidet sich aus der heissen Lösung in Form von kurzen, glänzenden Prismen aus; in diesem Salze fanden wir 42.54 pCt. Silber statt 42.69 pCt.

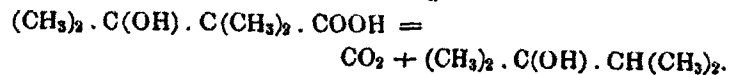
Das Bleisalz scheidet sich beim Abdampfen der wässrigen Lösung in Tropfen aus und beim langsamen Verdunsten in Form von vierseitigen Prismen; das Salz lässt sich sehr leicht schmelzen.

Das Natriumsalz löst sich sehr leicht in Wasser; in diesem Salze fanden wir 13.40 pCt. Natrium anstatt 13.69 pCt.

Der untersuchten Säure muss also auf Grund der Analyse des Esters und der Salze die Formel $C_7H_{14}O_3$ zugeschrieben werden; der Constitution nach kann diese Säure Tetramethyläthylenmilchsäure genannt werden, was deutlich aus folgenden Gleichungen ersichtlich ist:



Die Säure $C_7H_{14}O_3$ siedet bei 192—193°, wobei sie sich nur zum Theil zersetzt; bei der Destillation mit Wasserdampf verflüchtigt sie sich nur in sehr geringer Quantität, dabei ist keine Zersetzung zu bemerken. Bei der Destillation der krystallinischen Oxyssäure mit verdünnter (1:5) Schwefelsäure bemerkt man schon von Anfang an die Entwicklung von Kohlensäureanhydrid und die Bildung eines öligen Productes von Camphergeruch mit dem Siedepunkt 115.5—117° beim Druck von 742 mm. Wie der Geruch, so weist auch die Siedetemperatur auf die Bildung von Dimethylisopropylcarbinol hin, was aus folgendem Schema sehr deutlich folgt:



Bei Verbrennung des erhaltenen Alkohols erhielten wir für C 69.94 pCt. und für H 13.69 pCt.; die für $C_6H_{14}O$ berechneten Zahlen sind: für C 70.59 pCt. und für H 13.72 pCt. Das Product war nicht ganz trocken und deswegen erhielten wir geringere Zahlen. Der Ausbeute nach kann man schliessen (aus 2 g Säure erhielt man mehr als 1 g Alkohol, statt 1.4 g), dass der Alkohol und Kohlensäureanhydrid die einzigen Einwirkungsproducte der Schwefelsäure sind. Die fehlende Quantität kommt theils auf das Verkohlen der

Säure, theils auf eine gewisse krystallinische Säure, die wir im Destillat erhielten, an.

Es ist der Erwähnung werth, dass die syrupartige, nicht ganz reine Oxysäure bei ebensolcher Reaction sehr wenig Neutral-Product gab (aus 5 g bekam man 0.5 g; anstatt desselben gab sie viel Isobuttersäure und noch ein Product, welches die fuchsinschweflige Säure färbte [Aceton?]). Seine Natur zu bestimmen, ist noch nicht gelungen. Was das Neutral-Product¹⁾ anbelangt, so siedete es bei 115—117°, ausserdem hatte noch eine bedeutende Fraction die Siedetemperatur 72—74°. Es erwies sich, dass diese Fraction ein Kohlenwasserstoff C_6H_{12} war, namentlich Tetramethyläthylen, welches bei 73° siedet. Aus ihm wurde ein Bromür erhalten, welches in charakteristischen Nadelchen mit der Schmelztemperatur von ca. 140° krystallisirt, sublimirt gegen 170°, was mit den Beobachtungen von Pawloff, Kaschirsky und Wolkoff vollständig übereinstimmt. Der Kohlenwasserstoff C_6H_{12} entsteht natürlich durch Austritt von Wasser aus dem Alkohol:



Concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade auf die Oxysäure, $C_7H_{14}O_3$, indem sie aus ihr Kohlensäureanhydrid ausscheidet; als zweites Product ist ein Oel mit dem Siedepunkt 140—143° erhalten worden, eine solche Siedetemperatur gehört einem Jodür folgender Constitution: $(CH_3)_2.C.J.CH(CH_3)_2$. Seine Bildung kann durch Austritt von Kohlensäureanhydrid aus der Oxysäure und durch die Substitution des Hydroxyls durch Jod erklärt werden. Das erhaltene Jodür gab uns wirklich beim Kochen mit Wasser in Gegenwart von Bleioxyd ein Alkohol mit dem Siedepunkt 117° und ausserdem einige Tropfen eines Kohlenwasserstoffes, welches das charakteristische Bromür gab.

Die Oxysäure, $C_7H_{14}O_3$, giebt also bei der Wirkung von Jodwasserstoffsäure dasselbe Resultat, wie bei der Wirkung von Schwefelsäure, d. h. also das Kohlensäureanhydrid geht verloren und es bildet sich ein tertiärer Alkohol, welcher bei weiterer Wechselwirkung mit Jodwasserstoffsäure ein Jodür, $C_6H_{13}J$, giebt.

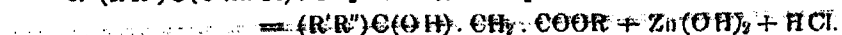
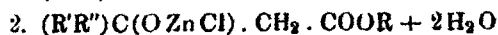
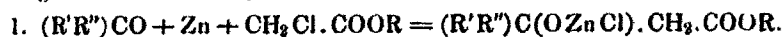
Kiew, 10. November 1895.

¹⁾ Dem Fractioniren wurden 2 g des Neutral-Productes unterworfen, welche bei wiederholten Versuchen mit der syrupartigen Säure erhalten waren.

557. **Sergius Reformatsky: Die Einwirkung eines Gemenges von Zink und Bromisobuttersäureester auf Isobutyraldehyd. Synthese der secundären β -Oxysäuren.**

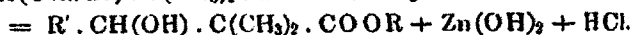
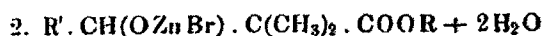
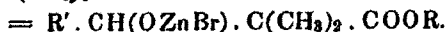
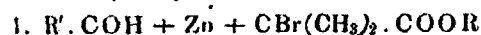
[Aus der organ. Abtheilung des chemischen Universitätslaboratorium zu Kiew.]
(Eingegangen am 14. November.)

Meine Untersuchungen¹⁾ über die Einwirkung von Zink und Monochloressigsäureester auf die Ketone und Aldehyde haben gezeigt, dass bei der Anwendung der Ketone die Reaction mit Bildung von Estern der tertiären β -Oxysäuren vor sich geht, was schematisch folgendermassen dargestellt werden kann.



Bei der Anwendung der Aldehyde aber findet keine Bildung von Estern der Oxysäuren statt. Die Aldehyde erleiden, bevor sie in Reaction eintreten, theils Oxydation, theils aber Condensation. Es wird scheinbar durch den längeren Reactionsverlauf bedingt, bei den Ketonen dauert die Reaction 2--3 Monate.

Nachdem wir gefunden hatten²⁾, dass der Bromisobuttersäureester viel schneller als der Chloressigsäureester mit den Ketonen reagirt, blieb noch übrig, seine Einwirkung auf die Aldehyde zu untersuchen. Es erwies sich, dass auch in diesem Falle die Reaction ziemlich schnell vor sich geht, als Resultat aber bekommen wir die Ester der secundären β -Oxysäuren nach folgendem Schema.



Eine Reihe von Versuchen mit Isobutyraldehyd hat gezeigt, dass man am besten folgendermassen verfährt: Eine Mischung molekularer Quantitäten von Bromester und Aldehyd wird auf trockenes Zink zusammengossen, welches in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben gebracht und in ein kaltes Wasserbad gestellt wird. Nach 7--9 Tagen wird die Mischung 1--3 Stunden bei 60--70° erwärmt, wodurch sie sich stark verdichtet; am nächsten Tage wird sie mit Wasser zersetzt, indem man verdünnte Schwefelsäure beimischt, um das Zinkhydroxyd aufzulösen. Darauf wird die aufschwimmende Schicht des Productes abgetrennt, mit Wasser gewaschen, um das in ihm aufgelöste Zinkbromid zu entfernen, mit Calciumchlorid getrocknet und

¹⁾ Diese Berichte 20, 1210.

²⁾ s. die vorhergehende Mittheilung.

fractionirt. Auf solche Weise bekamen wir aus 48 g des Productes 26 g mit dem Siedepunkt 220—225°; aber auch in den Nebenfractionen fand sich das Hauptproduct.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O_3$.

Procente: C 63.83, H 10.63.

Gef. » » 63.59, 63.68, » 10.82, 10.86.

Bei Bestimmung des Molekulargewichtes nach der kryoskopischen Methode in Benzollösung ist 178 gefunden worden statt der berechneten 188.

Der erhaltene Ester ist eine gelbliche, ziemlich dicke Flüssigkeit, von angenehmem Geruch, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Druck von 140 mm siedet es bei 160° (C.) und bei 738.5 mm — 221—222°.

Die untersten Fractionen enthielten hauptsächlich Isobuttersäure-ester.

Das Verseifen des Esters wurde mit Baryumhydrat beim Kochen ausgeführt und dauerte 1 bis 2 Stunden. Die Ausbeute an roher syrupartiger Säure, welche aus dem Baryumsalz erhalten wurde, betrug ungefähr 58 pCt. der berechneten Quantität. Beim Aufbewahren im Exsiccator krystallisirt die Säure; beim Umkrystallisiren aus dem wässrigen Alkohol schied sich die Säure in Form von glänzenden prismatischen Krystallen aus; unter dem Mikroskope sieht man einzelne sechseckige Tafelchen unregelmässiger Form, zuweilen mit abgestumpften Höhen. Am leichtesten ist die Säure in Alkohol löslich, schwerer in Aether und am schwersten in Wasser (100 Theile Wasser bei 19° (C.) lösen 2.03 g Säure). Schmp. 92°. Auf den Polarisationstrahl wirkt sie nicht.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}O_3$.

Procente: C 60.00, H 10.00.

Gef. » » 60.05, » 10.18.

Für das Molekulargewicht habe ich 143 statt 160 erhalten; als Lösungsmittel wurde Essigsäure genommen.

Die Salze der Oxysäure sind alle in Wasser löslich; das Kupfersalz ist schwer löslich. Eine deutliche Krystallisation tritt nur beim Calciumsalz ein; unter dem Mikroskope sind lange Prismen mit gespitzten Enden zu bemerken.

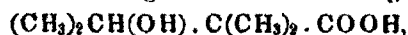
Analyse: Ber. für $(C_8H_{15}O_3)_2Ca$.

Procente: Ca 11.17.

Gef. » » 10.99, H_2O 3.57.

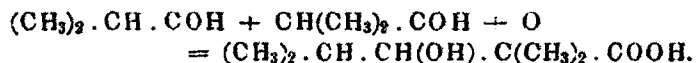
Das Calciumsalz ist leicht löslich in Wasser, noch löslicher ist das Baryumsalz; bei langsamem Verdunsten wird es zu einer gummiartigen Masse; beim Trocknen wird diese weiss und lässt sich in Pulver zerreiben; leicht löslich in Alkohol; für dieses Salz ist für Baryum 29.95 pCt. statt 30.10 pCt. gefunden worden. Das Zinksalz ist löslicher in kaltem Wasser als in heissem.

Auf Grund der angeführten Analysen muss die Oxysäure die empirische Formel $C_8H_{16}O_3$ haben; was die Constitution anbelangt, so wird sie, wie die oben angeführten Schemata zeigen, folgende sein:



d. h. α -Dimethyl- β -isopropyläthylenmilchsäure.

Eine Säure von solcher Structur, jedoch mit dem Schmelzpunkt $111-112^\circ$, ist von Hantzsch und Wohlbrück bei Einwirkung von Natrium auf Isobuttersäureester dargestellt worden ¹⁾. Hr. Barylowitsch ist es gelungen, zu beweisen ²⁾, dass diese Säure Diisopropylloxalsäure ist, welche vorher ³⁾ von Markownikow beschrieben war. Ausserdem hat noch Fossek ⁴⁾ eine Säure $C_8H_{16}O_3$ (Schmp. 92°) bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd erhalten, aber ihre Constitution ist noch nicht ermittelt worden. Es ist ausser Zweifel, dass seine Säure identisch mit der unserigen war und hat sich durch Oxydation des Productes der Aldolcondensation des Isobutyraldehyd gebildet:



Einwirkung von Schwefelsäure auf die Säure $C_8H_{16}O_3$. Bei der Destillation der Oxysäure mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) ging zuerst eine saure Flüssigkeit ⁵⁾ über, darauf erschienen neutrale Oeltropfen von campherartigem Geruch. Bei der Sättigung des Destillates mit Kaliumcarbonat erwies sich eine sehr geringe Quantität von saurem Producte, dessen Schmelzpunkt, nachdem es ausgeschieden worden war, bei $91-92^\circ$ lag, d. h. es stellte die unveränderte Oxysäure dar.

Was das Neutralproduct anbelangt, so wurde die beste Ausbeute beim Erwärmen der krystallinischen Oxysäure mit verdünnter Schwefelsäure in einer geschlossenen Röhre bei $140-150^\circ$ während sieben Stunden erhalten. Beim Oeffnen der Röhre wurde kein Druck bemerkt. Als bei einem solchen Versuche die Temperatur zufälligerweise sich höher als 160° gehoben hatte, erwies sich ein ziemlich grosser Druck, was von dem sich ausscheidenden Kohlensäureanhydrid abhängig war, dessen Anwesenheit mittels des Barytwassers bewiesen war. Die Siedetemperatur des Neutralproductes ist $209-211^\circ$; und in jenem Versuche, wo die Bildung des Kohlensäureanhydrids beobachtet war, wurde noch eine Fraction mit Siedepunkt $82.5-83.5^\circ$

¹⁾ Ann. d. Chem. 249, 56; diese Berichte 20, 2332.

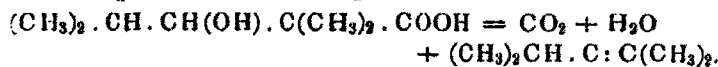
²⁾ Diese Berichte 28, 2463.

³⁾ Zeitschr. f. Chem. 70, 516 und 71, 268.

⁴⁾ Monatsh. f. Chem. 4, 676.

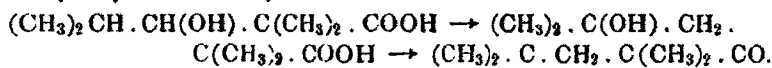
⁵⁾ Bei der Destillation mit Wasserdampf verflüchtigt sich die Oxysäure in sehr geringer Quantität; dabei ist keine Zersetzung zu bemerken.

ausgeschieden. Das war nämlich Dimethylisopropyläthylen, welchem Markownikow¹⁾ und Pawlow²⁾ den Siedepunkt 83° zuschreiben. Es entfärbt Brom und gab bei Verbrennung mit Kupferoxyd folgende Resultate: C = 85.02 pCt. und H = 14.54 pCt.; berechnet für C₇H₁₄: C = 85.71 pCt. und H = 14.29 pCt. Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffes erklärt sich leicht aus dem Zerfall der Oxysäure mit Ausscheidung von Kohlensäureanhydrid und Wasser:



Schwerer war es, die Natur des Neutralproductes mit dem Siedepunkt 209—211° zu bestimmen. Es löste sich, wenn auch schwer, im Wasser und die Lösung war neutral. In einer Kältemischung krystallisirt es in feinen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 53.5—54.5°; beim Aufbewahren im Exsiccator verflüchtigen sich diese. Beim Destilliren mit Wasser geht es ins Destillat über, aber das blaue Lakmuspapier wurde im Destillirkolben roth. Der letztere Umstand liess daran denken, ob nicht das untersuchte Product ein Lacton sei. Angesichts dessen war es interessant zu untersuchen, was für eine Säure sich aus ihm bei der Destillation mit Wasserdampf gebildet hatte; statt der Säure aber wurde aus ihm ein Neutralproduct ausgeschieden, ebenfalls von campherartigem Geruch. Dieser Umstand erinnert an die Eigenschaften der γ -Oxysäuren, welche in Wasserlösung existiren, aber beim Entfernen des Wassers sich in ein Lacton verwandeln.

Beim Erwärmen mit einer concentrirten Kalilauge löst sich das Neutralproduct langsam und lässt sich nicht mit Aether extrahiren; also hat sich dabei ein Kaliumsalz gebildet; nachdem sie mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgezogen worden war, erhielt man ebendasselbe Neutralproduct mit dem Schmelzpunkt 52.5—53.5°. Das wird alles verständlich, wenn wir die Möglichkeit der Isomerisation der β -Oxysäure in die γ -Säure zulassen:



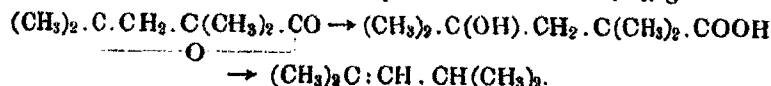
Die Isomerisation kann auf folgende Weise erklärt werden. Die β -Oxysäure verliert zuerst unter dem Einfluss von Schwefelsäure ein Molekül Wasser, und, da in der α -Stellung kein Wasserstoff vorhanden ist, so nimmt ihn das Hydroxyl aus der γ -Stellung; wir bekommen also eine ungesättigte β - γ -Säure: $(\text{CH}_3)_2 \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$; die letztere aber muss, gemäss Fittig's Untersuchungen³⁾, bei Einwirkung von Schwefelsäure ein Lacton geben. Die Bildung des Kohlenwasserstoffes C₇H₁₄ muss wahrscheinlich durch die nächstfolgende Um-

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1876, 518 und 1871, 268.

²⁾ Ann. d. Chem. 173, 194.

³⁾ Ann. d. Chem. 208, 55.

wandlung des Lactons erklärt werden, da bei niedrigerer Temperatur kein Ausschleiden von Kohlensäureanhydrid stattfindet. Das Lacton verwandelt sich also bei Addition von Wasser in γ -Oxysäure, welche durch Verlust von Kohlensäureanhydrid und Wasser C_7H_{14} giebt:



Es blieb noch übrig zu beweisen, dass die Zusammensetzung des Neutralproductes wirklich der Formel $C_8H_{14}O_2$ entspricht. Leider musste zur Analyse ein flüssiges Product genommen werden, da seine Darstellung in krystallinischer Form sehr schwer ist und deshalb sind die Resultate der Analyse nicht ganz genau.

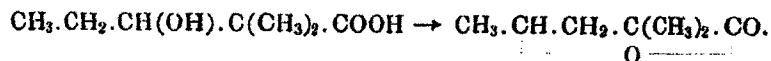
Analyse: Ber. für $C_8H_{14}O_2$.

Procente: C 67.60, H 9.85.

Gef. 65.41, 63.18, 68.18, 10.19, 10.23.

Das Molekulargewicht ist in Benzollösung bestimmt worden: gef. 129.5, ber. 142.

Diese, wenn auch nicht genauen Resultate bei Zusammenstellung mit den oben erwähnten Thatsachen überzeugen aus, dass das Product der Zersetzung der Oxysäure wirklich ein Octolacton $C_8H_{14}O_2$ ist. Noch mehr Ueberzeugung gewann diese Folgerung, nachdem Hr. Schischkowsky in meinem Laboratorium die α -Dimethyl- β -äthyläthylmilchsäure synthetisirte und auf ebendieselbe Weise ein Heptolacton, welches früher von Anschütz¹⁾ untersucht wurde, bekommen hatte:



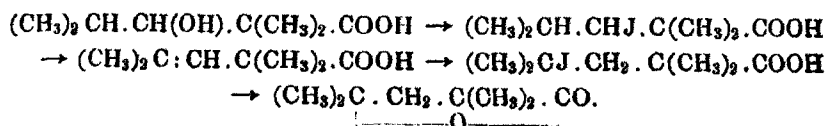
Die untersuchte β -Oxysäure isomerisirt also unter dem Einfluss von Schwefelsäure in γ -Oxysäure, welche sich gleich in Octolacton verwandelt; bei einer höheren Temperatur erleidet das Octolacton selbst eine Zersetzung in Kohlensäureanhydrid und den Kohlenwasserstoff C_7H_{14} . Andere Zersetzungsproducte, wie z. B. Isobutyraldehyd und Isobuttersäure, sind nicht vorhanden. Die Ausbeute des Octolactons beträgt bis 94 pCt. der berechneten Quantität, die fehlenden 8 pCt. sind theils von den unvermeidlichen Verlusten, theils von Verkohlungen abhängig, und endlich davon, dass im Destillat noch ein wenig von der unveränderten Oxysäure vorhanden ist.

Die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Oxysäure $C_8H_{16}O_3$.

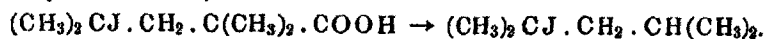
Eine Mischung von 2 g Oxysäure mit 7 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.96 nach Erwärmen auf einem Wasserbade während $3\frac{1}{2}$ Stunden und darauf beim Kochen während einer halben Stunde gab 1.5 g eines neutralen dicken Oeles von einem charakteristischen

Lacton-Geruch; der Siedepunkt war ca. 210°. Bei einem anderen Versuche wurde das Gemisch 7 Stunden lang bei 150° in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt; beim Oeffnen der Röhre liess sich ein ziemlich starker Druck constatiren (Kohlensäureanhydrid). Es wurde ein dunkelbraunes Oel mit ca. 165° Sdp. ausgeschieden; angesichts der geringen Quantität dieses Productes ist es nicht gelungen, seine Natur zu bestimmen; wahrscheinlich stellte es das Jodür $C_7H_{15}J$ dar.

Die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Säure $C_8H_{16}O_3$ verläuft also ganz analog der Reaction von Schwefelsäure; hier ist ebenfalls ein Lacton erhalten worden, bei erhöhter Temperatur aber ein Jodür, welches dem Kohlenwasserstoff C_7H_{14} entspricht; also auch beim Zerfallen der Oxysäure mit Jodwasserstoffsäure muss man zuerst die Isomerisation der β -Oxysäure in γ -Säure zulassen. Als erste Reactionphase wird wahrscheinlich die Bildung von β -Jodsäure anzusehen sein, welche darauf in γ -Jodsäure isomerisirt; durch Abspaltung von Jodwasserstoffsäure erhalten wir dann das Octolacton:



Das Jodür aber muss sich durch Austritt von Kohlensäureanhydrid aus der γ -Jodsäure bilden:



Kiew, 10. November 1895.

558. J. W. Brühl: Ueber das Wasserstoffhyperoxyd.

(Eingegangen am 7. November.)

- I. Historisches und Theoretisches.
- II. Experimentelles: Reindarstellung. Siedetemperaturen. Haltbarkeit. Oberflächenwirkungen. Löslichkeit. Specificisches Gewicht. Explosivität. Spectrometrische Bestimmungen.
- III. Schlussfolgerungen. Constitution des Wasserstoffhyperoxyds. Constitution des Ozons und des Kohlenoxyds.

I. Historisches und Theoretisches.

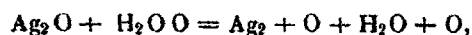
Die Eigenschaften des Wasserstoffhyperoxyds sind, obschon dieser Körper Gegenstand zahlloser Untersuchungen ausgezeichneter Chemiker gewesen ist, heut noch fast ebenso räthselhaft, als sie es zur Zeit seiner Entdeckung durch Thenard im Jahre 1818 waren. Unter

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 107.

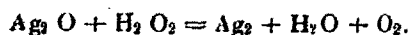
diesen auffallenden Eigenschaften ist eine der seltsamsten die, dass die sauerstoffreichste aller Verbindungen nur ein verhältnissmässig schwaches Oxydationsmittel darstellt, dagegen eines der mächtigsten Reductionsmittel. Nicht geringeres Interesse erregte auch von jeher der labile Zustand dieser Substanz und der Zerfall in Wasser und Sauerstoff durch rein physikalische, sog. katalytische Veranlassungen. Diese ungemein leicht erfolgende Spaltung ist um so merkwürdiger, als von Moritz Traube in einer grossen Reihe gediegener Experimentaluntersuchungen ¹⁾ nachgewiesen wurde, dass Wasserstoffhyperoxyd durchaus nicht, wie man angenommen hatte, ein Oxydationsproduct des Wassers ist, sondern im Gegentheil ein Reductionsproduct molekularen Sauerstoffs.

Bei der Elektrolyse des Wassers z. B. kann bekanntlich — in kleiner Menge — Wasserstoffhyperoxyd erhalten werden. Dies rührt aber keineswegs, wie man glaubte, von einer Oxydation des Wassers her. Denn werden die Elektroden durch ein Diaphragma getrennt, so entsteht, wie Traube zeigte, keine Spur von Wasserstoffhyperoxyd, weder an der Anode, wo sich Sauerstoff in statu nascendi abscheidet, noch an der Kathode. Wenn aber an der Kathode Luft eingeblasen wird, so bildet sich hier sofort und in sehr reichlichem Maasse das Hyperoxyd, also durch Einwirkung der hier nascirenden Wasserstoffatome auf den Luftsauerstoff. Bei nicht getrennten Elektroden entsteht demnach eine kleine Menge des Hyperoxyds nur durch den in Wasser gelösten molekularen Sauerstoff. Denn wird fertig gebildetes Wasserstoffhyperoxyd an die durch Diaphragma abgesonderte Anode gebracht, so wird es durch den hier entwickelten atomaren Sauerstoff augenblicklich zerstört.

Von grundlegender Bedeutung ist ferner der ebenfalls erst von Traube nachgewiesene Umstand, dass bei der Oxydation des Wasserstoffhyperoxyds, z. B. durch Silberoxyd, der Sauerstoff des gebildeten Wassers nicht aus dem Wasserstoffhyperoxyd stammt, sondern aus dem Oxydationsmittel. Die Reaction erfolgt also keineswegs »katalytisch« und in dem Sinne:



sondern es bildet sich anstatt nascirender Sauerstoffatome molekularer Sauerstoff:

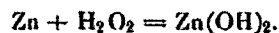


Fragt man: was ist die Ursache des höchst auffallenden chemischen und physikalischen Verhaltens dieses Körpers und in welcher Art ist es constituirte?, so ist die Antwort, welche die bisher übliche Constitutionsformel H.O.O.H darauf ertheilt, eine gänzlich un-

¹⁾ Moritz Traube, diese Berichte 1882—93.

befriedigende. In der That, wenn es der Zweck derartiger Symbole ist, die Eigenschaften der Stoffe möglichst genau darzustellen, so ist wohl für den fraglichen Fall kaum eine Formel denkbar, welche diese Eigenschaften vollkommener zu verbergen vermöchte. Die eindringliche Bekämpfung dieser Auffassung von Seiten Traube's scheint dennoch ziemlich fruchtlos geblieben zu sein.

Fragt man nach den Gründen, welche für eine solche Annahme ins Feld geführt werden können, so wäre dies zunächst der Umstand, dass hydroxylirende Wirkungen des Wasserstoffhyperoxyds bekannt sind. So wird angegeben, dass Olefine mittels dieses Reactivs in Glycole übergehen. Eine derartige Bildung von Glycolen ist aber, wenn überhaupt, nur an einem einzigen Beispiele nachgewiesen, nämlich von Carius¹⁾, welcher ganz beiläufig und ohne den Gegenstand eingehender verfolgt zu haben, erwähnt, dass Aethylen mit Wasserstoffhyperoxyd »verhältnissmässig sehr kleine Mengen« von Aethylenalkohol liefere. Aber selbst wenn diese Reaction auch bei den höheren Olefinen Bestätigung finden sollte, was meines Wissens bisher nicht der Fall gewesen ist, so würde sie doch für die Anwesenheit von zwei fertig gebildeten Hydroxylgruppen in dem Hyperoxyd ganz belanglos sein. Denn bekanntlich gehen die Olefine auch mit Permanganatlösung in Glycole über (Wagner), also durch Sauerstoff in Gegenwart von Wasser, d. h. durch die Summe derjenigen beiden Agentien, welche die Zersetzungsproducte des Wasserstoffhyperoxyds darstellen. Es ist ja freilich zweifellos, dass dieser Körper unter gewissen Umständen hydroxylirend wirkt, nämlich bei der Oxydation der Metalle, z. B.



Aber aus derartigen Reactionen auf die Anwesenheit von fertig gebildeten Hydroxylgruppen zu schliessen, ist, wie schon die Wirkung des Permanganats lehrt, ganz unzulässig.

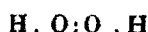
Ferner wird zu Gunsten der Hydroxylform des Wasserstoffhyperoxyds seine Säurenatur genannt. Es bildet allerdings Salze, wie Baryumhyperoxyd u. s. w., allein auch darauf ist absolut keine Schlussfolgerung zu gründen, denn es giebt Säuren genug, die kein Hydroxyl enthalten.

Nach alledem darf man wohl sagen, dass die zur Zeit geltende Constitutionsformel im Grunde nichts anderes ist, als eine rein schematische Abstraction aus der herrschenden Valenz- und Structurlehre. Zur Zeit der Aufstellung jener Formel ist nicht ein Mal das Molekulargewicht der Verbindung bekannt gewesen, man hatte nur das empirische Verhältniss H_nO_n festgestellt und erst vor Kurzem ist

¹⁾ Ann. d. Chem. 126, 209 (1863).

durch kryoskopische Messungen die vermuthete Molekulargröße H_2O_2 bestätigt worden¹⁾.

Die Bildungsweise des Wasserstoffhyperoxyds aus atomarem (nascirendem) Wasserstoff und molekularem Sauerstoff²⁾, ferner die schon oben erwähnten Eigenschaften der Verbindung und namentlich die von Traube experimentell erwiesene Thatsache, dass bei allen Zersetzungen des Körpers ohne Ausnahme der entwickelte Sauerstoff durchaus nicht die Eigenschaften des nascirenden (atomaren), sondern des inactiven (molekularen) besitzt, veranlassten den genannten Forscher zu einer neuen, eigenthümlichen Anschauung in Bezug auf die Constitution. Er nahm an, dass im Wasserstoffhyperoxyd die beiden Wasserstoffatome nur lose an das Sauerstoffmolekül gebunden sind; daher ihre energische Reductions-kraft. Aber durch die Vereinigung des Sauerstoffmoleküls mit den Wasserstoffatomen wird, wegen der ~~concurirenden Anziehungskraft der Sauerstoffatome zu den Wasserstoffatomen~~, der innige Zusammenhalt der beiden Sauerstoffatome unter einander gelockert. Daher zersetzt sich schon durch Erhitzen das Wasserstoffhyperoxyd in Sauerstoff und Wasser³⁾. Traube betrachtet demnach den Körper als eine Verbindung von Wasserstoffatomen mit einem Sauerstoffmolekül und stellt dies durch die Formel

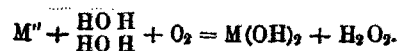


dar, in welcher das eingeklammerte Sauerstoffmolekül als zweiwerthig auftritt.

Alle diejenigen Hyperoxyde der Metalle, welche mit verdünnten Säuren Wasserstoffhyperoxyd erzeugen, wie Natriumhyperoxyd, Baryumhyperoxyd u. s. w., betrachtet Traube in analoger Weise constituit, er nennt sie »Holoxyde« (von ὅλος, ganz), weil sie ein Sauerstoffmolekül unzerlegt enthalten. Die Hyperoxyde des Mangans,

¹⁾ Zuerst hatte G. Tamman, Zeitschr. physikal. Chem. 4, 443 (1889) durch Gefrierpunktniedrigung den Werth entsprechend H_2O_4 gefunden. Spätere Wiederholungen dieser Versuche durch G. Carrara, Gazz. Chim. Ital. 22, II, 341 (1892), durch W. R. Orndorff und J. White, Zeitschr. physikal. Chem. 12, 63 (1893) und dann auch durch Tamman selbst, Zeitschr. physikal. Chem. 12, 431, haben aber die Molekularformel H_2O_2 ergeben.

²⁾ Dieselbe beschränkt sich keineswegs auf die Elektrolyse des Wassers, sondern findet unter anderen auch, wie Traube zeigte, bei der langsamen Verbrennung der Metalle statt:



³⁾ Diese Berichte 19, 1111 (1886). — Ich werde im Nachstehenden eine etwas andere Auffassung von dem Mechanismus dieser höchst merkwürdigen Reaction angeben.

Bleis, Silbers, Kobalts, Nickels u. s. w., welche dies nicht thun und sich sämmtlich an der Anode abscheiden, während Wasserstoffhyperoxyd nur an der Kathode entsteht, bezeichnet er als gewöhnliche Hyperoxyde und sieht in ihnen Derivate zweiwerthigen, atomaren Sauerstoffs, wie z. B. $\text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} >$ u. s. w.

Die (scheinbar) katalytischen Wirkungen des Blei- und Manganhyperoxyds erklärt er damit, dass zunächst deren Reduction unter Freiwerden von Sauerstoffmolekülen und Wasserbildung und dann wieder eine Oxydation der entstandenen Oxyde stattfindet. In der That hat bereits Thenard die Bildung höherer Oxydationsstufen bei der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Blei- und andere Metalloxyde nachgewiesen.

Ebensowenig wie die hier nur kurz angedeuteten grundlegenden Experimentalforschungen Moritz Traube's diejenige Würdigung erfahren haben, welche ihnen unzweifelhaft gebührt, fanden seine theoretischen Schlussfolgerungen Anklang bei den Fachgenossen¹⁾. Das Fremdartige seiner Hypothese über die Existenz von Verbindungen zwischen Molekülen und Atomen, wofür keinerlei Analoga vorlagen, scheint hauptsächlich den Stein des Anstosses gebildet zu haben²⁾. Dann fehlten freilich auch für die Annahme dreiwerthigen Sauerstoffs irgend welche anderweitigen Erfahrungen und eine doppelte Bindung der Sauerstoffatome im Wasserstoffhyperoxyd war ebenfalls experimentell nicht erwiesen. Trotzdem enthielten auch seine hypothetischen Anschauungen, wie wir sehen werden, einen entschiedenen Fortschritt.

Das Interesse der Chemiker hat sich jetzt auf's Neue dem Wasserstoffhyperoxyd zugewandt, seitdem Hr. R. Wolffenstein³⁾ diesen als explosiv geltenden Körper durch Destillation im Vacuum rein darzustellen lehrte. Ausser dem Genannten hat sich in letzter Zeit Hr. W. Spring⁴⁾ mit dem Studium dieser nach Wolffenstein's Verfahren abgeschiedenen Verbindung beschäftigt. Unter den vielen werthvollen Ergebnissen dieser Untersuchungen kann hier nur Einiges erwähnt werden.

¹⁾ Zum Beispiel in Ira Romsen's sonst trefflichem Lehrbuch der anorganischen Chemie wird der Anschauungen Traube's mit keinem Worte gedacht und die Constitutionsformel H.O.O.H für das Wasserstoffhyperoxyd als die wahrscheinlichste bezeichnet. Ausserdem wird nur noch die früher ein Mal aufgetauchte und gänzlich haltlose Formel $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} > \text{O} : \text{O}$ erwähnt.

²⁾ In der letzten Mittheilung vor seinem Tode liess er übrigens diese Hypothese fallen und bezeichnete das Wasserstoffhyperoxyd als Verbindung des Wasserstoffs mit dreiwerthigem Sauerstoff.

³⁾ Diese Berichte 27, 2307 (1894).

⁴⁾ Bull. Acad. Belg. [3] 29, 363, 30, 32 (1895); Zeitschr. anorg. Chem. 9, 205 (1895).

Die Anschauungen Traube's bewogen Spring, zu prüfen, ob gewisse Eigenschaften des molekularen Sauerstoffs im Wasserstoffhyperoxyd erhalten bleiben und etwa in stärkerem Masse zur Geltung kommen, als im Wasser, welches keinen molekularen Sauerstoff enthält. Eine solche Eigenschaft ist die blaue Färbung des flüssigen Sauerstoffs¹⁾. Wie nun die Jodammoniumverbindungen farblos, die Molekularverbindungen desselben mit J_2 und $2J_2$ aber grün oder violett sind, so gelang es auch festzustellen, dass Wasserstoffhyperoxyd in dickeren Schichten blau gefärbt ist, und zwar mehr als anderthalb Mal so stark als Wasser. Freilich ist dies kein unbedingtes Argument für die Auffassung Traube's, denn die intensivere Blaufärbung des Wasserstoffhyperoxyds könnte auch eine Folge der stärkeren Condensation des Sauerstoffs in diesem Körper sein, immerhin spricht sie mit zu Gunsten dieser Anschauung, wenn man bedenkt, dass Methylenjodid farblos und Jodöform, welches 97 pCt. Jod enthält — aber atomistisch gebunden — nur lichtgelb gefärbt ist.

Auch aus der von ihm bestimmten specifischen Wärme des Wasserstoffhyperoxyds schliesst Spring, dass die Elemente H_2 und O_2 in ihrer Verbindung zu H_2O_2 ihre potentielle Energie unvollständig verbraucht haben, was besser mit der Traube'schen Annahme einer chemisch nicht erschöpften Vereinigung von O_2 mit H_2 als mit der Annahme einer atomistischen Verbindung $H-O-O-H$ übereinstimmt.

Gleichzeitig mit Hrn. Spring, aber von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehend, habe auch ich mich mit dem Wasserstoffhyperoxyd beschäftigt. Ich bin bei diesen nachstehend mitgetheilten Untersuchungen sowohl von dem eben genannten Forscher, als auch von Hrn. Wolfenstein auf das Freundlichste unterstützt worden und möchte es mir nicht versagen, denselben auch hier meinen verbindlichsten Dank abzustatten.

II. Experimentelles.

Reindarstellung. Zu den meisten Versuchen, namentlich zu allen physikalischen Messungen, dienten mir als Ausgangsmaterial zwei Präparate von hoher Concentration, welche mir Hr. Wolfenstein sandte. Dieselben waren durch unmittelbare Vacuumdestillation der Handelswaare erhalten, ohne vorherige Aetherextraction oder sonst welche anderweitige Behandlung²⁾. Die vollständige Entwässerung habe ich

¹⁾ Nach Olszewski ist die Blaufärbung des flüssigen Sauerstoffs ungefähr 50 Mal intensiver als diejenige des Wassers, dagegen ist flüssiger Wasserstoff farblos.

²⁾ Manche Handelssorten enthalten beträchtliche Mengen von Kieselsäure und Schwermetallsalzen gelöst, wodurch beim Eindampfen und bei der Destillation starke Zersetzung des Hyperoxyds bewirkt wird. Die Entfernung solcher Beimengungen geschieht am besten durch Ausfällen mit kleinen Mengen von Barythydrat.

selbst ausgeführt, und zwar durch wiederholte Fractionirung in vacuo mit Colonnenansatz, was keinerlei Schwierigkeiten macht ¹⁾.

Siedetemperaturen. Bei einer Serie von Siedepunktbestimmungen des reinen Wasserstoffhyperoxyds wurden folgende, übrigens auf keine besondere Genauigkeit Anspruch machenden, Zahlen erhalten:

Siedepunkt	Differ.	Druck	Differ.
62.8°		21 mm	
68.7°	5.9°	26 "	5 mm
69.7°	1.0°	28 "	2 "
70.7°	1.0°	29 "	1 "
73.7°	3.0°	33 "	4 "
74.7°	1.0°	35 "	2 "
75.7°	1.0°	36 "	1 "
76.7°	1.0°	38 "	2 "
79.2°	3.0°	44 "	6 "
80.2°	1.0°	47 "	3 "

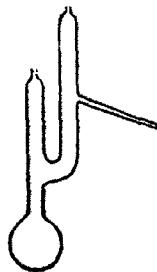
Bei wiederholter Fractionirung verschiedener Präparate unter 26 mm Druck waren folgende Siedepunkte beobachtet worden:

I	II	III
68.8	68.8	69.2

Die höchste dieser Zahlen ist als der Siedepunkt des reinsten und möglichst wasserfreien Wasserstoffhyperoxyds zu betrachten.

Haltbarkeit. Das im Vacuum destillirte Hyperoxyd ist viel haltbarer als das undestillirte, welches stets Salze, Kieselsäure u. s. w. gelöst enthält, und wie es scheint um so haltbarer je wasserfreier es ist. Eine Probe von ca. 95 pCt. H_2O_2 war 6 Wochen, eine andere von 99 pCt. 5 Wochen in Kaliglasröhren eingeschmolzen, aufrechtstehend (wegen Verminderung der Oberfläche; s. das folgende) im Dunkeln und kühl aufbewahrt worden. Beim Oeffnen zeigte die erste Röhre nur geringen, die zweite kaum einen Druck. Eine dritte Probe aus absolut wasserfreiem Wasserstoffsuperoxyd bestehend, wurde 50 Tage lang in einer halbkugeligen Schale aus widerstandsfähigem Glase über conc. Schwefelsäure, kühl und vor directem

¹⁾ Ich benutzte hierzu die jetzt allgemein gebräuchlichen Vacuumkolben, deren einer Hals, wie Figura zeigt, auf ca. 15 cm oberhalb des Abflusses verlängert wurde. Dies bietet, namentlich bei zersetzlichen oder explosiven Substanzen, den Vortheil, dass der zur Thermometerbefestigung dienende Kautschuk absolut trocken und unangegriffen bleibt. Der Raum zwischen Biegung und Abfluss wurde mit ca. 10 cm langen, beiderseits offenen und rundgeschmolzenen, dünnwandigen Glasröhren angefüllt. Scharfkantige Glasperlen sind bei explosionsfähigen Substanzen zu vermeiden (siehe das nachstehende). Ich kann diese Vorrichtung sehr empfehlen, sie functionirt vorzüglich.



Sonnenlicht geschützt, aber nicht im Dunkeln, hingestellt. Nach dieser Zeit war der mit Permanganat bestimmte Titer noch 99.48 pCt. Wasserstoffsperoxyd.

Sobald aber die Oberfläche stark vergrößert, die Glaswand uneben gemacht oder die Flüssigkeit heftig oder andauernd erschüttert wird, ist die Zersetzung eine viel raschere¹⁾.

Oberflächenwirkungen. Dass schon die Vergrößerung der Oberfläche den Zerfall sehr begünstigt wurde bereits erwähnt. Ich habe hierüber noch einige Versuche angestellt.

Auf eine Glasplatte ausgegossen entwickelt das Hyperoxyd viel rascher Sauerstoff, als wenn es in einem kugelförmigen oder cylindrischen Gefässe aufbewahrt wird. Ist die Glasplatte matt geschliffen, so ist die Zersetzung eine stürmische. Die optische Untersuchung bot deshalb zuerst, wegen der matten Flächen der Glasprismen, Schwierigkeiten, die dann durch nähere Untersuchung der Oberflächenwirkungen überwunden wurden.

Versucht man absolutes oder stark concentrirtes Wasserstoffhyperoxyd durch eine ausgeglühte Asbestplatte auf der Witt'schen Scheibe in vacuo zu filtriren, so erweist sich das als unmöglich. Durch die starke Zersetzung der Flüssigkeit werden die Asbestlamellen aus einander getrieben und nach dem Abtropfen des durch Fasern stark getrübten Filtrats erhitzt sich die Platte so heftig, dass dicke Dampfwolken von Wasser und Wasserstoffhyperoxyd aufsteigen. Die Filtration musste wegen Explosionsgefahr unterbrochen werden.

Dagegen lässt sich auch absolutes Wasserstoffhyperoxyd durch einen Bausch von Schiessbaumwolle klar und ohne sichtbare Zersetzung filtriren und ich halte dies für das beste Filtrirmaterial. Papier, Leinen, Baumwolle oder Wolle sind hierzu nicht verwendbar. Wolle entzündet sich sogar fast augenblicklich schon durch kleine Tröpfchen.

Bekanntlich erfolgt beim Eintauchen eines Platindrahtes in hochgrädiges oder gar wasserfreies Wasserstoffhyperoxyd lebhaftere Sauerstoffentwicklung. Dass dies keine spezifische Contactwirkung des Platins ist, sondern in der Hauptsache wieder Oberflächen-, Spitzenwirkung, geht aus einem sehr interessanten Versuche Spring's hervor. Derselbe brachte in eine fein polirte Platinschale 38procentiges Wasserstoffhyperoxyd. Es zeigte sich keinerlei Zersetzung, selbst nicht beim Erwärmen bis auf 60°. Wurde die Schale dagegen geritzt,

¹⁾ Wasserfreies Hyperoxyd verträgt daher den Eisenbahntransport nicht ohne Zersetzung, wie ich mehrfach zu erfahren Gelegenheit hatte. Ich hatte eine Probe an einen Fachgenossen gesandt. Derselbe berichtete mir, dass sich beim Oeffnen des Glasrohrs eine heftige Explosion ereignete. Der rettete Rest zeigte nur noch einen Titer von 66 pCt. Wasserstoffsperoxyd.

so trat die Sauerstoffentwicklung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und wurde stürmisch beim Erwärmen. Vermuthlich verhalten sich die anderen Edelmetalle ähnlich und die katalytischen Wirkungen derselben sind wohl, wenn nicht ganz, so zum guten Theile Oberflächenwirkungen, wie sie auch durch andere indifferente Stoffe veranlasst werden¹⁾.

Ein indifferentes Material, welches von Wasserstoffhyperoxyd nicht benetzt wird, dürfte daher keine merkliche Oberflächenwirkung ausüben. Ein solches Material habe ich in der That gefunden, es ist das Paraffin. Aus demselben hergestellte oder damit überzogene Gefäße eignen sich daher am besten zur Aufbewahrung von wasserfreiem Wasserstoffhyperoxyd oder von wässrigen Lösungen dieses Körpers.

Löslichkeit. In Petroleumäther ist das Hyperoxyd unlöslich und scheint nicht darauf einzuwirken. Ein gutes Solvens ist bekanntlich der Aether. Da aber das Hyperoxyd auch in Wasser sehr löslich ist, so kann es hieraus nur schwer ausgeäthert werden. Eine 50 procentige Lösung enthielt nach sechsmaligem, anhaltendem Ausschütteln mit reichlichen Mengen von Aether noch ungefähr die Hälfte des Hyperoxyds. Verdünntere Lösungen eignen sich um so weniger zur Aetherextraction, als durch das anhaltende Schütteln eine beschleunigte Zersetzung stattfindet.

Specificisches Gewicht. Das schärfste Kriterium für die Reinheit und insbesondere Trockenheit des Wasserstoffhyperoxyds ist seine Dichte, da sich schon die geringste Wasserbildung durch eine erhebliche Abnahme der Dichte verräth. Das höchste specificische Gewicht, welches ich durch wiederholte Fractionirung im Vacuum erreichen konnte war

$$d_4^0 = 1.4584.$$

Dieselbe Probe, nochmals in vacuo destillirt, wobei Vor- und Nachlauf beseitigt wurde, ergab keine merkliche Aenderung mehr, nämlich

$$d_4^0 = 1.4581.$$

Nach 50 tägigem Stehen über Schwefelsäure war die Dichte herabgegangen auf

$$d_4^0 = 1.4094,$$

während der Titer noch auf 99.48 pCt. H_2O_2 stand. Der höchste jener Werthe liegt also dem wahren specificischen Gewichte des absolut

¹⁾ An ebenen Flächen gleiten, um ein etwas rohes Bild zu gebrauchen, die zerbrechlichen Molekel des Wasserstoffhyperoxyds hin wie die Bälle auf dem Billard. Stossen die Bälle gegen scharfe Kanten oder Ecken, so werden sie zertrümmert.

wasserfreien Hyperoxyds jedenfalls sehr nahe. *Thénard*¹⁾ giebt einen fast gleichen an, nämlich 1.453, ohne die Temperatur mitzutheilen. Eine merklich höhere Zahl, nämlich

$$d_{1,5}^{1,5} = 1.4996$$

fund *Spring*. Er hält es indessen selbst für möglich, dass dies von der Anwesenheit kleiner Mengen eines Fremdkörpers (H_2O_3 ? vergl. d. Folgende) herrühren könnte.

Explosivität. Die aus der Handelswaare nur durch Vacuumdestillation abgeschiedenen und mit keinerlei Reagentien in Berührung gebrachten Präparate von trockenem Wasserstoffhyperoxyd erfuhren bei wiederholtem Fractioniren in Vacuo niemals stürmische Zersetzung. Eine Explosionsgefahr bei der Vacuumdestillation derart bereiteten trockenem Wasserstoffhyperoxyds halte ich daher nach meinen Erfahrungen nicht für wahrscheinlich.²⁾

Hr. Spring hat dagegen bei der Vacuumdestillation eines von ihm dargestellten und durch mehrfache Aetherextractionen hindurchgegangenen Präparates von Wasserstoffhyperoxyd eine heftige Explosion gehabt. Das Material, welches zu den Untersuchungen von *Spring* gedient hatte, wurde mir von demselben, mit ca. 50 pCt. Wasser vermischt, zugesandt. Ich sah mich aus gewissen Gründen veranlasst, ebenfalls eine Aetherextraction dieses Präparates vorzunehmen. Sowohl die ätherische, als auch die noch unerschöpfte wässrige Lösung (diese enthielt noch ca. 25 pCt. H_2O_2) entwickelten bei der Vacuumdestillation kaum zu bewältigende Massen eines Gases, welches stark nach Ozon roch und den Ebonithalter des Vacuumrecipienten bleichte und corrodirt³⁾. Die ätherische Lösung, ungefähr 125 g H_2O_2 enthaltend, lieferte bei der Vacuumdestillation ca. 1 bis 2 cem eines dickflüssigen, farblosen Rückstandes, welcher selbst bei 100° und lebhaftem Durchleiten von Luft nicht zur Verdampfung gebracht werden konnte. Die Destillate besaßen starken Ozongeruch.

Der ölige Rückstand, in eine Schale gegossen, zeigte keine Gasentwicklung und war geruchlos. Um ihn auf Explosivität zu prüfen, wurde ein Platinspatel eingetaucht und nach dem Abtropfen in die

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [2] 10, 335 (1819).

²⁾ Das durch Erhitzen des trockenem Wasserstoffhyperoxyds unter Luftdruck, ferner durch gewisse Reagentien (z. B. Ag_2O) und endlich durch intensive Oberflächenwirkungen Explosionen herbeigeführt werden können, ist theils bekannt, theils aus dem Vorstehenden ersichtlich.

³⁾ Die Destillationen mussten mit äusserster Vorsicht geleitet werden. Der ganze Apparat war hinter doppelten Glasscheiben aufgestellt, ferner die Augen des Experimentators durch doppelte Brillen geschützt. Die Destillationen verliefen ohne Unfall. Wie geboten trotzdem die Vorsichtsmaassregeln waren, ergiebt sich aus dem Folgenden.

Bunsenflamme gebracht. Es erfolgte eine schwache Verpuffung mit Zurückschlagen der Flamme. Der Versuch wurde mehrmals mit gleichem Erfolge wiederholt.

Zur Ausführung von Reactionen wollte ich einen Tropfen der Flüssigkeit entnehmen. Der ergriffene Glasstab war, wie ich zwar bemerkte, aber — durch die Schwäche der Verpuffungen etwas sorglos gemacht — nicht beachtete, am Ende scharf abgeschnitten, nicht rund geschmolzen. In dem Augenblicke, in welchem der Glasstab die Flüssigkeit berührte, erfolgte eine Detonation von einer so sinnenbetäubenden Gewalt und solcher zerstörenden Wirkung, wie ich Aehnliches nie erlebt habe ¹⁾.

Ueber die Natur dieses Explosivstoffs kann zunächst nichts Bestimmtes mitgeteilt werden, da durch die Explosion Alles verloren ging und ich bei den beschränkten Hilfsmitteln meines Laboratoriums und der äussersten Gefährlichkeit des Körpers noch nicht in der Lage gewesen bin, ihn von Neuem darzustellen. Nur so viel geht aus seinen Eigenschaften mit Sicherheit hervor, dass er kein gewöhnliches Wasserstoffbioxyd sein kann. Wahrscheinlich ist, dass er seine Entstehung der Einwirkung des Letzteren auf Aether verdankt. Damit ist aber nicht gesagt, dass er eine Verbindung beider Körper sein muss, ähnlich dem interessanten Explosivstoff, welchen Hr. Wolfenstein ²⁾ aus Aceton erhielt. Die reichliche Bildung von Ozon bei der vorher beschriebenen Vacuumdestillation legt vielmehr den Gedanken nahe, dass dieses bei der Destillationstemperatur oxydirend auf Wasserstoffbioxyd einwirkte und ein höheres Oxyd (H_2O_x) ³⁾ er-

¹⁾ Die auf dem Tische stehende ca. 7 cm messende Glaskugelschale, in welcher die nur 1—2 cm betragende Flüssigkeit enthalten war, durchschlug die dicke Tischplatte aus Holz kreisrund und glatt in ganzem Durchmesser, wie ein Geschützprojectil. Nicht nur wurde selbstverständlich der Inhalt des unteren Schrankes demolirt, sondern auch auf dem Experimentirtisch und auf den benachbarten Tischen wurden Flaschen und Geräthe zerschmettert und ein etwa 5 Meter entferntes Fenster von einem Glasbrocken glatt durchschossen. Der in den zertrümmerten Standflaschen enthaltende Aether und Alkohol gerieth durch die Explosion (nicht etwa durch eine in der Nähe befindliche Gasflamme) in Brand. Aus der äusseren Brille, welche meine Augen schützte, waren die Glimmerplatten herausgerissen und zerfetzt worden. Obwohl ich mit Glasstaub bedeckt wurde und einige Fragmente mir durch die Kleider hindurch in den Körper eingedrungen waren, sind die Verletzungen, die ich, namentlich an den Händen, davongetragen hatte, doch sehr glücklich abgelaufen.

²⁾ Diese Berichte 28, 2265 (1895).

³⁾ Ein höheres Superoxyd (H_2O_3 ?), welches sehr unbeständig ist, bildet sich nach Berthelot (Bull. Soc. Chim. 34, 140 (1880)) durch Einwirkung von Permanganat auf eine angesäuerte Lösung von Wasserstoffbioxyd bei — 12°.

zeugte, das wohl als explosiv zu erwarten wäre. Natürlich können nur neue Versuche darüber entscheiden ¹⁾.

Spectrometrische Bestimmungen. Es wurden im Ganzen vier Reihen von Messungen ausgeführt. Die Präparate I, II und III wurden jedesmal frisch nach der letzten Fractionirung untersucht, das letztere dann nochmals nach einem Zeitraum von fast zwei Monaten, nachdem es während dieser Zeit in einem kühlen Raume, vor Licht geschützt, über Schwefelsäure gestanden und sich alsdann durch Titerstellung, welche 99.48 pCt. Wasserstoffsuperoxyd ergab, als beinahe ganz unverändert herausgestellt hatte.

Präparat I war aus einer von Hrn. Wolfenstein übersandten, schon sehr concentrirten Lösung, 95.2 pCt. Wasserstoffsuperoxyd enthaltend, in vacuo mit Röhrenaufsatz herausfractionirt, wobei unter 26 mm Druck Alles zwischen 63—68.3° übergegangen war, die Hälfte bei 68.3, welche zur Messung benutzt wurde.

Präparat II stammte aus einer zweiten Sendung des Hrn. Wolfenstein, welche 98.5 pCt. Wasserstoffsuperoxyd enthielt und bei der Fractionirung unter 26 mm zum grössten Theil bei 68.8° destillirte.

Präparat III war durch nochmalige Vacuumfractionirung der vereinigten Proben I und II erhalten worden, wobei unter 26 mm ungefähr zwei Drittel ganz constant bei 69.2° übergieng.

Präparat IV war das eben erwähnte, nach dem Stehen über Schwefelsäure untersucht.

Da bei den optischen Messungen die mattgeschliffenen Prismenflächen zu lebhafter Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds Veranlassung gaben, so wurden diese Flächen mit geschmolzenem Paraffin bedeckt, ebenso die polirten Deckgläser damit angekittet und zur Befestigung des Thermometers ein aus Paraffin gegossener Stöpsel benutzt. Dieser Kunstgriff bewährte sich vortreflich, die Flüssigkeit entwickelte keinen Sauerstoff.

¹⁾ Die Vermuthung Wolfenstein's (loc. cit.), dass Wasserstoffhyperoxyd erst durch Behandlung mit Aether besondere Explosivität acquirire, gewinnt durch das vorstehende an Wahrscheinlichkeit. Die Eigenschaften des von mir isolirten Explosivkörpers, seine Beständigkeit bei 100° und seine beispiellose Empfindlichkeit gegen Spitzonwirkungen, unterscheiden ihn aber auffallend von der aus Aceton entstehenden Substanz.

Der Aether liefert möglicher Weise eine intermediäre, unbeständige Verbindung mit Wasserstoffbioxyd, welche dann bei der Destillation Ozon und weiter den Körper H_2O_x (?) bildet.

Bei Aetherdestillationen so häufig sich ereignende Explosionen möchten vielleicht auf ähnlichen Vorgängen beruhen, da feuchter Aether bekanntlich oft Wasserstoffhyperoxyd enthält. Es dürfte daher rathsam sein, den Aether vor der Destillation mit Permanganat durchzuschütteln, welches Superoxyde rasch zerstört.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Bestimmungen für die vier Präparate zusammengestellt.

Constanten des Wasserstoffhydroxyds H_2O_2 .

Siedepunkt unter 26 mm	Specificches Gewicht				Tempe- ratur t	Brechungsindices n bei der Temperatur t					
	d_4^4	d_4^{10}	d_4^{20}	d_4^t		Li	H_α	Na	TI	H_β	H_γ
I 68.3	1.4455	—	1.4249	1.4262	18.7	—	—	1.40650	—	—	—
II 68.8	1.4584	—	1.4378	1.4382	19.6	1.40445	1.40485	1.40695	1.40910	1.41177	1.41561
III 69.2	1.4581	1.4485	1.4375	1.4371	20.4	1.40379	1.40421	1.40624	1.40850	1.41100	1.41494
IV —	1.4094	1.3999	1.3888	1.3955	14.0	1.39802	1.39839	1.40051	1.40266	1.40514	1.40880

Temperatur t	Specifiche Refraction und Dispersion $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \mathfrak{R}$				Molekulare Refraction und Dispersion $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) F = \mathfrak{R}$			
	\mathfrak{R}_α	\mathfrak{R}_{Na}	\mathfrak{R}_γ	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	\mathfrak{R}_α	\mathfrak{R}_{Na}	\mathfrak{R}_γ	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$
I 18.7	—	0.1724	—	—	—	5.862	—	—
II 19.6	0.1704	0.1711	0.1743	0.0039	5.792	5.819	5.928	0.136
III 20.4	0.1703	0.1710	0.1742	0.0039	5.789	5.814	5.924	0.135
IV 14.0	0.1731	0.1739	0.1771	0.0040	5.885	5.913	6.021	0.136

Wie sich aus vorstehenden Zahlen ergibt, sind bei dem Präparat IV, welches nur ca. $\frac{1}{2}$ pCt. Wasser enthält, die Abweichungen in sämtlichen Constanten die stärksten, namentlich hinsichtlich der Dichte und der Brechungsindices. In Bezug auf die spezifische Refraction $\mathfrak{R} = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$ erreichen die Differenzen in allen Fällen nicht ein Mal drei Einheiten der dritten Decimale, liegen also noch durchaus innerhalb der erfahrungsmässigen Fehlergrenzen. Die spezifische Dispersion ist überall fast ganz gleich. Die übrigen Präparate, welche nur verschwindende Spuren von Feuchtigkeit enthalten haben können, weisen durchgehends eine sehr nahe Uebereinstimmung der Constanten auf, insbesondere die wiederholt fractionirten Proben II und III, welche als die reinsten zu betrachten und physikalisch fast absolut gleich sind. Die stärksten Abweichungen, die hinsichtlich der wichtigsten Constanten, der Molekularrefractionen, unter allen vier Präparaten vorkommen, erreichen nur den Betrag von 0.09 und in Bezug auf die Molekulardispersion nur 0.001. Das Mittel aus den Bestimmungen für die Präparate II und III wird sich den wahren Constanten des absolut reinen und trockenen Wasserstoffhyperoxyds am meisten nähern. In Bezug auf die molekulare Refraction und Dispersion wäre dies also

\mathfrak{M}_2	\mathfrak{M}_{Na}	$\mathfrak{M}_1 - \mathfrak{M}_2$
5.791	5.817	0.136

In wässriger Lösung ist das Wasserstoffhyperoxyd bereits vor einigen Jahren spectrometrisch untersucht worden. Für Concentrationen zwischen 8—25 pCt. Wasserstoffhyperoxyd fand Carrara ¹⁾ für \mathfrak{M}_2 Werthe, die zwischen 5.59 und 5.74 liegen, was mit meinen Messungen recht befriedigend übereinstimmt.

III. Schlussfolgerungen.

Constitution des Wasserstoffhyperoxyds.

Die vorstehend mitgetheilten Bestimmungen führen zu wichtigen Schlüssen in Bezug auf die Constitution des Wasserstoffhyperoxyds.

Zieht man von den spectrometrischen Constanten des Wassers diejenigen eines Wasserstoffatoms ab, dessen Werthe bekanntlich in dem gasförmigen Elemente und in seinen Verbindungen sehr nahe gleich sind, so ergibt sich für den Hydroxylrest

	\mathfrak{M}_2	\mathfrak{M}_{Na}	$\mathfrak{M}_1 - \mathfrak{M}_2$
H . O . H	3.69	3.71	0.09
H	1.10	1.05	0.04
H . O .	2.59	2.66	0.05

¹⁾ Gazzetta Chim. Ital. 22 II, 346 (1892).

Da die Hydroxylgruppe im Wasser, in den Verbindungen mit Kohlenstoff und mit Stickstoff ($\text{H}_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ etc.) nahezu ganz identische spectrometrische Werthe zeigt ¹⁾, so ist kein Grund anzunehmen, dass durch die Vereinigung zweier Hydroxylgruppen untereinander diese Constanten wesentliche Aenderungen erfahren würden. Es ergibt sich hiernach für das Wasserstoffhyperoxyd unter Zugrundelegung der Constitutionsformel

	\mathfrak{M}_x	\mathfrak{M}_{Na}	$\mathfrak{M}_7 - \mathfrak{M}_x$
H . O . O . H	5.18	5.32	0.10

Diese Zahlen sind aber weit entfernt von den beobachteten, und zwar viel kleiner als diese, nämlich als

5.79	5.82	0.14
------	------	------

Die Abweichungen überschreiten ganz ausserordentlich alle Differenzen, welche bei der Untersuchung der verschiedenen Präparate von Wasserstoffhyperoxyd vorkamen.

Die nächst liegende Interpretation der Thatsache, dass die spectrometrischen Constanten des Wasserstoffhyperoxyds wesentlich grösser sind als der Formel H . O . O . H entspricht, ist offenbar die, dass diese Zusammensetzung nicht zutrifft, vielmehr die beiden Sauerstoffatome in sogenannter mehrfacher Bindung mit einander vereinigt sind.

Sollte dies in Wahrheit der Fall sein, so müssten auch die Atome in dem molekularen Sauerstoff sich unter einander in mehrfacher Bindung befinden. Es ist dies zwar ohnehin ein Postulat der Theorie, der Valenzlehre, aber experimentell bewiesen wurde es niemals. Auf spectrometrischem Wege lässt es sich aber, was keineswegs überflüssig ist, beweisen, namentlich seit durch die Arbeiten von Olszewski und Witkowski ²⁾ und insbesondere durch die erst vor wenigen Wochen veröffentlichten Untersuchungen von Liveing und Dewar ³⁾ die spectrometrischen Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs in dem gesammten Umfange des sichtbaren Strahlungsbezirkes bekannt geworden sind.

Vergleichen wir nämlich die optischen Aequivalente, welche zwei Atomen von Sauerstoff im Wasser zukommen, mit den Constanten von molekularem Sauerstoff, O_2 , so ergibt sich folgendes ⁴⁾:

	\mathfrak{M}_x	\mathfrak{M}_{Na}	$\mathfrak{M}_7 - \mathfrak{M}_x$
2 O im Wasser	2.968	3.212	0.036
O_2 als molekularer Sauerstoff	flüssig	3.958	3.964
	gasförmig	—	4.09

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 26, 2518 (1893).

²⁾ Bullet. Acad. Cracovie, Octob. 1891, 341.

³⁾ Phil. Mag. 37, 268, September 1895.

⁴⁾ Im Nachstehenden sind die Beobachtungen von Liveing und Dewar benutzt. Die Brechungsindices des flüssigen Sauerstoffes für $\text{H}_x = 1.2210$

Es zeigt sich also, dass sämtliche Constanten des molekularen Sauerstoffes bedeutend *grösser* sind und die Dispersion sogar doppelt so gross als bei dem Sauerstoff des Wassers. Dies sind aber, wie bekannt, die sichersten Kriterien einer mehrfachen Bindung der Atome.

Wenn nun im Wasserstoffhyperoxyd die Sauerstoffatome ebenfalls polyvalent unter einander verkettet sein sollten, so könnte es doch nur mittels einer geringeren Anzahl von Valenzen der Fall sein, als es beim molekularen Sauerstoff stattfindet.

Gesetzt, diese Annahme betreffe die Beschaffenheit des Wasserstoffhyperoxyds entspräche der Wirklichkeit, so wäre nicht allein zu erwarten, dass seinen Sauerstoffatomen *grössere* spectrometrische Aequivalente zukommen als den Sauerstoffatomen des Wassers — was in der That als zutreffend nachgewiesen worden ist — sondern es würden ferner die Sauerstoffconstanten des Wasserstoffhyperoxyds voraussichtlich etwas *kleiner* sein als diejenigen des molekularen Sauerstoffes. Der Vergleich der Versuchsergebnisse zeigt nun das folgende:

	M_a	M_{Na}	$M_\gamma - M_a$
Sauerstoff im Wasser (2 O)	2.968	3.212	0.036
Sauerstoff, O ₂ , im Wasserstoffhyperoxyd	3.591	3.717	0.055
Sauerstoff, O ₂ , molekular			
{ flüssig	3.958	3.964	0.069
{ gasförmig	—	4.09	—

Man findet also eine vollständige Bestätigung der Theorie in allen Consequenzen und bis ins einzelne.

Wenn die Thatsachen, wie wir gesehen haben, zu dem Ergebnisse führen, dass die Sauerstoffatome im Wasserstoffhyperoxyd unter einander mehrfach verkettet sein müssen, so wäre die nächstliegende Annahme, wie es Traube that, die, dass dem Hyperoxyd die Constitution



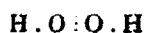
zukomme.

Allein gegen eine solche Annahme sprechen auch jetzt noch Gründe, gewichtig genug, um sie als unzulässig zu bezeichnen. Denn weder ist jemals eine Verbindung bekannt geworden, in welcher dreiwertiger Sauerstoff zu vermuthen wäre, noch zeigt im periodischen System irgend ein anderes Element der Sauerstoffgruppe Andeutungen von Trivalenz.

und für $H_\gamma = 1.2251$ wurden aus denjenigen für die rothe und blaue Cadmiumlinie nach Cauchy von mir berechnet und daraus dann weiter die Molekularrefraction M_a und die Molekulardispersion $M_\gamma - M_a$. Für den gasförmigen Sauerstoff sind die angeführten Werthe das Mittel aus allen vorliegenden Messungen (J. W. Brühl, Refraction der Gase und Dämpfe, Zeitschr. physik. Chem. 7, 25 [1891]).

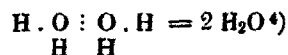
Dagegen treten bekanntlich Schwefel, Selen und Tellur sowohl zwei-, als auch vierwerthig auf. Aber auch für die Quadrivalenz des Sauerstoffes selbst liegen bereits gewichtige Zeugnisse vor. Als solche sind zu nennen Heinrich Rose's Quadrantoxyde, wie Ag_2O etc., namentlich aber eine von Hrn. Friedel¹⁾ entdeckte und genau studirte Verbindung von Chlorwasserstoff und Methyläther, $\text{HCl}(\text{CH}_3)_2\text{O}$. Diese Verbindung existirt sowohl im flüssigen, als auch, obwohl leicht dissociirbar, im gasförmigen Zustande.²⁾ Ihre Dissociationsverhältnisse unterliegen genau denselben Gesetzen wie diejenigen des Salmiaks, Phosphorpentachlorids, Stickstoffbioxyds und anderer dissociationsfähigen, früher als »molekular« bezeichneten Verbindungen³⁾. Friedel selbst hat auch ausdrücklich darauf hingewiesen, dass sein Chlorwasserstoff-Methyläther ein wichtiges Argument zu Gunsten der Vierwerthigkeit des Sauerstoffes darstellt.

Dies angenommen, würde der Sauerstoff, wie so viele andere Grundstoffe, eine maximale Valenz besitzen, welche nur in gewissen Verbindungen voll zur Geltung kommt. Wenn er also im freien Zustande vierwerthig ist, so würde sich für das Wasserstoffhyperoxyd die Constitution



ergeben.

Mit einer solchen Auffassung stehen alle erörterten spectrometrischen Ergebnisse in vollstem Einklang; ebenso auch alle übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wasserstoffhyperoxyds. Ich erinnere an seine Bildung aus nascirendem (atomarem) Wasserstoff und molekularem Sauerstoff und seine sofortige Zerstörung durch nascirenden Sauerstoff. Ferner an seinen leicht erfolgenden Zerfall in Wasser und molekularem Sauerstoff, welche Reaction man sich in zwei Phasen ablaufend zu denken hat:



Weiter ist als besonders charakteristisch das starke Reductionsvermögen zu nennen, veranlasst durch die lockere, *weil nur mittels supplementärer Valenzen erfolgende* Bindung der Wasserstoffatome —

¹⁾ Bull. Soc. Chim. 24, 160 und 241 (1895).

²⁾ Auf diesen, für vorliegenden Gegenstand fundamental wichtigen Fall bin ich im Gespräche mit Hrn. Nernst aufmerksam gemacht worden.

³⁾ Vergl. auch W. Nernst, Theoret. Chem. 354.

⁴⁾ Die Reducirbarkeit des Wasserstoffhyperoxyds durch nascirenden Wasserstoff ist von Moritz Traube (diese Berichte 21, Ref. 821 [1888]) experimentell nachgewiesen worden.

die Grundursache der ausserordentlich labilen Natur des Körpers. Die hier entwickelte Constitution erklärt endlich auch die interessante thermochemische Beschaffenheit des Wasserstoffhyperoxyds, dessen Zerfall in Wasser und Sauerstoff bekanntlich eine stark exothermische Reaction darstellt, in eleganter Weise. Es muss nämlich bei der Bildung des Hyperoxyds aus den Elementen durch Spaltung einer Molekel Wasserstoff Arbeit geleistet werden. Die in den getrennten Wasserstoffatomen aufgespeicherte Energie wird durch die schwache Bindung mit einer nur wenig gelockerten Sauerstoffmolekel nicht verbraucht. Diese Energie muss aber zum Vorschein kommen, wenn eine durch irgend welchen Anstoss zerfallende Molekel des Wasserstoffhyperoxyds die in erster Phase nascirenden Wasserstoffatome zur Reduction einer nächsten Molekel des Hyperoxyds liefert. Der schliessliche Umsatz in molekularen Sauerstoff und Wasser muss daher eine exothermische Reaction sein¹⁾.

Alle physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wasserstoffhyperoxyds, welche Angesichts der alten Formel $H.O.O.H$ als eben so viele Räthsel erschienen, werden also im Lichte der neuen Auffassung durchsichtig, ja selbstverständlich²⁾.

Constitution des Ozons. Der Gedanke liegt nahe, dass dem Ozon eine ähnliche Constitution zukommt wie dem Wasserstoffhyperoxyd, nämlich



Diese Frage kann aber ebenso wenig durch eine schematische Abstraction aus der Structurlehre gelöst werden, als dies beim Wasserstoffhyperoxyd der Fall war und ist durch das Experiment zu entscheiden. Auch hier kann die spectrometrische Untersuchung zum Ziele führen. Die erstere Formel würde nämlich Constanten erwarten lassen, die sich aus der Summe derjenigen des Sauerstoffs im Wasser und im Wasserstoffhyperoxyd zusammensetzen und also grösser sein sollten als der bisher angenommenen Constitution

$$\text{O}$$

$$\text{O}-\text{O}$$

entspricht, während die zweite der obigen Formeln noch höhere Werthe voraussehen lässt.

¹⁾ Dies »muss« um so mehr der Fall sein, als sogar der Umsatz von molekularem Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser exotherm ist.

²⁾ Das durch Hrn. Tafel's Versuche (diese Berichte 27, 2297 [1894]) bekannt gewordene Natrihydroxyd, $HNaO_2$, bin ich geneigt für ein saures Salz des Wasserstoffhyperoxyds zu halten, von der Formel $Na.O.O.H$.

Constitution des Kohlenoxyds. Ich möchte diese Betrachtungen nicht schliessen, ohne auf eine Anwendung derselben auf die organische Chemie hinzuweisen. In dem bewunderungswürdigen System der Kohlenstoffverbindungen befindet sich ein Glied, von dem man nicht gerne spricht: es ist das Kohlenoxyd — der einzige Körper, in welchem man bisher freie Kohlenstoffvalenzen zugeben musste. Diese Ausnahme verschwindet, wenn man, wie im Vorstehenden begründet wurde, den Sauerstoff als unter Umständen vierwerthig zulässt. Die verhältnissmässig schwache Verbindungsfähigkeit des Kohlenoxyds, welches sich unter anderem mit Chlor nur langsam, mit anderen Halogenen, wie es scheint noch schwieriger oder gar nicht vereinigt, ist mit der Existenz freier Kohlenstoffvalenzen weniger vereinbar als mit der Constitution $C \vdash O$.

Für eine solche Annahme spricht auch das spectrometrische Verhalten des Kohlenoxyds.

In einer vor mehreren Jahren publicirten Arbeit¹⁾ habe ich bereits darauf aufmerksam gemacht, dass die Molekularrefraction des Körpers merklich grösser ist als der Formel $C : O$ entsprechen würde, nämlich M_n beobachtet 5.04, berechnet 4.79. Diese scheinbar kleine Abweichung überschreitet dennoch um das mehrfache die möglichen Versuchsfehler²⁾ und das erhöhte Brechungsvermögen des Kohlenoxyds findet daher sein Analogon in dem Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds und des molekularen Sauerstoffs, was durch eine Verwerthung der supplementären Valenzen dieses Elements in allen diesen Körpern eine befriedigende Erklärung findet³⁾.

Die Annahme der Constitution $C \vdash O$ für das Kohlenoxyd involviret freilich die Zulassung ungesättigten Sauerstoffs, zum mindesten in allen übrigen organischen Verbindungen, welche eine ungerade Anzahl von Sauerstoffatomen enthalten. Es ist aber gar keine Veranlassung hieran Anstoss zu nehmen, da man dreiwertigen Stickstoff und Phosphor und zweiwertigen Schwefel, also unzweifelhaft ungesättigte Atome, ohnehin in zahlreichen organischen Verbindungen

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 24, 663 (1891).

²⁾ Dieselben erreichen bei den verschiedenen Beobachtern kaum 1 pCt. der Molekularrefraction, während die obige Discrepanz den fünffachen Betrag überschreitet.

³⁾ In Bezug auf Natriumlicht würden sich also die Atomrefractionen des Sauerstoffs in organischen und in anorganischen Körpern folgendermaassen ergeben:

$O \cdot C$	1.52	$O \cdot H$	1.61
$C \cdot O \cdot C$	1.68	$O \vdash O$	1.86
$O \vdash C$	2.29	$O \vdash O$	2.01
$O \vdash C$	2.54		

zugeben muss. Es scheint eben gerade eine Eigenthümlichkeit des Kohlenstoffs zu sein, niemals unausgeglichenen Valenzen zuzulassen, und die Beseitigung der einzigen bisher als unumstösslich erachteten Ausnahme ist nur geeignet das wohlgefügte System der organischen Chemie noch mehr zu festigen.

Dass dagegen ungesättigter Sauerstoff wahrscheinlich eine ganz allgemein verbreitete Erscheinung ist, wird sich aus der nachstehenden Abhandlung ergeben.

Heidelberg, im November 1895.

559. J. W. Brühl: Ueber die Constitution des Wassers und die Ursache seiner Dissociationskraft.

[Auszug aus Zeitschr. physik. Chem. 1895, Novemberheft.]

(Eingegangen am 7. November.)

Obwohl es scheinen möchte, als ob über die Natur eines so wohl bekannten Stoffes wie das Wasser sich kaum noch etwas Neues sagen liesse, so bin ich doch der Ansicht, dass die Constitution dieses Körpers noch eine bisher unbeachtete Seite darbietet, geeignet gewisse, fundamental wichtige Eigenschaften desselben, für welche zur Zeit noch eine hinreichende Erklärung fehlt, verständlich zu machen.

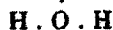
Bei wässrigen Lösungen von Salzen, von starken Säuren und Basen ist bekanntlich die beobachtete Aenderung des Gefrier- und Siedepunktes annähernd doppelt so gross, als sie normaler Weise und nach der ursprünglichen van 't Hoff'schen Gleichung sein sollte. Ebenso weiss man, dass diese scheinbare Abnormität von Arrhenius beseitigt worden ist, der darauf hinwies, dass sämtliche Körper, welche sich in wässrigen Lösungen in angegebener Weise verhalten, Elektrolyte sind, deren Dissociation in die Ionen das angegebene Verhalten zur Folge haben müsste.

Ferner ist bekannt, dass manche Arten von organischen Körpern in gewissen Lösungsmitteln Doppelmolekel oder grössere Molekular-complexe bilden. So verhalten sich namentlich die Fettsäuren, die Oxime, die Alkohole etc., wenn sie in Kohlenwasserstoffen, oder in Chloroform, oder in Schwefelkohlenstoff gelöst sind. Die Molekular-complexe zerfallen dagegen, wenn jene Körper in Wasser gelöst werden; auch Alkohole, Aether, Ester, Ketone, Phenole wirken, wenn auch weniger vollständig, als dissociirende Medien. Diese letzteren organischen Lösungsmittel erwiesen sich auch bis zu einem gewissen Grade als ionisirend, was z. B. daraus hervorgeht, dass sie, mit Chlorwasserstoffgas beladen, mehr oder minder Leitvermögen

besitzen, während Lösungen von Chlorwasserstoff in Benzol u. a. Kohlenwasserstoffen nicht oder kaum leiten.

Wie die dissociirende Wirkung der genannten Lösungsmittel zu Stande kommt, insbesondere aber weshalb das Wasser in dieser Hinsicht alle bekannten Stoffe bei weitem übertrifft, ist noch nicht aufgeklärt.

Durch die vorstehenden Untersuchungen über das Wasserstoffhyperoxyd wurde nun die schon vor 20 Jahren von Ch. Friedel wahrscheinlich gemachte Vierwerthigkeit des Sauerstoffs auf das Entschiedenste bestätigt. Wenn das Wasserstoffhyperoxyd die Constitution $H \cdot O \cdot H$ besitzt, so käme demnach dem Wasser die Formel:



zu, das heisst, dasselbe wäre als eine ungesättigte Verbindung zu betrachten. In der That zeigt von allen bekannten Stoffen kein einziger die Kriterien des Ungesättigtseins in so ausgesprochenem Maasse, als gerade das Wasser. Fast alle Körper haben das Bestreben sich mit demselben zu verbinden, sind hygroskopisch; es existiren zahllose Hydrate und Krystallwasserbindungen und endlich ist das Wasser das allgemeinste Lösungsmittel. Dies Alles spricht also übereinstimmend für die Gegenwart noch uerschöpfter Affinitäten, was durch die Formel $H \cdot \overset{\cdot}{O} \cdot H$ eine befriedigende Erklärung findet. Die supplementären Valenzen des vierwerthigen Sauerstoffs sind nun auch offenbar die Ursache der Ionen abspaltenden und der gegenüber Molekularaggregaten zur Wirksamkeit kommenden Dissociationskraft des Wassers — und der Herd der schaffenden Kraft, vermöge welcher dem Wasser im Haushalte der Natur eine so wichtige Rolle zufällt.

Eine weitere und sehr wesentliche Stütze erhält dieser Satz in der Thatsache, dass auch alle diejenigen organischen Lösungsmittel, welche als gute dissociirende Medien bekannt sind, nämlich die Alkohole, Aether, Ester, Ketone, Phenole, Urethan u. s. w., Sauerstoff enthalten, während die nicht oder sehr schwach dissociirenden Mittel, wie die Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Chlorkohlenstoff, sämmtlich sauerstofffrei sind. Ferner sind auch die vorzugsweise associationsfähigen Körper, nämlich die Carbonsäuren, die Alkohole und die Oxime, Sauerstoffverbindungen, und dass ganz besonders das Wasser complexe Molekularaggregate bildet, ist ebenfalls festgestellt.

Man darf es nach alledem als ausgemacht hinstellen, dass, wenn auch nicht ausschliesslich, so doch vorzugsweise der Sauerstoffgehalt es ist, welcher die Neigung der erwähnten Körper zur Bildung complexer Molekel bedingt und auch die dissociirende Kraft verursacht.

Nun hat das Wasser den grössten Sauerstoffgehalt und die grösste Dissociationskraft, dann folgt in diesen Beziehungen unter den Alkoholen zunächst der Methylalkohol, während die höheren Homologen desselben in Associationsvermögen und dissociirender Kraft immer mehr abnehmen. Die Concurrenz um das Sauerstoffatom wird eben um so stärker, je mehr anderweitige Atome in einer Molekel vorhanden sind, und um so vollkommener wird sein Verbindungsbestreben befriedigt.

Noch sehr viel sauerstoffreicher als das Wasser ist das Wasserstoffhyperoxyd. In diesem Körper ist das Verbindungsbestreben der Wasserstoffatome, wie in der vorhergehenden Abhandlung ausgeführt wurde, nur zum geringsten Theil befriedigt. Ausserdem könnten die sogenannten dreifachen Bindungen der Molekel $H-O-O-H$ gelöst werden und es ist nach alledem dass Wasserstoffhyperoxyd als ein im hohen Grade ungesättigter Körper zu betrachten — noch in höherem als das Wasser. Es drängt sich damit die Vermuthung auf, dass das Wasserstoffhyperoxyd eine grosse Dissociationskraft besitzen wird, vielleicht noch grösser als diejenige des Wassers. Dies wird sich allerdings auf directem Wege, durch Elektrolyse gelöster Körper, oder durch kryoskopische und ebullioskopische Messungen, wegen der Zersetzlichkeit des Wasserstoffhyperoxyds, nicht leicht feststellen lassen. Dagegen wird dies auf indirectem Wege, durch Bestimmung der Dielektricitätsconstante, möglich sein, da ein Parallelismus zwischen dieser Constante und der Dissociationskraft von Nernst nachgewiesen worden ist.

Heidelberg, im November 1895.

560. J. W. Brühl: Nochmals über Esterificirung und Verseifung.

(Eingegangen am 8. November.)

Hr. Wegscheider hält (S. 2536 l. J. dieser Berichte) seinen Anspruch aufrecht: den Parallelismus zwischen der Schwierigkeit der Esterificirung mit Chlorwasserstoff und Alkohol und der Verseifung mit Alkalien zuerst hervorgehoben zu haben. Nun ist es aber notorisch, dass bei der Esterificirung der Camphersäure mit Alkohol und Salzsäure dasjenige Carboxyl zuerst esterificirt wird, welches bei der Verseifung neutraler Ester der Camphersäure zuerst verseift wird — und das habe ich schon vor drei Jahren nachgewiesen. Dass die ein Jahr später von mir ausgeführte Esterificirung mit Alkohol oder Alkoholat und dem Säureanhydrid bei der Camphersäure denselben

sauren Ester liefert wie die Esterificirung mit Alkohol und Salzsäure ist eine Sache ganz für sich und hebt doch die erfolgte Feststellung des erstgenannten Thatbestandes nicht auf. Deshalb kann ich jenen Anspruch des Hrn. Wegscheider nicht zugestehen. Dagegen bleibt es sein unbestrittenes und anerkennenswerthes Verdienst, zuerst nachgewiesen zu haben, dass bei einer anderen asymmetrischen Bicarbonsäure, nämlich bei der Hemipinsäure, die Esterificirung mit Alkohol und Salzsäure, oder mit Halogenalkyl und saurem Salz (oder mit Alkohol und Säureanhydrid) nicht, wie bei der Camphersäure, zu gleichen, sondern zu isomeren sauren Estern führt.

Damit halte ich diese Angelegenheit, wenigstens von meiner Seite, für erledigt.

Heidelberg, im November 1895.

561. Ludwig Gattermann: Ueber gefärbte aromatische Thioketone.

(Eingegangen am 13. November.)

Ueber die Synthese aromatischer Thioketone mittels Thiophosgen finden sich in der Literatur zwei Angaben vor. So liess sich A. Kern ein deutsches Patent No. 37730, Kl. 22 (vergl. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication, Bd. I, S. 94) auf die Darstellung des Tetramethyldiamidothiobenzophenons und analoger Körper aus Thiophosgen und tertiären aromatischen Aminen ertheilen. Ferner stellte Bergreen (diese Berichte 21, 341) aus CSCl_2 , Benzol und Aluminiumchlorid das Thiobenzophenon dar, welches nach seinen Angaben ein rothbraunes, nicht ohne Zersetzung destillirendes Oel bildet und ohne Zweifel noch nicht vollkommen rein war. Von der Ueberlegung ausgehend, dass Phenoläther die Friedel-Crafts'sche Reaction bei weitem leichter als Kohlenwasserstoffe eingehen, habe ich eine Anzahl meiner Schüler veranlasst, die Einwirkung von Thiophosgen auf Phenoläther zu untersuchen, und es ist uns gelungen, eine Reihe von aromatischen Thioketonen darzustellen, deren Eigenschaften in verschiedenen Richtungen von Interesse sind.

Thiophosgen und Anisol. (R.)

Zu Beginn unserer Versuche nahmen wir die Reaction in Schwefelkohlenstoff-Lösung vor; später erwies es sich jedoch als zweckmässiger, ohne Verdünnungsmittel zu arbeiten und wir verfahren zuletzt in der folgenden Weise: Eine Mischung von 10 g Anisol und 5 g Thiophosgen wurde unter Vermeidung von Erwärmung (zeitweiliges Abkühlen durch Wasser) allmählich mit 10 g fein pulverisirtem wirksamen

Aluminiumchlorid versetzt. Das tief dunkel gefärbte, metallisch schillernde Reaktionsgemisch wurde dann 3–4 Stunden sich selbst überlassen und darauf vorsichtig in Eiswasser gegossen. Sobald der grösste Theil des sich hierbei abscheidenden dunkeln Oeles fest geworden war, wurde abfiltrirt, der auf dem Filter bleibende Rückstand mit wenig Alkohol verrieben und nochmals filtrirt. Durch Krystallisation aus Alkohol, in dem das Thioketon in der Kälte schwer, in der Wärme mässig löslich ist, erhält man dasselbe in Form langer, dunkelblauer Nadeln, welche bei 115° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{CS}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3)_2$.

Procente: S 12.4.

Gef. » » 11.8.

Wie schon erwähnt, bildet das Thioketon blaue Nadeln und löst sich in allen Lösungsmitteln mit intensiv blauvioletter Farbe auf. Ich war anfangs geneigt, diese auffallende Eigenschaft einer Verunreinigung zuzuschreiben; allein, da es einerseits nicht gelang, durch noch so häufiges Umkrystallisiren die Färbung zu beseitigen, und da andererseits auf einem ganz verschiedenen Wege dargestellte Thioketone die gleiche Eigenschaft zeigten (siehe unten), so musste ich die Farbe als dem Körper in Wirklichkeit zukommend ansehen; eine Annahme, die dadurch noch gestützt wird, dass auch das dem Michler'schen Keton entsprechende Thioderivat sowohl in festem Zustande rubinroth bezw. cantharidengrün wie in Lösung dunkelroth gefärbt ist und dass das von Baumann vor Kurzem durch Erhitzen des Trithioacetophenons erhaltene monomolekulare Thioacetophenon ebenfalls eine blaue Farbe besitzt (vergl. diese Berichte 28, 895). Man muss demnach annehmen, dass die Gruppe $\cdot\text{CS}$ zu den chromophoren gehört.

Dass dem Körper in der That die obige Constitution zukommt, folgt aus seiner leichten Ueberführbarkeit in das bekannte *p-p*-Dimethoxybenzophenon. Erwärmt man nämlich die blaue alkoholische Lösung wenige Minuten mit etwas alkoholischem Kali oder Natron, so wird sie entfärbt und beim Abkühlen krystallisirt das Dimethoxybenzophenon vom Schmelzpunkt 144° aus. Ferner erhält man durch Erwärmen mit Hydroxylamin das entsprechende, bei 133° schmelzende Oxim.

Derivate des Thioketons konnten bislang nicht erhalten werden, da das Schwefelatom so locker gebunden ist, dass es bei allen Reactionen durch Sauerstoff ersetzt wird. Ein wirklicher Farbstoff ist das Thioketon bei seiner indifferenten Natur natürlich nicht; selbst wenn es gelingen sollte, auxochrome Gruppen in das neue Chromogen einzuführen, so dürften die so gewonnenen Farbstoffe kaum Aussicht auf praktische Verwerthung haben, da wie erwähnt der Schwefel zu

leicht durch Sauerstoff ersetzt wird, wodurch der Farbcharakter verloren geht.

Thiophosgen und Phenetol (R.)

führen in der gleichen Weise zu einem Thioketon, dessen Lösungen ebenfalls intensiv violett gefärbt sind und welches aus Alkohol in prächtigen himmelblauen Blättern vom Schmelzpunkt 118—119° krystallisiert.

Analyse: Ber. für $\text{CS}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Procente: S 11.18.

Gef. » » 10.8.

Um einen Beweis für die monomolekulare Formel zu erbringen, wurde nach der Raoult'schen Methode in Naphtalin-Lösung die Erniedrigung des Erstarrungspunktes ermittelt, was Hr. Prof. Auwers ausführen zu lassen die Freundlichkeit hatte:

Substanz	Naphtalin	% Substanz	Depression	Mol.-Gew.	Berechnet
0.2277	} 20 g	1 pCt.	0.267°	294.5	} 286
0.4114		2 »	0.501°	283.2	
0.3879		5 »	1.091°	281.0	

Auch dieses Thioketon geht beim Erwärmen mit alkoholischem Kali sehr leicht in das bekannte, bei 131° schmelzende *p-p*-Diäthoxybenzophenon über.

Thiophosgen und *n*-Propyl-Phenyläther (R.)

liefern in guter Ausbeute ein aus absolutem Alkohol in Form blauer Blätter krystallisirendes Thioketon vom Schmelzpunkt 105—106°.

Analyse: Ber. für $\text{CS}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_3\text{H}_7)_2$.

Procente: S 10.2.

Gef. » » 9.9.

Ersetzt man durch Erhitzen mit alkoholischem Kali den Schwefel durch Sauerstoff, so erhält man den *n*-Propylester des *p-p*-Dioxybenzophenons, welcher aus verdünntem Alkohol in Form farbloser Blättchen vom Schmelzpunkt 127° krystallisiert.

Analyse: Ber. für $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_3\text{H}_7)_2$.

Procente: C 76.51, H 7.38.

Gef. » » 76.27, » 7.34.

Das Oxim bildet farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die bei 113° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{HON}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_3\text{H}_7)_2$

Procente: N 4.47.

Gef. » » 4.64.

Thiophosgen und *o*-Kresoläthyläther (Z.)

führen in sehr guter Ausbeute zu einem Thioketon, welches sich in Alkohol mit violetter Färbung löst und sich beim Abkühlen unter Entfärbung der Lösung in Form langer olivgrüner Nadeln mit stahl-

blauem Reflex vom Schmelzpunkt 117–118° abscheidet. Aus Ligroin krystallisirt es in Form derber stahlblauer Säulen.

Analyse: Ber. für $\text{CS} \left(\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{O} \end{array} \text{C}_2\text{H}_5 \right)_2$

Procente: S 10.19.

Gef. » » 9.93.

Das entsprechende Sauerstoffketon bildet seidglänzende, farblose Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 105–106°.

Analyse: Ber. Procente: C 76.51, H 7.33.

Gef. » » 76.64, » 7.61.

Thiophosgen und *o*-Kresolmethyläther.

Das aus diesen Ausgangsmaterialien gewonnene Thioketon konnte ebenso wie die noch zu beschreibenden nicht in vollkommen reinem Zustande erhalten werden. Die Thioketone scheinen nämlich die Eigenschaft zu besitzen, mit den entsprechenden Sauerstoffketonen Mischkrystalle zu bilden; denn nur so kann es erklärt werden, dass tadellose Krystallisationen, bei denen die einzelnen Individuen eine Länge von mehr als einem Centimeter und eine Dicke von mehreren Millimetern besaßen, einen zu niedrigen Schwefelgehalt ergaben. Immerhin zeigen aber auch die Mischkrystalle die charakteristischen Eigenschaften der Thioketone. Das aus *o*-Kresoläthyläther gewonnene Thioketon krystallisirt aus Ligroin, in dem es selbst in der Wärme schwer löslich ist, in Form derber, stahlblau schillernder Nadeln, die sich in Lösungsmitteln mit violetter Farbe auflösen und ziemlich scharf bei 114° schmelzen. Der höchste Schwefelgehalt, welcher gefunden wurde, betrug 10.26 pCt., während die Theorie 11.19 pCt. verlangt.

Thiophosgen und *o*-Chloranisol. (H.)

Während die Halogenderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe die Friedel-Crafts'sche Reaction nur schwierig oder gänzlich eingehen, lassen sich die Halogenderivate der Phenoläther, falls nur zur Aethergruppe die Parastellung frei ist, hierzu sehr wohl verwenden, wie ich für verschiedene Fälle noch in einer späteren Arbeit nachweisen werde. Das aus *o*-Chloranisol (aus *o*-Anisidin nach Sandmeyer dargestellt) erhaltene Thioketon bildet moosgrüne Nadeln, welche sich wie alle Thioketone mit violetter Farbe lösen und bei 178–179° schmelzen. Trotzdem die analysirte Krystallisation sich unter dem Mikroskop als durchaus einheitlich erwies und keine farblosen Krystalle des Sauerstoffketons neben den grünen des Thioketons zu beobachten waren, so fiel der Schwefelgehalt doch zu niedrig aus.

Analyse: Ber. für $\text{CS}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}.\text{OCH}_3)_2$

Procente: Cl 21.71, S 9.78.

Gef. » » 22.10, » 8.53.

Das Sauerstoffketon krystallisirt aus Alkohol in Form farbloser Nadeln, welche bei 183—184° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 22.83.
Gef. » » 22.99.

Thiophosgen und *o*-Chlorphenetol (H.)

setzen sich zu einem Thioketon um, welches aus Alkohol in Form dunkelgrüner Nadeln vom Schmp. 141—142° krystallisirt; die grünen Krystalle lösen sich mit blauvioletter Farbe auf.

Analyse: Ber. für $CS(C_6H_3Cl.OCH_3)_2$
Procente: Cl 20.0, S 9.0.
Gef. » » 20.38, » 7.94.

Das Sauerstoffketon krystallisirt aus Alkohol in Form farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 122—123°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 20.94.
Gef. » » 20.75.

Thiophosgen und *o*-Bromanisol. (H.)

Das Reactionsproduct erstarrt in diesem Falle nur schwierig zu Krystallen. Es wurde deshalb, nachdem die Aluminiumchlorid-Doppelverbindungen durch Eiswasser zersetzt waren, das abgeschiedene Oel möglichst von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und längere Zeit im Exsiccator stehen gelassen. Die so erhaltenen Krystalle wurden dann auf Thon abgepresst und aus Alkohol, in dem sie mit violetter Farbe löslich sind, umkrystallisirt. Man erhält so dunkelgrüne Nadeln, welche, trotzdem sie nicht vollkommen rein sind, ziemlich scharf bei 189—190° schmelzen.

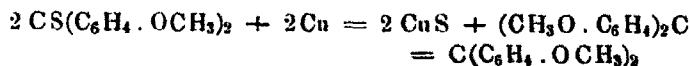
Analyse: Ber. für $CS(C_6H_3Br.OCH_3)_2$
Procente: Br 38.46, S 7.69.
Gef. » » 38.23, » 6.63.

Das Sauerstoffketon bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 180—181°.

Analyse: Ber. Procente: Br 40.0.
Gef. » » 39.8.

Einwirkung von Kupferpulver auf die Thioketone.

Da, wie mehrfach erwähnt, das Schwefelatom in den Thioketonen sehr locker gebunden ist, so erscheint es nicht überraschend, dass dasselbe durch Erhitzen mit Metallen, am zweckmässigsten mit Kupferpulver, herausgenommen wird, wobei sich die zweiwerthigen Ketonreste zu Derivaten des Tetraphenyläthylens vereinigen, z. B.:



Zur Ausführung der sehr leicht eintretenden und quantitativ verlaufenden Reaction wurde ein Theil Thioketon mit ca. 4 Theilen Kupferpulver (durch Reduction von feinem Kupferoxyd im Wasserstoffstrom gewonnen) innig verrieben und die Mischung in einem Kolben unter Einleiten von trockner Kohlensäure $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde im Oelbade auf $200-220^{\circ}$ erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Aethylen-derivat dem durch Schwefelkupfer schwarz gefärbten Reaktionsgemisch durch mehrmaliges Auskochen mit Chloroform entzogen und der nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterbleibende Rückstand, nachdem er zur Entfernung von etwas Sauerstoffketon mit wenig Alkohol ausgekocht war, meistens aus Eisessig umkrystallisirt.

Tetramethoxy-Tetraphenyläthylen. (Rk.)

Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in Form farbloser Nadeln, welche eine schwache bläuliche Fluorescenz besitzen und bei 181° bis 182° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 79.64, H 6.19.
Gef. » » 79.64, » 6.22.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Aethylenderivate gegen Oxydationsmittel. Versetzt man z. B. die Lösung des beschriebenen Körpers in Eisessig mit wenig Bleisuperoxyd, so tritt sofort eine intensive, rein blaue Färbung auf, die bei Zusatz von mehr Oxydationsmittel jedoch wieder verschwindet. Sehr schön lässt sich diese Reaction ausführen, wenn man etwas der Chloroformlösung auf Filtrirpapier bringt und dann Bromdämpfe darauf fließen lässt. Das Papier färbt sich dann zuerst intensiv blau, später grünblau. Die Isolirung des sehr leicht veränderlichen blauen Körpers ist bis zur Zeit noch nicht gelungen; allein es konnte ein farbloses Oxydationsproduct gewonnen werden, welches bei der Einwirkung von 1 Mol. Bleisuperoxyd auf 2 Mol. des Aethylenderivates in der Kälte entsteht und sich als Aethylenoxydderivat erwies. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in Form derber, farbloser Säulen, welche bei $188-189^{\circ}$ schmelzen.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2$.

O
Procente: C 76.92, H 5.98.
Gef. » » 76.94, » 6.48.

Tetraäthoxytetraphenyläthylen (Rk.)

krystallisirt aus Eisessig in Form langer Nadeln mit intensiv grüner Fluorescenz, welche bei $120-121^{\circ}$ schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 80.31, H 7.09.
Gef. » » 80.29, » 7.46.

Auch dieser Körper zeigt bei der Oxydation die soeben beschriebene charakteristische Farbenreaction. Um ihn als Aethylenderivat

zu erweisen, wurde derselbe einer Reduction unterworfen, indem in die siedende alkoholische Lösung Natrium eingetragen wurde. Die Reduction gelingt jedoch nur sehr schwierig, und es bedurfte hierzu eines sehr grossen Ueberschusses von Natrium. Das Aetherderivat krystallisirt aus verdünntem Eisessig in Form derber, farbloser Nadeln, die bei 163—164° schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_2H_5O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CH(C_6H_4 \cdot OC_2H_5)_2$.

Procente: C 80.0, H 7.45.

Gef. » » 80.34, » 7.77.

Der Propylester des Tetraoxytetraphenyläthylens (H.) krystallisirt aus Alkohol in Form farbloser, grün fluorescirender Nadeln vom Schmp. 139—140°.

Analyse: Ber. Procente: C 80.85, H 7.8.

Gef. » » 80.51, » 7.6.

Auch er zeigt die Blaufärbung bei der Oxydation.

Aethylenderivate aus den Thioketonen der *o*-Kresol-ester. (Rk.)

Das aus dem oben beschriebenen, aus *o*-Kresolmethyläther und Thiophosgen gewonnenen Thioketon erhältliche Aethylenderivat krystallisirt aus Eisessig in Form fluorescirender Nadeln, die bei 195° schmelzen:

Analyse: Ber. für $(\begin{smallmatrix} CH_3O \\ CH_3 \end{smallmatrix} > C_6H_3)_2 > C : C < (C_6H_3 < \begin{smallmatrix} OCH_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix})_2$.

Procente: C 80.31, H 7.09.

Gef. » » 79.74, » 7.29.

Der entsprechende Aethylester wurde aus einer Mischung von Pyridin und Alkohol in Form grün fluorescirender Blätter vom Schmp. 214° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 80.85, H 7.8.

Gef. » » 81.25, » 8.25.

Beide Aethylenderivate zeigen die Farberscheinungen bei der Oxydation.

Aethylenderivate aus den Thioketonen des *o*-Chloranisols und *o*-Chlorphenetols. (H.)

Auch die halogensubstituirten Thioketone liefern beim Erhitzen mit Kupferpulver in glatter Reaction Aethylenderivate. Da diese bei weitem schwieriger löslich als die Sauerstoffketone sind, so gelingt es, selbst aus nicht ganz reinen Thioketonen vollkommen einheitliche Aethylenderivate zu erhalten. Das vom *o*-Chloranisol sich ableitende Aethylenderivat krystallisirt aus Eisessig in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 257°.

Analyse: Ber. Procente: C 61.01, H 4.06, Cl 24.07.

Gef. » » 60.56, » 4.13, » 24.12.

Auffälliger Weise zeigen die Halogenderivate die Farbenercheinungen bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd nicht.

Das entsprechende Phenetolderivat bildet aus Benzol krystallisirt farblose, federartige Krystalle vom Schmp. 258—259°.

Analyse: Ber. Procente: C 63.16, H 4.95, Cl 21.98.
Gef. » » 63.22, » 5.36, » 21.66.

Thioderivat von Michler's Keton und Kupferpulver. (H.)

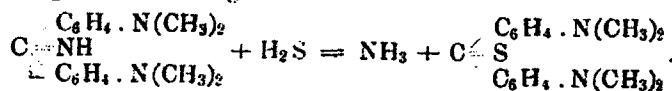
Im Anschluss an die beschriebenen Versuche wurde schliesslich auch das dem Michler'schen Keton entsprechende Thioderivat in der oben beschriebenen Weise mit Kupferpulver erhitzt. Das so gewonnene Aethylenderivat krystallisirt aus Aceton auf Zusatz von Alkohol in Form derber, grügelber Nadeln, aus Benzol in Form derber, diamantglänzender Prismen, welche zwischen 310—315° schmelzen.

Analyse: Ber. für $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C : C(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)_2$.
Procente: C 80.95, H 7.94, N 11.11.
Gef. » » 80.62, » 8.27, » 11.17.

Der Körper besitzt stark basische Eigenschaften und löst sich in verdünnten Säuren, selbst in Essigsäure, leicht auf. Versetzt man diese Lösungen mit Bleisuperoxyd, so nehmen dieselben eine schmutzig-violette, unbeständige Färbung an.

Die beschriebenen Versuche regten naturgemäss dazu an, auch die von Kohlenwasserstoffen sich ableitenden Thioketone darzustellen. So wiederholte ich den Bergreen'schen Versuch und liess Thiophosgen auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken. Ich erhielt hierbei nicht, wie Bergreen, ein rothbraunes, sondern ein blaues Oel, welches jedoch nur etwa die Hälfte des theoretischen Schwefelgehaltes aufwies und ohne Zweifel eine Mischung des Sauerstoffketons mit dem Thioketon war. Da beide zu leicht löslich sind und zu niedrige Schmelzpunkte besitzen, als dass eine Trennung durch Krystallisation zu ermöglichen wäre, die Destillation ebenfalls nicht zum Ziele führte, so ist die Darstellung des reinen Thiobenzophenons mir bis zur Zeit noch nicht gelungen. Jedenfalls zeigt aber der Versuch, dass das Thiobenzophenon wie die oben beschriebenen reinen Thioketone blau gefärbt ist.

Ein anderer Weg, auf dem vielleicht die gesuchten Thioketone zu erhalten sind, ist der folgende: Lässt man auf das Imid des Michler'schen Ketons, also auf die Base des Auramins, Schwefelwasserstoff einwirken, so bildet sich, wie bekannt, ein Thioketon nach folgender Gleichung:



Da Imide einfacher Ketone nicht beschrieben sind, so lag der Gedanke nahe, auf die aus Ketonchloriden und primären Aminen, z. B. Anilin, leicht erhältlichen Anilide Schwefelwasserstoff einwirken zu lassen. Als in eine siedende alkoholische Lösung des Benzophenonanilids, in welche zuvor etwas gasförmige Salzsäure geleitet war, Schwefelwasserstoff geleitet wurde, trat in der That sofort eine intensive Blaufärbung ein, die nur auf die Bildung von Thiobenzophenon zurückgeführt werden kann. Leider gelang es auch auf diesem Wege nicht, reines Thiobenzophenon darzustellen, da sowohl beim Eindampfen der alkoholischen Lösung sowie beim Versetzen mit Wasser ein Theil des Thioketons in Sauerstoffketon übergeht. Wiederum zeigt aber auch dieser Versuch, dass das Thiobenzophenon blau gefärbt ist. Führt dieser Weg bei leicht löslichen Thioketonen auch nicht zum Ziele, so wird er sicher da anwendbar sein, wo letztere so schwer löslich sind, dass sie sich beim Abkühlen der alkoholischen Lösung krystallisirt ausscheiden.

Schliesslich bin ich seit Kurzem in Gemeinschaft mit Hrn. stud. Schulze damit beschäftigt, den Ketonsauerstoff durch Einwirkung von Schwefelphosphor durch Schwefel zu ersetzen. Erhitzt man 1 Theil Benzophenon mit 2–3 Theilen Phosphorpentasulfid in Benzollösung in einer Bombe mehrere Stunden auf ca. 130°, so ist die Benzollösung prachtvoll blau gefärbt, und nach dem Verdampfen des Benzols hinterbleibt ein dunkelblaues Oel. Da dasselbe vom Schwefelphosphor her etwas freien Schwefel enthält und eine Schwefelbestimmung demnach über die Menge des Thiobenzophenons keinen Aufschluss giebt, so haben wir das Reactionsproduct mit Kupferpulver erhitzt und die Menge des hierbei erhaltenen Tetraphenyläthylens bestimmt. Da, wie wir festgestellt haben, Kupferpulver auf Sauerstoffketone unter den obigen Bedingungen nicht einwirkt, so giebt die Menge des erhaltenen Aethylenderivats sichere Auskunft über die Menge vorhandenen Thioketons. Auf diese Weise haben wir festgestellt, dass unser Reactionsproduct bis jetzt im Maximum zu 50 pCt. aus Thiobenzophenon bestand. Wir hoffen, dass es noch gelingen wird, durch Modification der Versuchsbedingungen auf diesem Wege reine Thioketone darzustellen.

Die beschriebenen Versuche habe ich in Gemeinschaft mit den HHrn. Hostmann (H.), Reick (Rk.), Rosenberg (R.) und Zimmer (Z) ausgeführt und ist aus dem hinter jeder Ueberschrift befindlichen Buchstaben zu ersehen, welcher dieser Herren die betreffende Untersuchung angestellt hat. Die Versuche werden fortgesetzt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

562. K. Auwers: Ueber Beziehungen zwischen dem kryoskopischen Verhalten der Phenole und ihrer Constitution.

(Eingegangen am 11. November.)

Bekanntlich zeigen hydroxylhaltige Verbindungen in Benzol und analogen Lösungsmitteln im Allgemeinen ein anomales kryoskopisches Verhalten, indem die aus den Gefrierpunktsniedrigungen berechneten Werthe für das Molekulargewicht mit wachsender Concentration der Lösung rasch steigen. Stellt man die Beziehungen zwischen den Concentrationen und den zugehörigen Molekulargewichtswerten graphisch dar, indem man erstere als Abscissen, letztere als Ordinaten einträgt, so resultiren Curven, denen ein mehr oder weniger rasches Ansteigen gemeinsam ist. Bei Säuren und Oximen zeigen diese Curven charakteristische Krümmungen, während sie bei Alkoholen geradlinig verlaufen. Im Gegensatz dazu bildet die Curve eines Körpers, der sich kryoskopisch normal verhält, eine ganz oder nahezu horizontal verlaufende gerade Linie.

Unter den Hydroxylverbindungen nehmen nach früheren Untersuchungen die Phenole, sowie die Oxymethylenverbindungen und verwandte Körper eine Sonderstellung ein, denn trotz der Gegenwart eines Hydroxyls verhalten sich die aus diesen Körpergruppen untersuchten Substanzen fast ausnahmslos kryoskopisch normal. Aus diesen Beobachtungen wurde der Schluss gezogen, dass die Gruppen $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{OH}$ und $\text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, sowie $\text{CH} : \text{C}(\text{OH})$ und $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ kryoskopisch gleichwerthig sind¹⁾, und aus diesem Grunde Anomalien bei den genannten Körpern nicht auftreten.

Das kryoskopische Verhalten der Phenole war jedoch nicht völlig klar, denn das *p*-Kresol verhielt sich wie ein Alkohol, und das Gleiche schien bei dem *p*-Nitrophenol der Fall zu sein. Ich habe daher schon früher bemerkt, dass eine grössere Anzahl von substituirten Phenolen geprüft werden müsse, um ein besseres Urtheil über das kryoskopische Gesamtverhalten dieser Körperklasse zu gewinnen²⁾.

Da Benzol bei seiner Gefriertemperatur viele Phenolderivate in ungenügender Masse löst, schien es zweckmässig, an Stelle des Benzols Naphtalin als Lösungsmittel anzuwenden.

Auf meine Veranlassung hat Hr. stud. W. R. Jones eine grössere Anzahl substituirter Phenole in Naphtalin kryoskopisch untersucht. Die Einzelheiten dieser Arbeit, das gesammelte Beobachtungsmaterial, sowie die graphische Bearbeitung desselben werden demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie zur Veröffentlichung gelangen.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 48.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 710.

An dieser Stelle beschränke ich mich darauf, die wesentlichsten Ergebnisse dieser Untersuchung, soweit dieselben vielleicht für weitere Kreise Interesse besitzen, mitzuthellen.

Zur Untersuchung kamen im Ganzen 48 Phenole, nämlich Phenol selbst nebst 6 seiner Homologen, 5 halogenirte Phenole, 9 Nitrophenole, 8 Oxyaldehyde, 14 Phenolcarbonsäuren und 5 mehrwerthige Phenole. Die Säuren wurden in Form ihrer Methyl- oder Aethyl-ester untersucht.

Die Prüfung dieser Körper hat unzweifelhaft ergeben, dass man von einem bestimmten kryoskopischen Verhalten aller Phenole schlechthin, wie man es bei den Alkoholen und Säuren thut, nicht reden kann, dass dieses vielmehr in hohem Maasse von der Constitution der einzelnen Verbindungen abhängig ist.

Die Wirkung der einzelnen Substituenten richtet sich nach ihrer Stellung und ihrer chemischen Natur: erstere ist maassgebend für die Art des kryoskopischen Verhaltens der Substanzen, letztere für die Stärke der eventuellen Anomalie.

Auf Grund des bis jetzt gewonnenen Materials lassen sich folgende Regeln aufstellen:

1. Orthosubstituirte Phenole verhalten sich kryoskopisch normal, parasubstituirte anormal. Metaderivate stehen in der Mitte, nähern sich jedoch meist mehr den Paraverbindungen.

Beliebige Substituenten in Orthostellung zum Hydroxyl wirken also »normalisirend«, dieselben Substituenten in Parastellung »anormalisirend«; Metasubstituenten sind schwächer anormalisirend.

2. Unter den bisher untersuchten Substituenten übt die Aldehydgruppe, CHO, den stärksten Einfluss aus; es folgt die Carboxalkylgruppe, CO₂R, darauf die Nitrogruppe, NO₂; schwächer wirken Halogene, am schwächsten Alkyle.

Substituenten, denen in Para- und Metastellung eine besonders starke anormalisirende Wirkung zukommt, wirken in Orthostellung besonders stark normalisirend. Für die Substituenten mit schwachem Einfluss gilt Analoges.

3. Die Wirkung des Orthosubstituenten ist ceteris paribus stärker als die des Meta- oder Parasubstituenten.

Stehen z. B. zwei gleiche Substituenten in Ortho- und Parastellung, so verhält sich die Substanz ganz oder annähernd normal. Auch ein an sich etwas schwächer wirkender Substituent kann in Orthostellung die Wirkung eines stärkeren meta- oder paraständigen Substituenten völlig aufheben, z. B. eine orthoständige Nitrogruppe den Einfluss eines Carboxalkyls in Parastellung. Nur bei grosser Verschiedenheit in der Stärke der Substituenten kann der Einfluss des Parasubstituenten

überwiegen, z. B. bei der Concurrenz zwischen orthoständigem Methyl und paraständiger Aldehydgruppe.

Die Richtigkeit dieser Sätze erkennt man am besten bei der Betrachtung der kryoskopischen Curven der einzelnen Verbindungen. Hier mögen einige Zahlenbeispiele aushelfen.

Welchen Einfluss die Stellung des Substituenten hat, zeigen deutlich die drei Mononitrophenole, die Ester der drei Monoxybenzoesäuren und die drei Monoxybenzaldehyde. In der folgenden kleinen Tabelle finden sich die Molekulargewichte verzeichnet, welche den Gefrierpunktsdepressionen entsprechen, die die genannten Substanzen in 1-, 5- und 8-procentiger Lösung hervorrufen.

Mononitrophenol, Mol.-Gew. 139.

	1	5	8 pCt.
ortho-	141	143	147
meta-	149	168	178
para-	138	173	193

Monoxybenzoesäuremethylester, Mol.-Gew. 152¹⁾.

ortho-	142	153	157
meta-	161	208	236
para-	197	245	276

Monoxybenzaldehyd, Mol.-Gew. 122.

ortho-	125	128	131
meta-	134	175	201
para-	150	225	274

Wie man sieht, bleiben die Werthe bei den Orthoverbindungen auch in starker Concentration dem Normalwerth nahe, während die Werthe bei den Metaderivaten sich erheblich, bei den Paraverbindungen noch stärker von ihm entfernen. Auch erkennt man, dass diese Anomalie bei den Nitrophenolen am schwächsten, bei den Oxyaldehyden am stärksten ausgeprägt ist, wie es der oben angegebenen Reihenfolge der Substituenten ihrer Wirksamkeit nach entspricht.

Ein Beispiel für den geringen kryoskopischen Einfluss der Methylgruppe möge die folgende Zahlenzusammenstellung bieten, welche der Untersuchung des *o*- und *p*-Kresols entnommen ist.

Kresol, Mol.-Gew. 108.

	1	5	8 pCt.
ortho-	115	125	131
para-	113	127	136

Dass ein Orthosubstituent den Einfluss eines gleichartigen Parasubstituenten, ja auch eines sonst stärkeren Substituenten in Para-

¹⁾ Die Zahlen der Paraverbindung gelten für den Aethylester (Mol.-Gew. 166).

stellung völlig aufzuheben vermag, geht aus dem normalen Verhalten

OH

des *o-p*-Dinitrophenols, NO_2 , und des *m*-Nitro-*p*-oxybenzoesäureäthylesters,

NO_2

OH

NO_2

säureäthylesters, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, hervor. Dass dagegen die schwache

$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

Methylgruppe auch in Orthostellung der starken Carboxalkylgruppe in Metastellung nicht gewachsen ist, zeigt das Beispiel des anormalen

OH

o-Oxy-*o*-Toluylsäuremethylesters CH_3 Ich lasse die ent-

CO_2CH_3

sprechenden Zahlen folgen:

	1	3	6 pCt.
<i>o-p</i> -Dinitrophenol (Mol.-Gew. 184)	177	180	184
<i>m</i> -Nitro- <i>p</i> -oxybenzoesäureäthylester (Mol.-Gew. 211)	221	223	225
<i>o</i> -Oxy- <i>o</i> -toluylsäuremethylester (Mol.-Gew. 166)	171	187	206

Diese wenigen Beispiele mögen genügen; weitere Belege für die Richtigkeit der oben gegebenen Regeln finden sich in der ausführlicheren Mittheilung.

Die aufgefundenen Gesetzmässigkeiten sind anscheinend in weitem Umfange gültig, da sich unter den bis jetzt untersuchten Phenolen keine Ausnahme findet. Man wird daher vielfach das kryoskopische Verhalten eines Phenols für die Bestimmung seiner Constitution verwerthen können. Doch ist es nöthig, die Untersuchung auf weitere Phenole auszudehnen, um die Gültigkeit der Regeln an einem möglichst umfangreichen Beobachtungsmaterial zu prüfen, den Einfluss einiger Substituenten, vor Allem der Halogene, schärfer festzustellen, die Wirkungsweise weiterer Substituenten, z. B. der Cyangruppe, zu untersuchen u. s. w. Auch sind bis jetzt überwiegend Orthoderivate zur Untersuchung gelangt, so dass die Reihe der untersuchten Meta- und Paraverbindungen der Vervollständigung bedarf.

Im Anschluss daran soll die Frage entschieden werden, ob auch andere hydroxylhaltige Verbindungen, in erster Linie Alkohole und Säuren, durch Eintritt gewisser Substituenten in bestimmte Stellung zum Hydroxyl oder Carboxyl aus kryoskopisch abnormen Substanzen in normale verwandelt werden. Auch die erneute Untersuchung gewisser aliphatischer Polyketone, Ketonsäureester und Oxymethylenverbindungen in Naphtalin erscheint nicht ohne Interesse.

Da es für einen Einzelnen schwierig ist, das nothwendige umfangreiche Substanzenmaterial zu beschaffen, gestatte ich mir, an die

HH. Fachgenossen aus Wissenschaft und Technik die ergebenste Bitte zu richten, meine Arbeit durch Ueberlassung geeigneter Präparate, in erster Linie substituierter Phenole und Oxysäuren, zu unterstützen. Von Substanzen, die direct zur Untersuchung verwendet werden können, genügt meist 0.5—1 g, doch sind bei weniger kostbaren Präparaten 1—2 g erwünscht, um nöthigenfalls eine zweite Versuchsreihe zur Controlle auszuführen. Muss die Substanz erst gereinigt oder anderweitig für die Untersuchung verbreitet, z. B. eine Säure esterificirt werden, so sind etwas grössere Mengen nöthig.

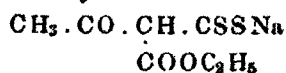
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

503. O. Emmerling: Ueber Thiorufinsäure und Thioacarbacetessigester.

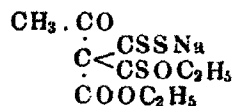
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor längeren Jahren haben die HH. A. Oppenheim und Th. Norton¹⁾ eine Substanz beschrieben, welche sie durch Behandeln des Rohproducts der Einwirkung von Natrium auf Essigester mit Schwefelkohlenstoff erhalten hatten. Der neue Körper, den sie Thiorufinsäure nannten, sollte nach den Analysenbefunden die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}S_3O_4$ und das bei der Reaction zunächst entstehende Natriumsalz die Formel $C_{10}H_{13}S_3NaO_4$ haben. Auch bezüglich der Constitution der Säure glaubten die Entdecker bereits eine Vermuthung äussern zu können; sie nahmen nämlich an, dass bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natriumacetessigester zunächst das Salz eines Acetylthiomalonsäureesters



entstehe, welches durch gleichzeitig gebildetes Natriumxanthogenat unter Austritt von NaSH in thiorufinsaures Natron übergehe und dass mithin diesem letzteren die Constitution



zukäme.

Weitere über genannte Verbindung angekündigte Arbeiten sind, jedenfalls in Folge des Todes des einen der Entdecker, nicht erschienen.

¹⁾ Diese Berichte X, 701.

Im Hinblick auf die immerhin noch zweifelhaft gebliebene Constitution habe ich die Arbeit von Oppenheim und Norton aufgenommen und kann zunächst ihre Angaben über Darstellung der Thiorufinsäure im Allgemeinen bestätigen, nur konnte ich eine sehr lebhaft Reaction, welche zwischen Natriumacetessigester und Schwefelkohlenstoff stattfinden soll, nicht beobachten. Da man letzteren in die noch warme Lösung des Natriums in Essigester eintropfen lässt, so findet naturgemäss ein Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs und ein Sieden statt, eine stärkere Erwärmung tritt nicht ein. Die Ausbeute ist sehr schlecht, denn es konnten aus 4 Kilo Essigäther und 400 g Natrium nicht mehr als 30 g des reinen thiorufinsäuren Natrons gewonnen werden, und auch dies nur, wenn das Reactionsproduct vor dem Filtriren mit Eis stark abgekühlt wurde.

Die aus dem Natriumsalz, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist, durch Salzsäure abgeschiedene freie Thiorufinsäure ist in Wasser fast unlöslich, löst sich aber ausserordentlich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln. Aus Benzol krystallisirt sie bei langsamem Verdunsten desselben in rothen Blättchen, welche bei 105° schmelzen. Bei jedesmaligem Umkrystallisiren tritt theilweise Zersetzung und der Geruch nach flüchtiger Schwefelverbindung ein. Die Entdecker führen keine Analysen an, und musste daher eine genaue analytische Prüfung der Säure und ihrer Salze meine Aufgabe sein. Dabei stellte sich heraus, dass Wasserstoff, Schwefel und Metall allerdings auf die Formel $C_{10}H_{14}S_3O_4$ passen, und mögen diese Bestimmungen Oppenheim und Norton veranlassen haben, dieselbe aufzustellen. Dagegen fand ich stets, auch bei wiederholt umkrystallisirter Substanz, einen um ca. 1 pCt. höheren Kohlenstoffgehalt als der Formel zukommt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}S_3O_4$.

Procente: C 40.81, H 4.76, S 32.61.

Gef. » » 42.11, 41.98, » 4.48, 4.73, » 32.01.

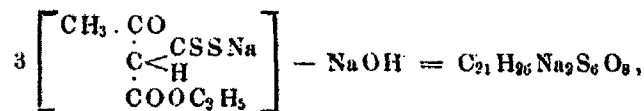
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}S_3O_4Na$.

Procente: C 37.94, H 4.11, S 30.37, Na 7.27.

Gef. » » 39.24, 39.08, » 4.00, 4.17, » 30.10, » 7.31.

Die ursprüngliche Formel kann demnach nicht mehr aufrecht erhalten werden, vielmehr führen die Analysenresultate zu einer Formel: $C_{21}H_{28}S_6O_8$, welche 42.00 pCt. Kohlenstoff, 4.66 pCt. Wasserstoff und 32.0 pCt. Schwefel verlangt.

Wenn man die ursprüngliche Entstehung einer Acetylthiomalonsäure zugiebt, so würde das Natriumsalz der Säure, $C_{21}H_{28}S_6O_8$, sich durch Zusammenlagern von 3 Molekülen der letzteren unter Austritt von Natriumhydroxyd bilden



so dass die Gesamtreaction zwischen Acetessigester und Schwefelkohlenstoff, wenn man vom Natrium absieht, sich folgendermaassen ausdrücken lässt:



Von Salzen sind das Natrium-, Calcium- und Baryumsalz analysirt worden. Gefunden Na 7.31 pCt. Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{Na}_2\text{S}_6\text{O}_8 = 7.12$ pCt.

Das Calciumsalz (bereits beschrieben) entspricht der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{CaS}_6\text{O}_8$ im lufttrockenen Zustande.

Analyse: Gefunden Ca 6.26, berechnet 6.25 pCt.

Das Baryumsalz, welches beim Versetzen einer Lösung des Natriumsalzes mit Baryumchlorid allmählich in langen gelbrothen Nadeln auskrystallisirt, hat im lufttrockenen Zustande die Zusammensetzung $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{BaS}_6\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ und verliert das Krystallwasser bei 105° .

Analyse: Ber. Procente: Ba 17.74, H_2O 4.67.

Gef. » » 17.8, » 4.58.

Wie ersichtlich, ist die Säure zweibasisch.

Mit der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{S}_6\text{O}_8$ stimmt auch das nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung bestimmte Molekulargewicht:

Substanz 0.5360 g, Benzol 30 g, Depression 0.16°

Es berechnet sich hieraus das Molekulargewicht 558, während die Formel 600 verlangt. Die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}_3\text{O}_4$ dagegen würde das Molekulargewicht 294 ergeben.

Bezüglich der Constitution der Säure möchte ich bestimmte Ansichten nicht aussprechen, ebensowenig würde es sich empfehlen, statt der Bezeichnung der Entdecker einen rationalen Namen einzuführen. Da jedoch die Substanz gleichzeitig ein Ester ist und sich leicht verseifen lässt, so dürfte der Name Aetherthiorufinsäure richtiger sein.

Wie erwähnt, ist die Säure leicht veränderlich, namentlich wird sie durch Alkalien beim Erwärmen gänzlich zersetzt. Die Verseifung darf daher auch nicht durch längeres Kochen mit Alkalien ausgeführt werden. Löst man jedoch das Natriumsalz in so viel Wasser in der Wärme, als zur Lösung gerade genügt, setzt hierauf Natronlauge so lange zu, bis das zuerst ausgeschiedene in Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz sich wieder gelöst hat, so ist durch diese einfache Manipulation bereits Verseifung eingetreten; die Flüssigkeit ist blauroth geworden, und Säuren scheiden keine schwer lösliche Aetherthiorufinsäure mehr aus. Mittelst Aether kann man das Reactionsproduct aus

der angesäuerten Flüssigkeit ausziehen, und es hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels als amorphe, grünlich schillernde, rothe Masse. Dieselbe ist in Wasser ausserordentlich löslich, geringe Mengen Feuchtigkeit genügen, ein Festwerden zu verhindern. Löst man aber die über Schwefelsäure getrocknete Säure in wenig absolutem Alkohol und fügt Ligroin hinzu, so scheidet sie sich in Flocken, bisweilen in feinen Nadeln aus. Dieselben schmelzen nicht ganz regelmässig bei 173° und zersetzen sich dabei. Die Analyse der Säure führt zu der Formel $C_{15}H_{16}S_6O_8$:

Ber. für $C_{15}H_{16}S_6O_8$.

Procente: C 34.8, H 3.1, S 37.27.

Gef. » 34.72, » 3.22, » 37.49.

Zu derselben Formel führt die Analyse des Baryumsalzes:

Ber. für $(C_{15}H_{16}S_6O_8)_2Ba_3$.

Procente: Ba 40.1.

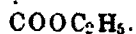
Gef. » » 40.2.

Säure und Baryumsalz waren exsiccator trocken.

Bei der Verseifung sind demnach aus der Aetherthiorufinsäure 3 Aethylgruppen ausgetreten, und die neue Säure, die eigentliche Thiorufinsäure, ist fünfbasisch. Versuche, den Schwefel aus der Verbindung herauszunehmen durch Oxydation oder Reduction sind gescheitert, es tritt hierbei stets tiefgehende Zersetzung ein.

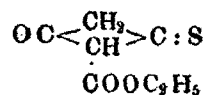
Zu bemerken ist noch, dass die Thiorufinsäure schon in grosser Verdünnung mit Alkalien und alkalischen Erden lebhaft rothe Färbung zeigt, welche schon durch die Kalksalze des gewöhnlichen Wassers hervorgerufen wird.

Gleichzeitig mit der Thiorufinsäure haben Oppenheim und Norton eine Substanz beschrieben, welche sie durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Bleioxyd auf Acetessigester in geschlossenem Rohr bei 100° erhielten. Das Reactionsproduct, welches sich durch siedenden Alkohol aus dem gleichzeitig gebildeten Bleisulfid ausziehen lässt, beschreiben sie als in strohgelben Nadeln krystallisirend und bei 162° schmelzend. Sie geben ihm die Formel $C_7H_8SO_3$ und nehmen an, es sei der Ester einer Thiocarbacetessigsäure



Auch diese Verbindung habe ich in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Einige Eigenschaften machten eine Constitution, wie die angenommene, zweifelhaft, besonders das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, worin die Substanz sich leicht in der Kälte unverändert löst und bis zu einem gewissen Grade erwärmen lässt. Auch in rauchender Salpetersäure ist sie in der Kälte löslich und fällt beim Verdünnen unverändert aus. Erst Erhitzen bewirkt Zersetzung und Oxydation zu Oxalsäure und Schwefelsäure.

Diese Widerstandsfähigkeit liess eine ringförmige Anordnung der Kohlenstoffatome möglich erscheinen, etwa folgende



so dass der Körper als ein Abkömmling des Tetramethylens aufzufassen wäre.

Weitere Versuche haben jedoch die ältere Structurformel bestätigt.

Das lästige Erhitzen kleiner Mengen der Rohmaterialien in zugeschmolzenen Röhren wurde durch Anwendung eines Autoclaven vermieden.

500 g Acetessigester mit der entsprechenden Menge Schwefelkohlenstoff und Bleioxyd 8 Stunden im Wasserbad erhitzt, lieferten 30 g reine Substanz. Die alkoholischen Lösungen scheiden beim Erkalten bisweilen lange, dicke Nadeln ab, gewöhnlich jedoch erhält man feine gelbliche Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 142° gefunden wurde, also 20° niedriger als Oppenheim und Norton fanden.

Als Nebenproducte bei der Darstellung entstehen in grösseren Mengen hochsiedende schwefelhaltige Flüssigkeiten, deren Natur nicht zur Untersuchung einlad, auf eine in geringer Menge darin enthaltene schwefelfreie Substanz komme ich weiter unten zurück.

In Eisessig und Benzol ist der Thiocarbacetessigester in der Wärme leicht löslich und kann daraus umkrystallisirt werden.

Analysen der im Exsiccator getrockneten Substanz.

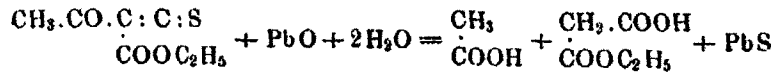
Ber. für $\text{C}_7\text{H}_8\text{SO}_3$. Procente: C 48.83, H 4.67, S 18.60.
Gef. » » 48.68, » 4.92, » 18.81.

Ganz anders als gegen Säuren verhält der Körper sich gegen Alkalien, welche ihn beim Erwärmen sehr leicht unter Bildung harzartiger Producte zersetzen. Eigenthümlich dagegen ist die Einwirkung des Bleioxyds auf die alkoholische Lösung in geschlossenem Rohr bei 100°.

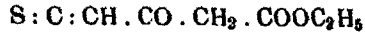
Nach 3—4 stündigem Erhitzen hatte sich Schwefelblei gebildet, und beim Oeffnen der Röhren trat ein intensiver Geruch nach Essigäther auf. Das Schwefelblei wurde mit heissem Alkohol ausgezogen und darauf mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme zersetzt, das Bleisulfat abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess eine krystallinische, stark sauer reagirende und schmeckende Substanz, welche aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt wurde. Sie zeigte nach völligem Trocknen über Schwefelsäure den Schmp. 133° und erwies sich als Malonsäure.

Analyse: Ber. Procente: C 34.6 H 3.8.
Gef. » » 34.3 » 4.1.

Der Thiocarbacetessigester war demnach durch das Bleioxyd in der Weise angegriffen worden, dass Essigsäure abgespalten wurde, und die Gruppe C:S sich in Carboxyl verwandelte:



Der Malonsäureester wird durch weitere Einwirkung von Bleioxyd in malonsaures Blei übergeführt. Diese Reaction sprach schon sehr zu Gunsten der von Oppenheim und Norton angenommenen Constitution. Immerhin aber war nicht ausgeschlossen, dass die Gruppe CS nicht in das CH₂ des Acetessigesters, sondern in die Methylgruppe des letzteren eingetreten war und der Körper die Constitution



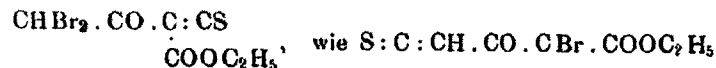
besass; auch dieser Körper konnte Malonsäure und Essigsäure geben.

Gelang es dagegen nachzuweisen, dass die Methylgruppe vorhanden war, so konnte an der ersten Constitution kein Zweifel mehr sein. Es ist diese Frage mittels der Bromsubstitutionsproducte gelöst worden. Brom wirkt auf Thiocarbacetessigester in Chloroformlösung substituierend ein, und es entsteht dabei ein Dibromthiocarbacetessigester, C₇H₅Br₂SO₃, eine aus Benzol in dicken, gelben Nadeln krystallisirende Substanz, welche bei 171° schmilzt.

0.2382 g gaben 0.2705 g AgBr = 48.3 pCt. Br.

Die Formel verlangt 48.4 pCt.

Dieses Dibromproduct liess sich für die Aufklärung der Constitution nicht verwenden, weil sowohl die Verbindung



immer noch Malonsäure geben konnten. Gelang es dagegen, einen Tribromthiocarbacetessigester darzustellen, welcher mit Bleioxyd auch Malonsäure lieferte, so war die Richtigkeit der Oppenheim'schen Formel erwiesen.

Uebergiesst man trockenen Thiocarbacetessigester mit Brom im Ueberschusse und lässt längere Zeit (4 Tage) bei gelinder Wärme stehen, so entsteht eine schmierige rothe Masse, welche, mit Alkohol erwärmt, zum Theil fest wird. Durch Lösen des festen Rückstandes in Benzol erhält man gelbe, glänzende Blättchen, welche bei gewöhnlicher Temperatur Krystallbenzol enthalten, beim Liegen an der Luft aber und schnell bei 100° dasselbe unter Mattwerden verlieren. Dieser Körper, welcher bei 180° schmilzt, ist der Tribromthiocarbacetessigester, C₇H₅Br₃SO₃.

Analyse: Ber. Procente: Br 58.6.
Gef. » » 58.1.

Auch diese Substanz spaltete sich durch Erhitzen mit Bleioxyd in alkoholischer Lösung bei 100° in Malonsäure, während ein grosser Theil allerdings in braune Zersetzungsproducte verwandelt wurde. Die Malonsäure wurde durch die Eigenschaften ihres Bleisalzes und ihren Schmelzpunkt (133°) identificirt.

In den oben erwähnten Nebenproducten bei der Darstellung des Thiocarbacetessigesters ist in geringer Menge eine bei 180—200° siedende Flüssigkeit enthalten, welche beim Verseifen ebenfalls Malonsäure lieferte und aus Malonsäureester bestand. Es wird also, wie auch nicht anders zu erwarten, bereits bei der Darstellung ein Theil des Thiocarbacetessigesters wieder gespalten.

Schwefelkohlenstoff und Bleioxyd scheinen auch auf andere Ester, welche die CH₂-Gruppe enthalten, einzuwirken, bislang ist eine solche Einwirkung auf Malonsäureester constatirt, aber noch nicht weiter verfolgt. Ueber dahingehende Versuche hoffe ich bald weiter berichten zu können.

564. K. Auwers: Ueber ein abnormes Tribromderivat des Pseudocumenols. I.

(Eingegangen am 14. November.)

Vor längerer Zeit ¹⁾ beobachtete ich bei einer Untersuchung des

Pseudocumenols, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ OH, dass diese Verbindung sich in mehr-

facher Beziehung abweichend von den übrigen Phenolen verhält, vor Allem bei der Behandlung mit Chloroform oder Bromoform und Alkali, sowie bei der Nitrirung. Da die Natur der bei diesen Reactionen entstehenden Körper damals zum Theil nicht genügend aufgeklärt werden konnte, habe ich vor einiger Zeit das Studium dieser Verbindungen wieder aufgenommen. Die betreffenden Versuche sind noch im Gange; bei Gelegenheit derselben sind indessen in anderer Richtung Beobachtungen gemacht worden, über die im Folgenden berichtet werden soll.

Von Bromverbindungen des Pseudocumenols sind bis jetzt zwei bekannt: ein Mono- und ein Dibromderivat, beide von Reuter ²⁾ zuerst gewonnen. Aus der Art der Darstellung und dem chemischen

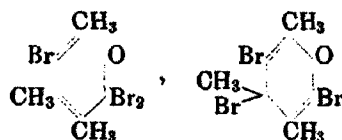
¹⁾ Diese Berichte 17, 2976; 18, 2655.

²⁾ Diese Berichte 11, 29.

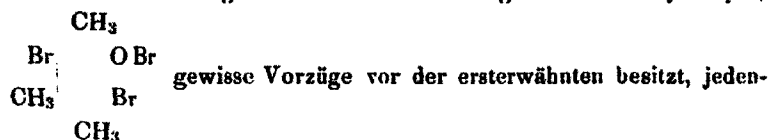
Verhalten dieser Verbindungen geht hervor, dass sie beide das Brom im Kern enthalten. Im Dibromderivat sind sämtliche Wasserstoffatome des Kerns ersetzt.

Bei Versuchen, grössere Quantitäten des Dibromproductes darzustellen, liessen die Ausbeuten regelmässig viel zu wünschen übrig, da in wechselnden Mengen ein gut krystallisirender, in Alkalien unlöslicher Körper vom Schmelzpunkt 125° als Nebenproduct auftrat. Er erwies sich als ein Tribromderivat, welches zwar nach seiner empirischen Formel $C_9H_3Br_3O$ als ein dreifach bromirtes Pseudocumenol erschien, seinen Eigenschaften nach jedoch kein einfaches Substitutionsproduct dieses Phenols sein konnte. Durch geeignete Abänderungen der Versuchsbedingungen konnte die Bromirung so geleitet werden, dass diese neue Verbindung als Hauptproduct entstand, doch konnte bis jetzt die Ausbeute nicht über etwa 75 pCt. der Theorie an Rohproduct oder 50 pCt. an völlig reiner Substanz gesteigert werden.

Da der Körper unlöslich in Alkalien ist, liegt der Gedanke am nächsten, dass der Körper zu den namentlich von Zincke und seinen Mitarbeitern in grosser Anzahl dargestellten Ketochloriden und -bromiden gehöre. Seine Constitution könnte unter dieser Annahme, durch Formeln wie



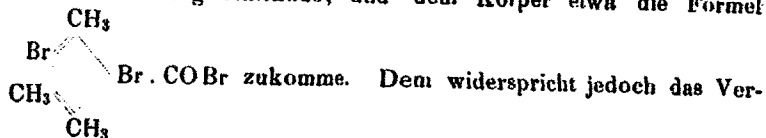
oder ähnliche ausgedrückt werden. Indessen lassen sich die Umsetzungen des Körpers nicht ungezwungen mit diesen Formeln in Einklang bringen, auch weicht er in seinem ganzen chemischen Verhalten so erheblich von den Zincke'schen Verbindungen ab, dass die Zugehörigkeit der Substanz zu jener Körperklasse fraglich erscheint. Bekanntlich hat Benedikt verschiedene von ihm untersuchte hoch bromirte Phenole als »Bromoxyl«-Verbindungen, Substanzen mit der Gruppe OBr, aufgefasst. Allerdings hat Zincke durch seine eingehenden und umfassenden Arbeiten in so vielen Fällen diese Ansicht als unzutreffend erwiesen, dass es gewagt erscheint, auf diese Hypothese zurückzugreifen. Trotzdem scheint es mir, dass im vorliegenden Fall die Auffassung der neuen Verbindung als Bromoxylkörper,



falls neben ihr in Betracht gezogen zu werden verdient.

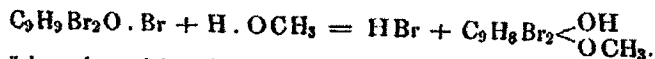
Es ist zunächst die ausserordentliche Reactionsfähigkeit des einen Bromatoms, welche an dem neuen Körper auffällt. Löst man beispielsweise die Substanz in kaltem Methyl- oder Aethylalkohol auf, so lässt sich sofort in der Lösung Bromwasserstoffsäure nachweisen und nach kurzer Zeit ist das eine Bromatom vollständig gegen den Methoxyl- oder Aethoxylrest ausgetauscht. Ebenso setzt sich die Substanz gleichfalls bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich mit basischen Körpern um, wobei an Stelle des Bromatoms im Allgemeinen der Rest der betreffenden Base tritt. Auch durch Säurereste, z. B. den Rest der Essigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot$, lässt sich das Bromatom mit Leichtigkeit ersetzen. Die entstehenden Producte sind sämmtlich feste, gut krystallisirende Substanzen.

Der Körper verhält sich bei diesen Reactionen scheinbar wie ein Säurebromid. Es erschien daher denkbar, dass bei der energischen Bromirung des Pseudocumenols eine Umwandlung des Benzolringes in einen Fünfring stattfindet, und dem Körper etwa die Formel



halten der Verbindung bei der Reduction, denn durch Zink und Bromwasserstoffsäure wird sie in ätherischer Lösung glatt in Dibrompseudocumenol übergeführt. Auch die Eigenschaften der Umwandlungsproducte sprechen dafür, dass das Tribromderivat noch einen Sechsring enthält.

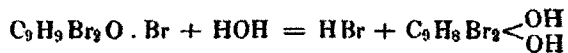
Besonders charakteristisch ist, dass die meisten Umsetzungsproducte des Bromkörpers im Gegensatz zu ihm leicht in Aetzkalkalien löslich sind. Bei den erwähnten, scheinbar einfachen Reactionen findet also nicht nur ein Austausch des Bromatoms gegen den eintretenden Rest, sondern eine tiefer gehende Veränderung des Moleküls statt. Das Product z. B., welches durch Einwirkung von Methylalkohol entsteht, besitzt den Charakter eines Phenols: es löst sich leicht und ohne Veränderung in Aetzkalkalien, nur spurenweise dagegen in Ammoniak und Soda, lässt sich durch Benzoylchlorid und Natronlauge in einen Benzoësäureester überführen u. s. w. Die Reaction, die zur Bildung des Körpers führt, lässt sich mithin durch die Gleichung



ausdrücken, in welcher das Hydroxyl ein Phenolhydroxyl bedeutet.

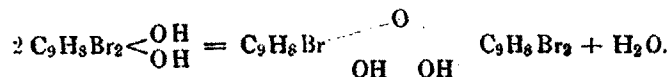
Ebenso verläuft die Reaction mit Aethylalkohol. Als Nebenproducte entstehen in beiden Fällen geringe Quantitäten alkalilöslicher Substanzen. Lässt man dagegen Amylalkohol einwirken, so nimmt die Menge dieser Nebenproducte erheblich zu.

Etwas schwieriger gelingt der Ersatz des beweglichen Bromatoms durch Hydroxyl. Gegen Natronlauge ist die reine Bromverbindung in der Kälte beständig, beim Erhitzen erleidet sie offenbar eine complicirte Zersetzung. Dasselbe geschieht beim Kochen mit Wasser. Erhitzt man die Substanz in Eisessig und fügt allmählich Wasser hinzu, so erhält man zwar den gewünschten Hydroxylkörper, doch bilden sich daneben in überwiegender Menge andere Verbindungen. Glatt vollzieht sich dagegen die Umwandlung, wenn man zu einer siedenden Acetonlösung des Bromkörpers langsam Wasser tropft; nach der Gleichung



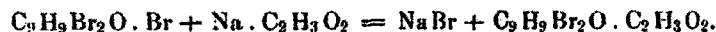
entsteht dann die neue Verbindung, welche die Zusammensetzung eines Oxydibrompseudocumenols besitzt, in nahezu quantitativer Ausbeute.

Der Beweis, dass dieser Körper wirklich zwei Hydroxylgruppen enthält, hat sich noch nicht mit völliger Sicherheit erbringen lassen. Behandelt man ihn mit Essigsäureanhydrid, so entsteht nur ein Monoacetat, und ebenso addirt die Verbindung, auch bei höherer Temperatur, nur ein Molekül Phenyleyanat. Die Anwesenheit der zweiten Hydroxylgruppe ergibt sich jedoch mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dem Umstande, dass der Körper durch Digestion mit Acetylchlorid oder durch Kochen mit Eisessig in eine ätherartige Verbindung übergeführt wird, die aus zwei Molekülen des Oxykörpers unter Austritt von einem Molekül Wasser entsteht und noch in Aetzalkalien löslich ist:

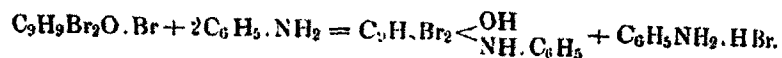


Da diese Substanz mit Essigsäureanhydrid ein Diacetat liefert, sind in ihr zwei Phenolhydroxyle anzunehmen.

Kocht man das Tribromderivat mit wässriger Essigsäure, so entsteht ein schwer zu trennendes Gemisch der beiden letzterwähnten Körper, sowie einer Verbindung, die als Monoacetat des Oxydibrompseudocumenols zu betrachten ist. Man erhält diese Acetylverbindung bei der Behandlung des Oxykörpers mit Essigsäureanhydrid. In weit besserer nahezu quantitativer Ausbeute kann jedoch das Acetat direct aus dem Tribromderivat gewonnen werden, wenn man es in Eisessiglösung kurze Zeit mit Natriumacetat oder einem anderen essigsäuren Salz kocht. Im Gegensatz zu den bisher aufgeführten Körpern ist diese Acetylverbindung in Alkalien unlöslich. Ihre Bildung aus dem Bromkörper entspricht der Gleichung:



Die Einwirkung organischer Basen auf das Tribromderivat erfolgt im Allgemeinen nach dem gleichen Schema wie die der Alkohole, d. h. es tritt ein Molekül Bromwasserstoff aus, und es entsteht ein Körper von Phenolcharakter, der den Rest der Base als Substituenten enthält. Fügt man z. B. zu einer Auflösung von einem Molekül des Bromkörpers in kaltem Benzol zwei Moleküle Anilin, so scheidet sich sofort ein dicker Brei von bromwasserstoffsäurem Anilin aus, während das Filtrat nach dem Verdunsten den Anilidokörper zurücklässt:

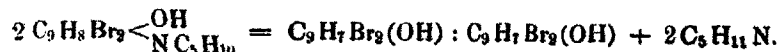


Ersatz des primären Anilins durch das secundäre Piperidin ändert nichts an dem Verlauf der Reaction.

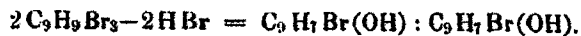
Die so entstandenen Verbindungen besitzen schwach sauren und schwach basischen Charakter. Sie lösen sich in Aetzalkalien, nicht aber in Ammoniak und Soda. Die Hydroxylgruppe kann durch Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid nachgewiesen werden. Aus ihren alkalischen Lösungen werden sie durch schwache Säuren, wie Kohlensäure und Essigsäure, unverändert wieder ausgefällt. Auf Zusatz starker Mineralsäuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, scheiden sich dagegen salzartige Verbindungen aus, die sämmtlich durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser oder verdünnten Säuren ausgezeichnet sind. Selbst in sehr verdünnten Lösungen der Basen rufen daher die genannten Säuren noch Niederschläge hervor. Gegen kochendes Wasser sind diese Salze anscheinend beständig, in Alkalien werden sie unter Regenerirung der Basen zersetzt.

Während in diesen Punkten das Anilin- und das Piperidinderivat sich völlig gleich erhalten, zeigen sie einen bemerkenswerthen Unterschied beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Erhitzt man das Anilinproduct über seinen Schmelzpunkt (136°), so beobachtet man keine Veränderung. Erwärmt man dagegen das Piperidinderivat, welches bei 91° schmilzt, auf dem Wasserbade, so macht sich bald der Geruch nach Piperidin bemerkbar, die geschmolzene Masse wird dicklich und erstarrt schliesslich zu einer harten, etwas röthlich gefärbten Masse. Durch Unkrystallisiren aus Benzol erhält man das Reactionsproduct in hübschen Krystallen. Es ist noch alkalilöslich, wie die Ausgangssubstanz, aber stickstofffrei. Die empirische Zusammensetzung des Körpers entspricht der Formel $\text{C}_9\text{H}_7\text{Br}_2\text{O}$. Er ist also aus der Base durch Abspaltung von einem Molekül Piperidin entstanden. Der hohe Schmelzpunkt der Substanz — 232° — und ihre Schwerlöslichkeit deuten jedoch darauf hin, dass ihre Constitution complicirter ist als obiger Formel entspricht. Die Verbindung lässt sich als Phenol unschwierig in einen leichter löslichen Aethyläther umwandeln, und durch dessen kryoskopische Untersuchung konnte festgestellt werden,

dass diesen Körpern das doppelte Molekulargewicht zukommt. Die Zersetzung des Piperidinderivates in der Wärme lässt sich also durch folgende Gleichung ausdrücken:

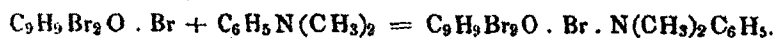


Dieses Zersetzungsproduct unterscheidet sich von dem Tribromderivat in seiner empirischen Zusammensetzung durch den Mindergehalt von einem Molekül Bromwasserstoff:



Es erschien nicht unwahrscheinlich, dass diese Umwandlung, die sich im erwähnten Falle in zwei Phasen vollzog, direct eintreten würde, wenn man die Bromverbindung mit tertiären Phasen behandelte. Versuche, die zu diesem Zweck mit Dimethylanilin und Piperidin angestellt wurden, nahmen jedoch wider Erwarten einen anderen Verlauf.

Fügt man zu einer benzolischen Lösung des Tribromderivates Dimethylanilin im molekularen Verhältniss oder in beliebigem Ueberschuss, so scheidet sich sofort ein weisser Körper aus, der jedoch nicht bromwasserstoffsäures Dimethylanilin ist, sondern durch directe Addition der beiden Componenten entstanden ist:



Trägt man den Bromkörper in siedendes Dimethylanilin ein, so ist das Resultat dasselbe, nur dass gleichzeitig eine blauviolette Färbung auftritt, die wohl von einem Oxydationsprocess herrührt.

Alkalien machen aus dem Additionsproduct unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure den Körper $\text{C}_9\text{H}_7\text{Br}_2(\text{OH}) : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ frei, der in seinen Eigenschaften den oben erwähnten Anilin- und Piperidinderivaten entspricht. Nur sind seine Salze mit Mineralsäuren unbeständiger, denn durch Kochen mit Wasser werden sie vollständig zerlegt. Den Körper durch Erhitzen in eine stickstofffreie Substanz überzuführen, ist bisher nicht gelungen.

Wendet man statt des Dimethylanilins Pyridin an, so bildet sich wie im vorigen Falle zunächst ein Additionsproduct der reagirenden Körper, $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_2\text{O} \cdot \text{Br} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$. Dieses Product zeigt ein eigenthümliches Verhalten. Verreibt man es in der Kälte mit Natronlauge, oder Soda, so verwandelt sich die farblose Substanz in einen leuchtend gelben Körper, der sehr unbeständig ist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_2\text{O} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; er ist also aus dem ursprünglichen Condensationsproduct durch Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff und Aufnahme von zwei Molekülen Wasser entstanden. Lässt man den Körper im Vacuum über Schwefelsäure liegen, so verliert er allmählich seine gelbe Farbe, der Geruch nach Pyridin tritt auf, und schliesslich — die letzten Spuren von Pyridin

treibt man zweckmässig auf dem Wasserbade aus — hinterbleibt eine Substanz von der empirischen Zusammensetzung $C_9H_8Br_2O$. Der Körper scheint jedoch nicht identisch, sondern nur isomer oder polymer mit dem gleich zusammengesetzten Zersetzungsproduct des Piperidin-derivates, $(C_9H_7Br_2.OH)_2$, zu sein, da die Eigenschaften beider Verbindungen trotz mancher Aehnlichkeiten erhebliche Verschiedenheiten aufweisen.

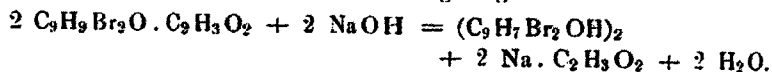
Rascher erfolgt die Zersetzung des gelben Körpers, wenn man ihn mit absolutem Alkohol übergiesst. Nach wenigen Augenblicken ist die gelbe Farbe verschwunden, in der Lösung lässt sich Pyridin nachweisen, und der weisse Rückstand entspricht in seinen Eigenschaften ungefähr dem durch Trocknen erhaltenen, ist jedoch nicht näher untersucht worden.

Mit Sicherheit entsteht der Körper $(C_9H_7Br_2.OH)_2$, der sich bei der Zersetzung des Pyridinderivates bildet, wenn man das Condensationsproduct aus dem Tribromkörper und Pyridin mit Natronlauge kocht. Zunächst tritt Gelbfärbung ein, die aber rasch verschwindet; der grösste Theil der Substanz geht darauf in Lösung, und beim Ansäuern des Filtrates scheidet sich ein Körper aus, der in jeder Beziehung übereinstimmt mit der aus dem Piperidinderivat gewonnenen Substanz.

Erhitzt man das Condensationsproduct statt mit Natronlauge mit reinem Wasser, so tritt anfänglich Lösung ein, nach wenigen Augenblicken erfolgt jedoch die Abscheidung von Krystallen, die identisch sind mit dem Oxydibrompseudocumenol, das durch Kochen des Tribromderivates mit wässrigem Aceton erhalten wird:



Erwähnt sei noch, dass man auch aus dem Acetat des oben erwähnten Oxykörpers die Verbindung $(C_9H_7Br_2.OH)_2$ gewinnen kann. Erhitzt man die Acetylverbindung mit Eisessig und viel Wasser oder besser mit wässrigem Aceton, so erfolgt einfache Verseifung, bei der der Oxykörper zurückgebildet wird. Lässt man aber das Acetat mit verdünnter wässriger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen, so wird der grösste Theil unter Abspaltung von Essigsäure in die hochmolekulare Verbindung umgewandelt:



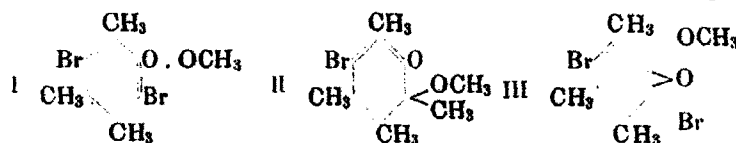
Als Nebenproduct entstehen alkaliunlösliche Substanzen.

Bei der Durchsicht der Zincke'schen Arbeiten über Ketochloride und -bromide habe ich unter der Fülle interessanter Körper, die dort beschrieben sind, keinen entdecken können, dessen Verhalten dem des Pseudocumenoltribromderivates entspräche. Besonders gilt dies für die eigenthümliche glatte Umsetzung mit Alkoholen in der Kälte. Diese

auffallende Reactionsfähigkeit des einen Bromatoms findet meines Erachtens durch die Bromoxylformel eine bessere Begründung als durch die Ketobromidformel.

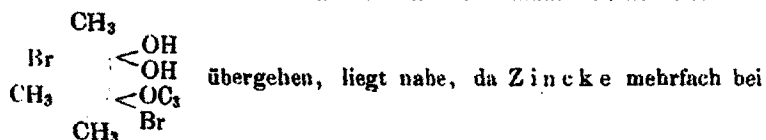
Allerdings stößt man bei jedem Versuch, auf Grund des bisher vorliegenden experimentellen Materials die Constitution der einzelnen Umwandlungsproducte des Bromkörpers und ihre theilweise überraschenden Reactionen zu deuten, auf grosse Schwierigkeiten. Unter den verschiedenen Möglichkeiten einer Erklärung, die sich bieten, sei im Folgenden eine besprochen, die mir verhältnissmässig einfach und im Einklang mit den beobachteten Thatsachen erscheint, wenn auch die einzelnen Annahmen des experimentellen Beweises zur Zeit noch entbehren und sich bei weiterer Forschung vielleicht als unrichtig erweisen werden.

Sucht man sich ein Bild von dem Verlauf der Reaction beispielsweise zwischen Methylalkohol und dem Tribromderivat zu machen, so kann man die erste Phase der Reaction je nach der Auffassung des Bromkörpers durch folgende Formelbilder zum Ausdruck bringen:



In Formel I und II ist directer Ersatz eines Bromatoms durch den Methoxylrest angenommen, in III zunächst Anlagerung von einem Molekül Methylalkohol an die Ketongruppe und nachfolgende Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff. Denkt man sich den Eintritt des dritten Bromatoms in Parastellung zum Hydroxyl erfolgt, so bleiben die Verhältnisse im Wesentlichen ungeändert.

Von diesen drei Formeln kann indessen keine der wahren Constitution des Methoxylkörpers entsprechen, da dieser in Alkali löslich ist und Phenolcharakter besitzt. Die Annahme, eine Verbindung von der Formel II könne bei der Behandlung mit Alkali ein Molekül Wasser aufnehmen und dadurch in eine alkalilösliche Substanz

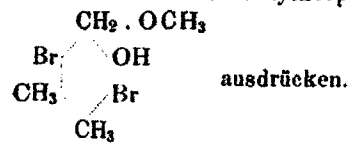


derartigen Körpern Addition von Wasser oder Alkohol beobachtet hat. Im vorliegendem Falle wird sie jedoch widerlegt durch die Analyse des Benzoësäureesters der Verbindung, sowie der analogen Derivate der später zu besprechenden Reactionsproducte mit Basen.

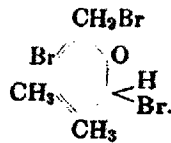
Dass bei der Einwirkung von Alkoholen in der Kälte auf das Tribromderivat eine Aufspaltung des Sechsrings und Umwandlung in

einen Fünfring erfolge, ist an und für sich wenig wahrscheinlich; auch die Eigenschaften der Reaktionsproducte sind diesen Annahmen nicht günstig. Auch Alkalien, die nach den Zincke'schen Untersuchungen häufig derartige Umwandlungen hervorrufen, sind in diesem Falle wirkungslos, denn der Methoxylkörper und seine Homologen werden aus ihren alkalischen Lösungen unverändert wieder ausgefällt.

Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in diesen Verbindungen ist sicher nachgewiesen. Dieselbe kann nur mit Hilfe eines Wasserstoffatoms einer Seitenkette zu Stande gekommen sein. Man kann annehmen, dass die Methoxylgruppe durch Wanderung in eine Seitenkette daselbst ein Wasserstoffatom verdrängt, welches nun die Hydroxylgruppe bildet. Eine derartige Wanderung erscheint am leichtesten verständlich unter Annahme der Formel I. Dass Gruppen, welche an einem Phenolsauerstoffatom haften, unter geeigneten Bedingungen in den Kern eintreten können, ist mehrfach bekannt; da im vorliegenden Falle sämtliche Kernwasserstoffatome ersetzt sind, so findet die Wanderung in die Seitenkette statt. Unter der vorläufig willkürlichen Voraussetzung, dass der Eintritt des Substituenten in die zum Hydroxyl orthoständige Methylgruppe erfolgt, kann man die Constitution des Methoxylkörpers bedingungsweise durch die Formel

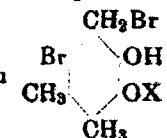


Wollte man annehmen, dass das dritte Bromatom des Dibrompseudocumenolbroms sich in einer Seitenkette befindet, so könnte man dem Tribromderivat wegen seiner Unlöslichkeit in Alkalien etwa folgende Formel geben:



Würde dann bei der Einwirkung von Alkoholen das secundär am Kern gebundene Bromatom durch die Alkoholreste ersetzt, und gleichzeitig die tertiäre Form des Phenols wieder hergestellt, so würden

alkalilösliche Verbindungen von der Form

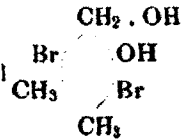


entstehen.

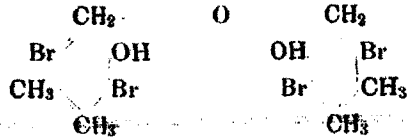
Indessen erklärt die obige Formel des Bromkörpers nicht seine glatte Reduction zu Dibrompseudocumenol, und noch weniger lassen sich

die Zersetzungen seiner Umsetzungsproducte mit Basen unter Annahme jener Formel verstehen.

Dem Oxykörper käme nach Analogie mit der zuerst angenommenen Formel der Methoxyverbindung die Formel



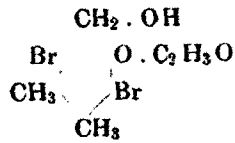
zu. Durch Wasserabspaltung würde er in den Aether



übergeben.

Schwierigkeiten bietet die Formulirung der Acetylverbindung. Da sie aus dem Oxykörper durch Essigsäureanhydrid entsteht und in

Alkalien unlöslich ist, so würde sich die Formel



ergeben. Andererseits bildet sich aber der Körper in glatter Reaction aus dem Tribromderivat und Natriumacetat, was für die Formel

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{Br} \quad \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{CH}_3 \quad \text{Br} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ sprechen würde. Auch in anderer Hinsicht

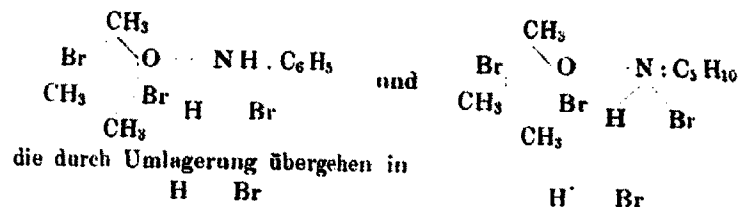
bedarf die Verbindung noch näherer Untersuchung. (Vergl. die folgende Mittheilung von *A u w e r s* und *A v e r y*.) Erwähnt sei, dass *Z i n c k e*¹⁾ bei dem Pentachlor- α -keto-*n*-phenyl- γ -piperidon,

$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \quad \text{CHCl} \\ \text{CCl}_2 \quad \text{CCl}_2 \\ \text{CO} \end{array}$ gleichfalls den Ersatz eines Halogen (Chlor-)atoms

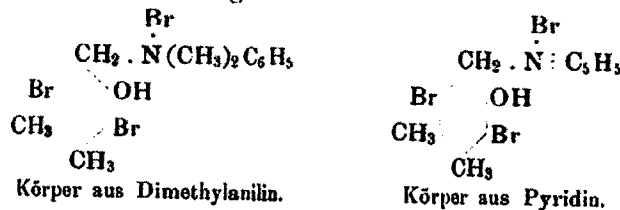
durch den Rest $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ beobachtet hat.

Die Einwirkung der Basen auf das Tribromderivat verläuft ähnlich wie die der Alkohole. Aus Anilin und Piperidin entstehen, wenn man die Bromoxylformel zu Grunde legt, zunächst die Verbindungen:

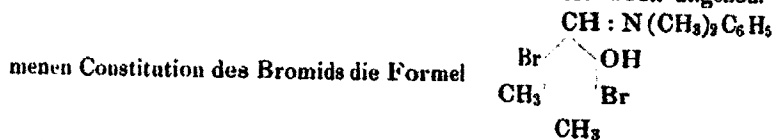
¹⁾ Ann. d. Chem. 267, 13. 40.



Findet die Reaction in Gegenwart überschüssiger Base statt, so entzieht diese den Verbindungen ein Molekül Bromwasserstoff, und es bilden sich direct die freien Basen mit dreiwertigem Stickstoff. Analog reagiren auch die tertiären Basen mit dem Bromkörper, nur dass in diesem Falle Substanzen entstehen, welche den Charakter von Ammoniumbromiden besitzen und an einen Ueberschuss von Base keinen Bromwasserstoff abgeben:

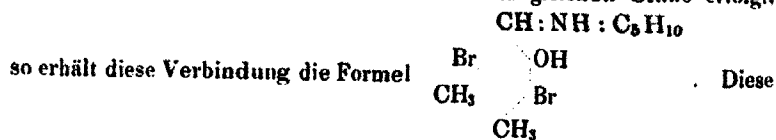


Auch diese Körper verlieren indessen Bromwasserstoff, wenn man Aetzkalkien auf sie einwirken lässt. Aus dem Dimethylanilinderivat entsteht dabei die freie Base, für welche sich aus der oben ange-



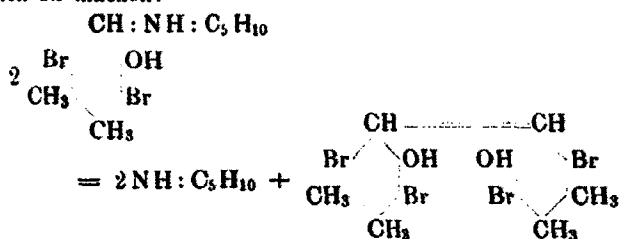
ergiebt, in welcher an ein Molekül Dimethylanilin durch Vermittelung fünfwerthigen Stickstoffs der zweiwerthige Rest des Dibrompseudocumenols angelagert ist.

Nimmt man an, dass auch im Hydrobromid des Piperidinderivates, welches in verschiedener Weise ein Molekül Bromwasserstoff abspalten könnte, der Austritt des Bromwasserstoffs im gleichen Sinne erfolgt,



Diese Formel scheint geeignet den merkwürdigen leichten Zerfall der Ver-

bindung in Piperidin und das dimolekulare Zersetzungsproduct verständlich zu machen:

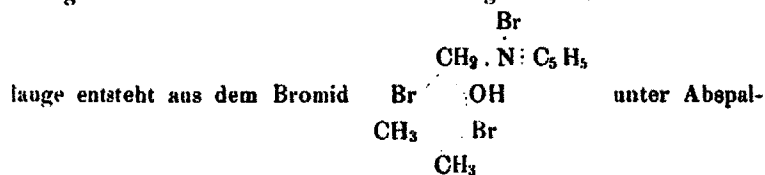


Die grössere Stabilität der aus Dimethylanilin entstandenen Verbindung wird vielleicht durch die beiden am Stickstoff haftenden Methylgruppen bedingt, doch ist dieser Punkt noch näher zu untersuchen.

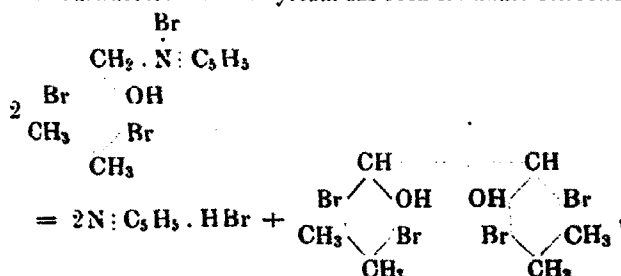
Die hier vorgeschlagene Formulirung der basischen Producte entbehrt jeder Analogie und erscheint daher sehr anfechtbar. Aber andere Formulirungsversuche führen, soweit ich zu urtheilen vermag, zu ähnlichen Schwierigkeiten oder anderen gewagten Annahmen. Auch mit den von Claus, Decker, Freund und Roser studirten Ammoniumverbindungen von Chinolinderivaten scheinen die hier besprochenen Körper nichts gemein zu haben.

Nach der eben gegebenen Auffassung würde das Zersetzungsproduct ein Stilbenderivat sein; ob die Gruppe — CH:CH — sich in Ortho- oder Parastellung zum Phenolhydroxyl befindet, bleibt dabei zunächst unentschieden und ist nicht von wesentlicher Bedeutung. Versuche, die Zugehörigkeit dieses Körpers zur Stilbengruppe nachzuweisen, sind im Gange.

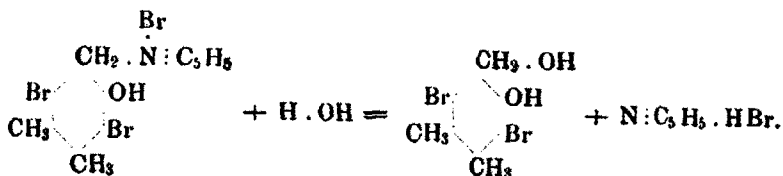
Auch die Umwandlungen des Pyridinderivates lassen sich in analoger Weise erklären. Durch Einwirkung von kochender Natron-



tung von Bromwasserstoff und Pyridin das oben erwähnte Stilbenderivat:



während durch Kochen mit reinem Wasser das Oxydibrompseudocumenol gebildet wird:



Der leicht zersetzliche gelbe Körper, der aus dem Pyridinderivat bei der Behandlung mit kalten Alkalien entsteht, ist noch nicht genügend untersucht, um über seine Natur urtheilen zu können.

Es sei nochmals betont, dass die im Vorstehenden entwickelten Formeln nur versuchen sollen, für die eigenthümlichen Umsetzungen des Tribromderivates des Pseudocumenols und seiner Umwandlungsproducte ein Bild zu liefern, und mit allem Vorbehalt gegeben werden. Das Studium dieser Verbindungen wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt, um weitere Anhaltspunkte für die Feststellung ihrer Constitution zu gewinnen.

Zur besseren Uebersicht über das in den folgenden beiden Abhandlungen mitgetheilte experimentelle Material gebe ich hier eine kurze Zusammenstellung der bisher gewonnenen Verbindungen mit Angabe ihrer empirischen Formeln und gegenseitigen Beziehungen. Das Ausgangsproduct nenne ich bis zur endgültigen Feststellung seiner Constitution Dibrompseudocumenolbrom.

Dibrompseudocumenolbrom, $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{O} \cdot \text{Br}$, Schmp. 124° bis 126°; entsteht bei energischer Bromirung von Pseudocumenol.

Methoxydibrompseudocumenol, $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} \text{CH}_3 \end{array}$, Schmp. 91—92°; aus dem Tribromderivat und Methylalkohol. Benzoesäureester: Schmp. 120°.

Aethoxydibrompseudocumenol, $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$; Schmp. 85—87°; aus dem Tribromderivat und Aethylalkohol. Benzoesäureester: Schmp. 109—110°.

Oxydibrompseudocumenol, $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$, Schmp. 166°.

1. Aus dem Tribromderivat durch Kochen mit wässrigem Aceton oder — weniger gut — mit wässriger Essigsäure.
2. Aus dem Pyridindibrompseudocumenolbromid durch Kochen mit Wasser.
3. Aus dem Acetat durch Kochen mit wässrigem Aceton oder stark verdünnter Essigsäure.

Carbanilsäureester des Oxykörpers: Schmp. 135°.

Acetylverbindung des Oxydibrom-
pseudocumenols, $C_9H_8Br_2 < \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix} \cdot C_2H_5O (?)$,

Schmp. 112—114°.

1. Aus dem Oxykörper durch Essigsäureanhydrid.
2. Aus dem Tribromderivat durch Erhitzen in Eisessiglösung mit Natrium- oder Zinkacetat, weniger gut durch Kochen mit wässriger Essigsäure.

Aether des Oxydibrom-
pseudocumenols, $C_9H_8Br_2 \begin{matrix} O \\ OH \quad OH \end{matrix} C_9H_8Br_2$:

Schmp. 252°.

1. Aus dem Oxykörper durch Kochen mit Eisessig oder Acetylchlorid.
2. Aus dem Tribromderivat durch Kochen mit wässriger Essigsäure.

Diacetylverbindung des Aethers: Schmp. 216°.

Anilinderivat, $C_9H_8Br_2 < \begin{matrix} OH \\ NHC_6H_5 \end{matrix}$, Schmp. 134°; aus dem Tribromderivat und Anilin. Acetylverbindung: Schmp. 223—225°. Salze mit Mineralsäuren.

Piperidinderivat, $C_9H_8Br_2 < \begin{matrix} OH \\ NC_6H_{10} \end{matrix}$, Schmp. 91°, aus dem Tribromderivat und Piperidin. Benzoësäureester: Schmp. 136.5 bis 137.5°. Salze mit Mineralsäuren.

Dimethylanilinderivat. Durch directe Addition von Tribromderivat und Dimethylanilin entsteht das Hydrobromid, $C_9H_8Br_2OBr : N(CH_3)_2C_6H_5$, Schmp. 234—236°. Alkali verwandelt

es in die freie Base, $C_9H_7Br_2 \begin{matrix} OH \\ N(CH_3)_2C_6H_5 \end{matrix}$, Schmp. 124°. Car-

banilsäureester: Schmp. 186—189°. Benzoësäureester: Schmp. 156—158°.

Pyridinderivat. Durch directes Addiren von Tribromderivat und Pyridin entsteht das Hydrobromid, $C_9H_8Br_2OBr : NC_5H_5$, Schmp. 236°. Kaltes Alkali wandelt es um in den gelben Körper, $C_9H_8Br_2O \cdot C_5H_5N \cdot 2H_2O$. Heisses Alkali liefert das Stilbenderivat, heisses Wasser das Oxydibrompseudocumenol.

Tetramethyltetrabromdioxystilben, $C_9H_7Br_2.OH : C_9H_7Br_2.OH$, Schmp. 232°.

1. Aus dem Piperidinderivat durch Erwärmen auf dem Wasserbade.

2. Aus dem Pyridinderivat durch Kochen mit Natronlauge.
3. Aus dem Acetat des Oxydibrompseudocumenols durch Natronlauge in der Kälte.

Diäthyläther des Stilbenderivates: Schmp. 171—172.5°.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

585. K. Auwers und J. Marwedel: Ueber ein abnormes Tribromderivat des Pseudocumenols. II.

(Eingegangen am 14. November.)

Dibrompseudocumenolbrom, $C_8Br_2 \cdot OBr(CH_2)_3$.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche diente krystallisiertes Pseudocumidin, welches in sehr guter Qualität aus der Schuchardt'schen Fabrik bezogen wurde. Diazotirt man das schwefelsaure Salz der Base in starker Verdünnung — in der Regel wurden 30 g Cumidin, 15 ccm concentrirte Schwefelsäure und ungefähr $\frac{5}{4}$ Liter Wasser angewendet — und sorgt für langsame Zersetzung der Diazoverbindung, so erhält man regelmässig etwa 75 pCt. der Theorie an reinem Pseudocumenol, das bei 70° schmilzt und bei 230—231° siedet.

Lässt man auf eine Lösung von Pseudocumenol in Eisessig unter Kühlung ein Molekül Brom einwirken, so bildet sich vorwiegend das bei 32° schmelzende Monobromderivat. Arbeitet man in der Hitze, so entsteht bei weiterem Bromzusatz zunächst das Dibrompseudocumenol vom Schmp. 149°, dem bei wachsendem Bromüberschuss mehr und mehr von dem Tribromderivat beigemischt wird. Um letzteres als Hauptproduct zu erhalten, muss man das Brom in grossem Ueberschuss und in starker Concentration einwirken lassen. Die Reindarstellung der Verbindung bot anfangs grosse Schwierigkeiten, da ihre leichte Veränderlichkeit durch sonst indifferente Mittel wie Alkohol nicht bekannt war. Man kann auch nicht durch Behandeln des Reactionsproductes mit verdünntem Alkali den neuen Bromkörper isoliren, da er in unreinem Zustande, namentlich wenn ihm noch Brom anhaftet, durch Alkali in eine über 200° schmelzende Substanz verwandelt wird. Nach vielen Versuchen sind wir bei folgendem Verfahren stehen geblieben:

10 g reines Pseudocumenol wurden in Portionen von je 2 g abgewogen, in fünf kleine Krystallisirschalen vertheilt, und jede Portion mit 1 ccm Eisessig befeuchtet. Man giebt nun zur ersten Probe möglichst schnell unter Umrühren eine Mischung von 8 ccm Brom und 2 ccm Eisessig. Unter heftiger Entwicklung von Bromwasserstoff und Bromdämpfen findet anfangs Lösung der Substanz statt, dann scheidet sich

ein Krystallbrei aus, der sich jedoch schon nach Zusatz der ersten Hälfte der Bromlösung wieder zu lösen beginnt. Bei Zusatz des letzten Viertels ist Alles in eine dunkelrothe Flüssigkeit verwandelt und es findet keine merkbare Reaction mehr statt. Man bedeckt die Schale mit einem Uhrglase, bromirt in gleicher Weise die übrigen Portionen, vereinigt dann den Inhalt der einzelnen Schälchen auf einem grossen Uhrglase, das man mit einem zweiten bedeckt, und lässt die Flüssigkeit erkalten.

Bromirt man grössere Quantitäten des Phenols auf einmal, so verschlechtern sich die Ausbeuten an der gewünschten Verbindung erheblich. Es bilden sich dann beträchtliche Mengen schwer löslicher, hochschmelzender Substanzen, die wahrscheinlich durch Einwirkung des Tribromderivates auf noch unangegriffenes Pseudocumenol entstehen.

Sobald das Reactionsproduct zu einem rothen Krystallkuchen erstarrt ist, bringt man eine kleine Probe auf Thon, trocknet sie auf dem Wasserbade, bis alles anhaftende Brom verschwunden ist, und prüft dann mit wässrigem Alkali, wie viel von der Substanz sich noch in Alkalien löst. Je nach dem Ausfall der Probe erwärmt man die gesammte Masse kürzere oder längere Zeit auf dem Wasserbade, wobei man das Uhrglas bedeckt lässt, damit das Brom besser auf die wieder geschmolzene Masse einwirken kann. In der Regel ist es gut, 7–10 Minuten zu erwärmen. Zeigt eine zweite Probe, dass nur noch wenig oder gar nichts von Alkali aufgenommen wird, so lässt man von Neuem erkalten, streicht die Krystallmasse auf Thon und lässt sie einige Stunden liegen, bis sie nur noch wenig feucht ist, und die anfangs dunkelrothe Farbe in Rosa bis Gelb übergegangen ist.

Die filzige Krystallmasse wird darauf zu einem feinen Pulver verrieben und mit so viel Eisessig versetzt, dass sie grade davon bedeckt ist. Man verrührt gut, saugt die dunkelrothe Lauge ab und wiederholt diese Behandlung noch einmal. Die Substanz enthält nunmehr nur noch etwas Dibrompseudocumenol beigemischt. Um dieses zu entfernen, wäscht man das Product in der gleichen Weise zweimal mit Ligroïn, in dem das Tribromderivat schwer, das Dibrompseudocumenol leicht löslich ist. Zum Schluss wird der Rückstand aus heissem Ligroïn umkrystallisirt. Ungelöst bleibt hierbei eine geringe Menge einer dunkelrothen, körnigen Substanz; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Tribromderivat in concentrisch gruppirten, dünnen Nadeln aus, die gegen 124° schmelzen und für die weitere Verarbeitung genügend rein sind. Will man den Körper völlig rein haben, so krystallisirt man ihn noch ein- bis zweimal aus Ligroïn oder Eisessig um.

Hat man grosse Quantitäten rohes Dibrompseudocumenolbrom zu reinigen, so kann man mit Vortheil eine etwas abgeänderte, von Hrn. Avery ausgearbeitete Methode benutzen. Man stellt sich eine

gesättigte Lösung von Eisessig in Ligroin her. 10 g des in der beschriebenen Weise gewonnenen und auf Thon getrockneten Rohproducts löst man in der Hitze in 20 ccm dieser Flüssigkeit auf. Man filtrirt, lässt erkalten, saugt die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisirt sie noch dreimal in der gleichen Weise um. Die erste Mutterlauge giesst man fort, die zweite benutzt man, um neue 10 g umzukrystallisiren, die das zweite Mal aus der dritten Mutterlauge der ersten Portion umkrystallisirt werden, und so fort.

Man gewinnt auf diese Weise durchschnittlich 50 pCt. der Theorie an reinem Tribromderivat, d. h. etwa 4 Gewichtstheile aus 3 Gewichtstheilen Pseudocumenol.

Das reine Dibrompseudocumenolbrom krystallisirt aus heissem Eisessig in grossen, flachen, lanzettförmigen Nadeln, die concentrisch verwachsen sind und starken Glanz besitzen. Es schmilzt bei $125-126^{\circ}$; erweicht jedoch leicht $1-2^{\circ}$ tiefer. In Aether, Benzol und Chloroform ist die Verbindung schon in der Kälte leicht löslich, schwer in kaltem Eisessig und Ligroin. Methyl- und Aethylalkohol nehmen sie in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme leicht auf, verwandeln sie jedoch gleichzeitig in alkalilösliche Producte. Ebenso wirkt Essigestor; ob dies etwa von einem Alkoholgehalt des benutzten Essigesters herrührt, bleibt noch zu untersuchen.

Alkali greift die reine Verbindung in der Kälte bei kurzem Stehen nicht an; kochendes Wasser spaltet Bromwasserstoff ab unter Bildung schmieriger Massen. Fügt man zu einer Auflösung des Körpers in Aether oder Ligroin einige Tropfen wässriges Silbernitrat und schüttelt durch, so scheidet sich rasch Bromsilber ab. Aus Jodkaliumlösung wird Jod frei gemacht.

Analyse: Ber. für $C_8H_9Br_2O$.

Procente: C 28.95, H 2.41, Br 64.33.

Gef. » » 29.31, » 2.58, » 64.31, 64.15 %).

Methoxydibrompseudocumenol, $C_8Br_2 \cdot OH(CH_3)_2CH_2(OCH_3)$.

Kocht man das Tribromderivat fünf Minuten mit ungefähr der dreifachen Menge Methylalkohol, so wird durch vorsichtigen Wasserezusatz aus der Lösung ein weisser Körper in hübschen, feinen Nadeln gefällt. Man versetzt ohne zu filtriren mit verdünnter Natronlauge, filtrirt von dem geringen Rückstand ab und versetzt das Filtrat

¹⁾ Alle Verbrennungen der beschriebenen Substanzen wurden mit Bleichromat und zwei vorgelegten Silberspiralen ausgeführt, da sonst der Kohlenstoffgehalt zu hoch gefunden wurde. Bei stickstoffhaltigen Substanzen wurde eine Silberspirale durch eine Kupferspirale ersetzt. Bei den Brombestimmungen nach Carius musste das Bromsilber, wenn reichlich Silbernitrat angewendet worden war, sehr lange mit heissem Wasser behandelt werden, anderenfalls wurden zu hohe Zahlen erhalten.

tropfenweise mit verdünnter Salzsäure. Das ausgefällte feinkristallinische Product ist nahezu völlig rein und wird noch ein- bis zweimal aus siedendem Ligroin umkrystallisirt. Ausbeute etwa 75 pCt. der Theorie.

Seideglänzende, verfilzte Nadelchen vom Schmelzpunkt 91—92°. Der Körper ist leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, am schwersten in Ligroin. Aetzalkalien lösen ihn spielend; Soda und Ammoniak nehmen nur geringe Mengen auf. Durch Säuren wird er aus diesen Lösungen, auch nach längerem Kochen, unverändert wieder ausgefällt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}Br_2O_3$.

Procente: Br 49.38.

Gef. » » 49.90.

Zum Nachweis der Hydroxylgruppe in der Verbindung wurde ihr Benzoësäureester, $C_6Br_2 \cdot OCO_6H_5 \cdot (CH_3)_2 \cdot CH_2(OCH_3)$, nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellt. Das zähe Rohproduct reinigt man zunächst durch vorsichtiges Waschen mit einigen Tropfen Alkohol und krystallisirt es dann aus warmem Ligroin um. Büschelförmig verwachsene, seideglänzende Nadeln oder durchsichtige, flache, spitze Prismen. Schmelzpunkt 120°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aether, mässig in kaltem Alkohol, Ligroin, Eisessig und Essigester.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{16}Br_2O_3$.

Procente: Br 37.38.

Gef. » » 38.00.

Aethoxydibrompseudocumenol, $C_6Br_2 \cdot OH(CH_3)_2CH_2(OC_2H_5)$.

Die Darstellung entspricht genau der des Methoxyderivates, auch die Ausbeute ist ungefähr gleich. Concentrische, seideglänzende Nadelchen aus Alkohol. Schmelzpunkt: 85—87°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der Methoxyverbindung.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}Br_2O_2$.

Procente: C 39.05, H 4.14, Br 47.33.

Gef. » » 39.34, » 4.22, » 47.54.

Der Benzoësäureester der Substanz krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadelchen vom Schmelzpunkt 109—110°. Es ist mässig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}Br_2O_3$.

Procente: Br 36.20.

Gef. » » 36.35.

Anilinderivat, $C_6Br_2 \cdot OH(CH_3)_2CH_2(NHC_6H_5)$.

Bringt man zu einer Auflösung des Dibrompseudocumenolbroms in kaltem Benzol die halbe Gewichtsmenge frisch destillirtes Anilin

— ungefähr 2 Mol. Anilin auf 1 Mol. Bromderivat — so erfolgt sofort unter merklicher Erwärmung die Abscheidung von weissem krystallinischem Anilinbromhydrat. Das Gewicht des abfiltrirten und getrockneten Niederschlages entspricht ungefähr der für 1 Mol. Bromhydrat berechneten Menge.

Das Filtrat lässt man auf einem grossen Uhrglase bis fast zur Trockne eindunsten. Schliesslich hinterbleibt eine gelblich-weiße krystallinische Masse, die abgesaugt und mit Benzol gewaschen wird. Zur Reinigung krystallisirt man den Körper aus heissem Alkohol um, aus dem er sich langsam in gut ausgebildeten, rhombenförmigen, diamantglänzenden Krystallen ausscheidet, die constant bei 134 bis 134.5° schmelzen.

Wendet man einen grösseren Ueberschuss von Anilin an, so verläuft die Reaction in gleicher Weise.

Das Anilinderivat ist schwer löslich in kaltem Ligroin, mässig in kaltem Alkohol, leicht in Benzol und Aether.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}Br_2NO$.

Procente: N 3.63, Br 41.56.

Gef. » » 3.78, » 41.02.

Salze des Anilinderivates.

Die Anilinverbindung bildet mit Basen und mit Säuren Salze. Bringt man die fein gepulverte Substanz in Berührung mit einigen Tropfen gewöhnlicher Natronlauge, so schmilzt sie zu einer zähen, öligen Masse zusammen, die beim Kratzen mit einem Glasstabe zu einem weissen, krystallinischen Brei erstarrt. Auf Zusatz von Wasser löst sich dieser auf; concentrirtes Alkali fällt aus der Lösung das Natriumsalz in seidenschimmernden Nadeln aus. Wegen seiner grossen Löslichkeit in reinem Wasser konnte das Salz nicht in analysenreinem Zustand erhalten werden.

Leitet man in eine alkalische Lösung der Substanz Kohlensäure oder fügt überschüssige verdünnte Essigsäure hinzu, so fällt ein amorpher Niederschlag aus, der aus dem unveränderten Körper besteht. Mit Mineralsäuren bilden sich dagegen Salze. Am besten erhält man sie, wenn man zu der alkalischen Lösung des Anilinderivates unter starkem Schütteln auf einmal einen grossen Ueberschuss der betreffenden Säure hinzusetzt: die zunächst entstehende Fällung löst sich zunächst wieder auf, und nach wenigen Augenblicken beginnt dann die Abscheidung des Salzes in gut krystallisirtem Zustand. Fügt man die Säure allmählich hinzu, so erhält man klumpige Niederschläge, die weniger rein sind. Auch die Säuren direct auf die trockene Base einwirken zu lassen, ist nicht vortheilhaft.

Diese Salze sind so gut wie unlöslich in kaltem, und nur spurenweise löslich in heissem Wasser.

Das Bromhydrat bildet mikroskopische, füzige Nadelchen, die bei etwa 200° schmelzen.

Das Chlorhydrat krystallisirt in concentrisch gruppirten mikroskopischen Nadelchen vom Schmelzpunkt ca. 205°.

Das Nitrat sieht ähnlich aus und schmilzt bei ungefähr 172° unter völliger Zersetzung.

Das Sulfat wurde nur in undeutlich krystallinischem Zustand gewonnen. Die Masse schmolz bei 135—150° und war wohl nicht völlig rein.

Analysirt wurde das Bromhydrat. Für die ersten beiden Brombestimmungen diente ein Präparat, das wie oben angegeben dargestellt, gut mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war. Der gefundene Bromgehalt deutete darauf hin, dass das Salz noch ein Molekül Wasser enthielt. Da sich dieses durch Trocknen bei höherer Temperatur nicht ohne beginnende Zersetzung der Substanz austreiben liess, wurde eine neue Probe des Salzes andauernd mit Benzol gekocht. Der Bromgehalt dieses Präparates stimmte gut auf wasserfreies Salz.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}Br_2NO \cdot HBr \cdot H_2O$.

Procente: Br 49.60.

Gef. » » 49.08, 49.28.

Ber. für $C_{15}H_{15}Br_2NO \cdot HBr$.

Procente: Br 51.50.

Gef. » » 51.83.

Acetylverbindung des Anilinderivates.

Zur Gewinnung einer Acetylverbindung des eben beschriebenen Körpers erwärmt man die feingepulverte Substanz mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, bis sich Alles klar gelöst hat. Die in der Kälte sofort erstarrende Masse wird aus heissem Benzol umkrystallisirt. Diamantglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 223—225°. In Aether, Alkohol und Ligroin ist der Körper mässig, in Benzol schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{17}BrNO_2$.

Procente: Br 37.47.

Gef. » » 37.37.

Piperidinderivat. $C_6Br_2 \cdot OH(CH_2)_5CH : NH : C_6H_{10}$.

Die Piperidinverbindung wird wie die entsprechende Anilinverbindung gewonnen. Das nach dem Abfiltriren des bromwasserstoffsauren Piperidins und Eindunsten der benzolischen Mutterlauge hinterbleibende Rohproduct wäscht man gut mit Wasser, um anhaftendes Piperidin zu entfernen, und krystallisirt es aus heissem Alkohol um. Man erhält dann die Verbindung in concentrisch verwachsenen, feinen weissen Nadelchen, die constant bei 91° schmelzen. Will man das Piperidinderivat weiter verarbeiten, so genügt es, das Rohproduct in

wenig Alkohol aufzunehmen und vorsichtig mit Wasser zu fällen. Die so gewonnenen Producte schmelzen meist bei 89° und sind für die meisten Zwecke rein genug.

Der Körper ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Essigester, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, weniger in Alkohol, Aceton und Essigsäure. Das beste Krystallisationsmittel ist Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}Br_2NO$.

Procente: C 44.56, H 5.04, Br 42.44, N 3.71.

Gef. » » 44.51, » 5.15, » 42.42, » 3.56.

In ihrem Verhalten gegen Alkalien und Säuren gleicht die Verbindung dem Anilinderivat, nur sind ihre Salze mit Mineralsäuren löslicher in Wasser. Näher untersucht wurde das Bromhydrat. Verreibt man die gut gepulverte Substanz mit wenig starker Bromwasserstoffsäure, so erhält man eine ölige Masse, die bei weiterem Säurezusatz einen weissen Krystallbrei bildet. Fügt man noch etwas mehr Säure und gleichzeitig einige Tropfen Wasser hinzu, so lösen sich die Krystalle in Folge der entwickelten Wärme fast vollständig auf. Filtrirt man jetzt über Glaswolle und setzt zu dem klaren Filtrat einige weitere Tropfen Wasser, so scheidet sich das bromwasserstoffsaure Salz reichlich in weissen, kugelförmig verwachsenen Nadeln aus. Diese werden mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser nur noch schwach sauer reagirt und schliesslich im Vacuum über Aetzkalk getrocknet. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei $207-208^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}Br_2NO \cdot HBr$.

Procente: Br 52.40.

Gef. » » 52.46.

Die Hydroxylgruppe in dem Piperidinderivat wurde durch die Darstellung des Benzoesäureesters nachgewiesen. Die in üblicher Weise gewonnene Verbindung krystallisirt aus verdünntem heissem Alkohol in Nadelchen, die constant bei $136.5-137.5^{\circ}$ schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, mässig in Aether, Alkohol und Ligroin. Unlöslich in Alkalien.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{23}Br_2NO_2$.

Procente: Br 33.26.

Gef. » » 33.68.

Zersetzungsproduct des Piperidinderivates.

Tetramethyltetrabromdioxystilben,

$C_6Br_2 \cdot OH(CH_2)_2CH \cdot CH \cdot C_6Br_2OH(CH_2)_2$:

Breitet man das Piperidinderivat auf einem Uhrglase aus und erhitzt auf dem Wasserbade, so tritt nach ungefähr 20 Minuten der Geruch nach Piperidin auf, und die helle Flüssigkeit beginnt sich zu verdicken und röthlich zu färben. Nach etwa 2 Stunden ist eine

zähe, dicke Masse entstanden, die beim Erkalten zu einem steinharten, fleischfarbenen Kuchen erstarrt. Man pulverisirt die Masse, kocht sie mit Alkohol aus und krystallisirt den Rückstand mehrfach aus viel siedendem Benzol um. Wenn nöthig, kocht man zunächst die benzolische Lösung einige Zeit mit Thierkohle.

Aus Benzol, dem besten Krystallisationsmittel, und Chloroform scheidet sich die Substanz in derben, diamantglänzenden Prismen und Nadeln ab, aus Eisessig in filzigen Nadelchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 232.5—234°; von etwa 240° an beginnt Zersetzung unter langsamer Gasentwicklung.

Der Körper ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, auch in der Hitze; am leichtesten wird er von siedendem Benzol oder Chloroform und von warmem Aether aufgenommen.

In Aetzalkalien löst sich die Verbindung leicht auf und wird durch Säuren unverändert wieder gefällt. Mit Brom scheint sie ein Additionsproduct zu liefern.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}Br_4O_2$.

Procente: C 36.98, H 2.74,
 Gef. » » 37.29, 35.43, 35.62, 36.94, » 3.12, 2.70, 2.93, 3.93,
 Br 54.80.
 » 55.25, 55.74, 55.83.

Aethyläther des Zersetzungsproductes.

Da das Molekulargewicht des eben beschriebenen Körpers wegen seiner geringen Löslichkeit auf kryoskopischem Wege nicht bestimmt werden konnte, wurde sein Aethyläther dargestellt.

Man erhitzt zu diesem Zweck die Substanz mit der äquivalenten Menge Aetznatron, etwas mehr als 2 Mol. Jodäthyl und absolutem Alkohol 10 Stunden im Rohr auf 100°. Der Inhalt des Rohres besteht aus Jodnatrium und glänzenden Krystallblättchen, die durch Waschen mit verdünntem Alkali und Wasser isolirt werden. Durch mehrfache Krystallisation aus Eisessig erhält man diamantglänzende Blättchen, die constant bei 171—172.5° schmelzen.

Die Substanz ist unlöslich in Alkalien, auch beim Erwärmen; leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroin, schwer in kaltem, mässig in heissem Alkohol und Eisessig.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{24}Br_4O_2$.

Procente: C 41.25, H 3.75, Br 50.00.
 Gef. » » 40.62, » 4.04, » 51.18.

Das Molekulargewicht der Verbindung wurde mittels des Beckmann'schen Apparates durch Gefrierpunktserniedrigung bestimmt.

g Lösungs- mittel	g Substanz	Beob. Erniedrigung	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
16.14	0.2377	0.103°	1.47	701	640
16.14	0.4365	0.191°	2.71	694	640

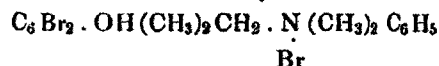
Die Versuche über die Reduction des Dibrompseudocumenolbroms und die Darstellung des Essigsäurederivates werden in der folgenden Mittheilung gemeinschaftlich mit den hierüber von Hrn. Avery angestellten Experimenten beschrieben werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

566. K. Auwers und S. Avery: Ueber ein abnormes Tribromderivat des Pseudocumenols. III.

(Eingeg. am 14. November.)

Condensationsproduct von Dibrompseudocumenolbrom mit Dimethylanilin.



Wenn man benzolische Lösungen äquivalenter Mengen von Dibrompseudocumenolbrom und Dimethylanilin mit einander vermischt, so beginnt in der Kälte nach einigen Minuten, beim Erwärmen sofort die Ausscheidung feiner Krystalle, welche das Additionsproduct beider Componenten darstellen. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ. Ein Ueberschuss von Dimethylanilin ändert nichts an der Reaction. Beispielsweise wurden aus 11.5 g Bromkörper und 3.6 g Dimethylanilin 13.5 g reines Product erhalten = 92 pCt. der Theorie.

Trägt man das Tribromderivat in einen Ueberschuss kochenden Dimethylanilins ein, so färbt sich die Masse violett. Es wird etwas bromwasserstoffsäures Dimethylanilin gebildet, das Hauptproduct bleibt aber auch in diesem Falle der durch Addition entstehende Körper.

Die Substanz ist nach dem Abfiltriren und Waschen mit Benzol und Wasser rein. Aus siedendem Eisessig erhält man sie in schönen, glänzenden, blätterigen Krystallen, die langsam erhitzt bei 226–230°, rasch bei 234–236° schmelzen. Bei etwa 240° wird Gas entwickelt und die Substanz schwärzt sich.

Die Verbindung ist unlöslich in Chloroform, Ligroin und Essigester, sehr schwer in Aether und Benzol, leicht in heissem Eisessig. Bei andauernder Einwirkung kalten Wassers spaltet sie Spuren von Bromwasserstoff ab, beim Kochen mit Wasser verliert sie allmählich ein Molekül Bromwasserstoffsäure.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Br}_3\text{NO}$.

Procente: Br 48.58.

Gef. » » 48.78.

Dimethylanilinderivat, $C_6Br_2 \cdot OH(CH_3)_2CH : N(CH_3)_2 C_6H_5$.

Erwärmt man das beschriebene Hydrobromid längere Zeit mit sehr verdünnter Sodalösung auf dem Wasserbade — 13 g Hydrobromid wurden bei einem Versuche mit 50 ccm Wasser und 5 ccm verdünnter Sodalösung eine Stunde digerirt — so wird allmählich, ohne dass Lösung der Substanz eintritt, Bromwasserstoffsäure abgespalten und das freie Dimethylanilinderivat gebildet. Besser löst man das Hydrobromid in stark verdünnter Natronlauge, fällt mit Essigsäure, kocht das ausgeschiedene Product eine Stunde in alkoholischer Lösung mit Thierkohle und krystallisirt mehrfach aus Alkohol um.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünntem Alkali und wird durch schwache Säuren unverändert ausgefällt, durch starke in Form ihrer Salze. In Chloroform und Benzol ist sie sehr leicht löslich, leicht in heissem Alkohol, Eisessig, Ligroin und Essigester. Aus Alkohol krystallisirt sie in durchsichtigen Nadeln, die constant bei 124° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{19}Br_2NO$.

Procente: Br 38.74, N 3.39.

Gef. » » 38.78, » 3.58.

Die Salze der Base mit Mineralsäuren werden am besten durch rasches Zusetzen eines Ueberschusses der betreffenden Säure zu einer verdünnten alkalischen Lösung der Base gewonnen.

Das Bromhydrat ist in jeder Beziehung identisch mit dem oben beschriebenen Hydrobromid.

Das Chlorhydrat kann aus einer Mischung von Eisessig und Essigester umkrystallisirt werden. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmp.: $216-220^\circ$.

Das Nitrat bildet durchsichtige, körnige Krystalle, die scharf bei 200° schmelzen.

Das Sulfat konnte nicht in gut ausgebildeten Krystallen gewonnen werden. Auch lag der Schmelzpunkt des erhaltenen Productes auffallend tief, bei $86-90^\circ$.

Alle diese Salze sind in Wasser unlöslich und werden beim Kochen damit dissociirt.

Mit Benzoylchlorid und Natronlauge nach der Schotten-Baumann'schen Methode behandelt liefert das Dimethylanilinderivat einen

Benzoësäureester, $C_6Br_2 \cdot O \cdot CO C_6H_5 (CH_3)_2 CH : N(CH_3)_2 C_6H_5$.

Das harzige, halbfeste Rohproduct wird mit Alkohol gewaschen, auf Thon getrocknet und aus Aceton umkrystallisirt.

Der Ester ist unlöslich in Wasser und Alkalien, fast unlöslich in Ligroin und Essigester, leicht in heissem Benzol, Chloroform, Eisessig, Alkohol und Aceton. Schmp.: $156-158^\circ$.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{23}Br_2NO_2$.

Procente: Br 30.95.

Gef. » » 31.03.

Um den Nachweis der Hydroxylgruppe in dem Dimethylanilin-derivat unter Ausschluss wässriger Agentien zu führen, wurde mit Hilfe von Phenylcyanat das Phenylurethan, $C_6Br_2.O.CO.NH.C_6H_5.(CH_3)_2CH:N(CH_3)_2.C_6H_5$, dargestellt.

Man gewinnt diese Verbindung in guter Ausbeute, wenn man äquimolekulare Mengen der Base und Phenylcyanat in Benzol einige Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct, ein weisses Pulver, wird abfiltrirt und mit Benzol gewaschen. Der Körper krystallisirt schwierig. Am besten reinigt man ihn, indem man ihn in Aceton auflöst und in der Kälte vorsichtig tropfenweise Wasser hinzugefügt. Man erhält dann einen weissen, krystallinischen Niederschlag vom Schmp. $186-189^\circ$.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, mässig in heissem Alkohol, Benzol und Aceton, fast unlöslich in Ligroin und Essigester.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{24}Br_2N_2O$.

Procente: Br 30.07.

Gef. » » 29.94.

Hydrobromid des Pyridinderivates,

$C_6Br_2.OH(CH_3)_2CH_2.N:C_5H_5$.

Br

Wird eine benzolische Lösung des Dibrompseudocumenolbroms mit einer äquivalenten oder überschüssigen Menge von Pyridin versetzt, so scheidet sich sofort ein voluminöser, weisser Niederschlag aus, der durch Zusammentritt der beiden Substanzen entstanden ist. Die Reaction ist ungefähr quantitativ. Nach dem Filtriren, Waschen mit Benzol und Trocknen schmilzt die Substanz bei $234-236^\circ$. Krystallisirt man sie aus reinem Eisessig um, so sinkt der Schmelzpunkt, da die Substanz etwas Bromwasserstoff abspaltet. Fügt man der Essigsäure etwas concentrirte Bromwasserstoffsäure zu, so bleibt bei wiederholtem Umkrystallisiren aus diesem Gemisch der Schmelzpunkt des Hydrobromids constant bei 236° .

Der Körper ist unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin und Essigester, mässig in kochendem Alkohol, leicht in heissem Eisessig. Kocht man die Verbindung wenige Augenblicke mit viel Wasser, so löst sie sich auf und krystallisirt beim Erkalten in langen, flachen, durchsichtigen Nadeln wieder aus. Längeres Kochen mit Wasser verwandelt sie in das Oxydibrompseudocumenol, wie weiter unten näher beschrieben wird.

Die Krystalle, welche man aus einer Lösung in bromwasserstoffhaltiger Essigsäure gewinnt, enthalten nach den Ergebnissen mehr-

facher Brombestimmungen ein Molekül Wasser. Direct lässt sich dasselbe nicht bestimmen, da schon bei andauerndem Erwärmen auf dem Wasserbade, rascher bei 120°, die Substanz eine allmähliche Zersetzung unter Abspaltung von Pyridin und Bromwasserstoff erleidet. Auch durch längeres Kochen mit Benzol wird das Wasser nicht abgespalten, denn ein so behandeltes Präparat (Analyse III) zeigte denselben Bromgehalt wie die anderen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}Br_3NO \cdot H_2O$.

Procente: Br 51.06.

Gef. » » 51.14, 50.99, 51.04.

Wasserfrei erhält man die Substanz dagegen, wenn man das Rohproduct statt aus Essigsäure aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die so gereinigten Krystalle schmelzen bei 234—236°, gleichen in ihrem Verhalten gegen Reagentien völlig den beschriebenen, sind jedoch beständiger, denn sie können beliebig lange auf dem Wasserbade erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}Br_3NO$.

Procente: Br 53.10.

Gef. » » 52.99.

Der gelbe Körper, $C_9H_8Br_2O \cdot NC_5H_5 \cdot 2H_2O$.

Uebergiesst man das Hydrobromid mit Natronlauge, so entsteht augenblicklich ein lebhaft gelb gefärbter Körper, gleichzeitig tritt der Geruch nach Pyridin auf. Wendet man Soda an, so erhält man den gleichen Körper; der Geruch nach Pyridin ist in diesem Falle wesentlich schwächer.

Diese neue Verbindung ist sehr unbeständig. Auf dem Wasserbade spaltet sie rasch Pyridin und Wasser ab und verwandelt sich in eine bräunliche Masse, die bei 234° schmilzt und in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist. Beim Kochen mit Wasser scheint die Substanz langsam dieselbe Zersetzung zu erleiden. Rascher wirkt absoluter Alkohol in der gleichen Weise. Verreibt man den gelben Körper damit in der Kälte, so wird er rasch heller und schliesslich nahezu weiss; im alkoholischen Filtrat kann mit Cadmiumchlorid leicht Pyridin nachgewiesen oder durch vorsichtiges Eindunsten der Lösung in Substanz isolirt werden. Beim Kochen mit absolutem Alkohol tritt die Umwandlung fast augenblicklich ein.

Auch wenn der Körper längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure liegt, verliert er allmählich Pyridin und Wasser.

Zur Analyse wurde die Substanz in folgender Weise vorbereitet: Ein Gramm Hydrobromid wurde mit kalter, reiner Sodalösung verrieben, das gelbe Product abfiltrirt, zunächst mit verdünnter Soda, dann gründlich mit Wasser gewaschen und schliesslich auf porösem Thon 2 Stunden im Vacuum über Aetzkali getrocknet.

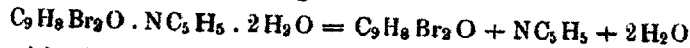
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}Br_2NO \cdot 2H_2O$.

Procente: Br 39.33.

Gef. » » 39.11.

Das Ergebniss dieser Analyse wurde bestätigt durch eine Bestimmung des Verlustes, den die Verbindung beim Trocknen erleidet.

0.3304 g Substanz verloren im Vacuum über Schwefelsäure im Laufe einer Woche 0.0874 g. Auf dem Wasserbade wurden weitere 0.0062 g abgegeben, in Summa 0.0936 g = 28.33 pCt. Der Gewichtsverlust, welcher der Gleichung



entspricht, beträgt in Uebereinstimmung damit 28.25 pCt.

Dass ferner der bei 234° schmelzende Rückstand die empirische Zusammensetzung $C_9H_8Br_2O$ besitzt, erwies eine Brombestimmung.

Analyse: Ber. für $C_9H_8Br_2O$.

Procente: Br 54.80.

Gef. » » 54.50.

Nach seiner empirischen Zusammensetzung und seinem Schmelzpunkt stimmt dieses Zersetzungsproduct des gelben Körpers überein mit der Verbindung, welche beim Erwärmen des Piperidinderivates auf dem Wasserbade entsteht. (Vgl. die vorhergehende Mittheilung.) Die Eigenschaften des hier besprochenen Zersetzungsproductes schliessen es jedoch mit ziemlicher Sicherheit aus, dass beide Körper identisch sind. Namentlich ist der Körper in allen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, während sich jene Verbindung aus Benzol mit Leichtigkeit umkrystallisiren lässt.

Dagegen bildet sich das gleiche Zersetzungsproduct wie aus dem Piperidinderivat, wenn man das Hydrobromid des Pyridinderivates mit Natronlauge kocht. Der zunächst entstehende gelbe Körper löst sich zum grössten Theil bis auf einen geringen braunen Rückstand auf. Aus dem Filtrat fällt Kohlensäure die erwähnte Substanz aus, die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Benzol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird. Schmp. 232° . Der directe Vergleich mit einem Präparat, das aus dem Piperidinderivat dargestellt wurde, ergab die völlige Uebereinstimmung beider Producte. Die Zusammensetzung wurde ausserdem durch eine Brombestimmung controllirt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{16}Br_4O_2$.

Procente: Br 54.80.

Gef. » » 55.35.

Die oben geschilderte Umwandlung des Hydrobromids in den gelben Körper kann dazu dienen, um geringe Spuren des Dibrompseudocumenolbroms nachzuweisen. Will man ein Product auf die Anwesenheit dieser Substanz prüfen, so kocht man sie mit Benzol aus, filtrirt und versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen Pyridin. Ein weisser Niederschlag, der beim Verreiben mit Natronlauge intensiv

gelb, beim Erhitzen wieder farblos wird, zeigt das Vorhandensein des Tribromderivats an. Die Probe ist recht empfindlich.

Erhitzt man den frisch bereiteten gelben Körper mit Bromwasserstoffsäure, so wird das ursprüngliche Hydrobromid zurückgebildet.

Oxydibrompseudocumenol, $C_8Br_2 \cdot OH(CH_3)_2CH_2OH$.

Kocht man das Hydrobromid des Pyridinderivates längere Zeit mit Wasser, so beginnt sich die anfangs klare Lösung bald zu trüben und rasch scheiden sich weisse Nadeln aus der Flüssigkeit aus, deren Menge mit der Dauer des Erhitzens zunimmt. Filtrirt man nach einer halben Stunde den Niederschlag nach dem Erkalten ab und kocht ihn nochmals ebenso lange mit frischem Wasser, so ist die Zersetzung ziemlich vollständig. Beispielsweise wurden aus 5 g Hydrobromid, die zwei Mal mit je 20 ccm Wasser gekocht waren, 2.4 g umkrystallisirter, völlig reiner Oxykörper gewonnen, d. h. 75 pCt. der Theorie.

Im wässrigen Filtrat kann mit Cadmiumchlorid Pyridin, mit Silbernitrat Bromwasserstoffsäure nachgewiesen werden. Einmaliges Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystalle aus heissem Benzol genügt meist, um sie auf den richtigen Schmelzpunkt 166° zu bringen.

Bequemer und rascher gewinnt man den gleichen Körper direct aus dem Dibrompseudocumenolbrom, indem ein Bromatom gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. Anfänglich hatten die dahin zielenden Bemühungen keinen Erfolg, denn bei allen Versuchen, das Tribromderivat durch wechselnde Behandlung mit Wasser oder Alkali in den Oxykörper überzuführen, blieb es entweder unangegriffen oder verschmierte gänzlich. Besser sind die Resultate, wenn man den Bromkörper mit mässig concentrirter Essigsäure kocht. Hierbei bildet sich der Oxykörper, gleichzeitig jedoch auch andere Producte, so dass die Ausbeute, zumal in Folge der schwierigen Trennung, nur mässig ist. Ausserst glatt vollzieht sich dagegen die gewünschte Umsetzung, wenn man Wasser auf eine heisse Lösung des Tribromderivates in Aceton einwirken lässt. Folgender Versuch diene als Beispiel:

2 g Dibrompseudocumenolbrom wurden in 12 ccm Aceton gelöst, und die Lösung in einem Erlenmeyer-Kolben mit langem Steigrohr zu lebhaftem Sieden erhitzt. Hierzu liess man 10 ccm Wasser langsam hinzutropfen. Die ursprünglich gelbe Lösung wurde farblos, und gleichzeitig schied sich ein weisser Niederschlag aus. Nach dem Zusatz des Wassers wurde das Kochen noch 5 Minuten fortgesetzt. Das nach dem Erkalten abfiltrirte Reactionsproduct war ohne Rückstand in Natronlauge löslich und schmolz ohne weitere Reinigung bei $160-164^\circ$, war also nahezu völlig rein. Seine Menge betrug 1.55 g = 95 pCt. der Theorie. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus

Benzol lag der Schmelzpunkt scharf bei 166°. In dem Filtrat befand sich nur Bromwasserstoffsäure.

Der Körper krystallisirt aus Benzol in glänzenden, weissen Nadeln, die oft über ein Centimeter lang sind und auf dem Wasserbade porzellanartig werden. In kochendem Wasser ist die Substanz ein wenig löslich, leichter, wenn das Wasser Soda, Ammoniak oder organische Basen, besonders Pyridin enthält. In Natronlauge löst sich die Verbindung leicht auf und wird auch nach längerem Kochen durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Sie ist mässig löslich in siedendem Aceton, Eisessig und Benzol, schwieriger in Alkohol, Aether und Ligroin, schwer in Chloroform und Essigester.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}Br_2O$.

Procente: C 34.84, H 3.23, Br 51.61.

Gef. » » 35.36, » 3.38, » 51.52, 51.97.

Phenylcyanat wirkt auf den Oxykörper nur schwierig ein. Erhitzt man beide Substanzen — 1 Mol. Oxykörper und 1 Mol. Phenylcyanat — mit Benzol im Rohr 2 Stunden auf 100°, so findet keine Reaction statt. Eine solche tritt dagegen ein, wenn man das Gemisch 5 Stunden auf 100° oder 2 Stunden auf 130° erhitzt. Das Reactionsproduct ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Ligroin gereinigt werden kann. Schmp. 135°.

Der Analyse zufolge ist der Körper durch Addition von einem Molekül Phenylcyanat an ein Molekül des Oxykörpers entstanden; es kommt ihm mithin die Formel $C_9H_9Br_2O \cdot O \cdot CONHC_6H_5$ zu.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}Br_2NO_2$.

Procenté: N 3.26.

Gef. » » 3.64.

Auch bei grösserem Ueberschuss von Phenylcyanat — 2 Moleküle und mehr — und längerem Erhitzen gelingt es nicht, ein zweites Molekül Phenylcyanat anzulagern. Geht man höher mit der Temperatur — auf 140° — so tritt völlige Zersetzung ein, und man erhält nur pechähnliche Massen.

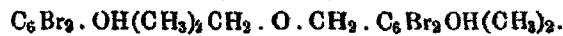
Als bei einem Versuche 1 g des Oxykörpers mit 3.5 g Phenylcyanat, also einem sehr grossen Ueberschuss, und 10 ccm Benzol 5 Stunden auf 130° erhitzt worden war, bestand das Hauptproduct der Reaction aus einem Körper, der sich durch seinen Schmelzpunkt 235° und seine sonstigen Eigenschaften unzweifelhaft als Diphenylharnstoff zu erkennen gab. Daneben konnte nur wenig von dem bei 135° schmelzenden Urethan isolirt werden. Offenbar war unter diesen Bedingungen aus dem Oxykörper Wasser abgespalten worden, das einen Theil des Phenylcyanats in Diphenylharnstoff verwandelt hatte.

Versuche, das Oxydibrompseudocumenol mit Jodwasserstoffsäure zu reduciren, haben noch kein greifbares Resultat gegeben.

Oxydirende Mittel wirken leicht auf den Oxykörper ein. Chromsäureanhydrid in Eisessig liefert ein amorphes Product, das bei 140 bis 150° schmilzt; trotz vieler Bemühungen gelang es nicht, den Körper krystallisirt zu erhalten.

Fügt man zu einer alkalischen Lösung des Oxykörpers Ferricyankalium, so scheidet sich sofort ein gelblicher Niederschlag aus. Ein Molekül des Oxykörpers vermag ungefähr 4 Moleküle Ferricyankalium zu reduciren. Das Reactionsproduct ist fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, nur von siedendem Benzol wird es theilweise aufgenommen. Man erhält aus diesem Mittel ein Pulver, das keine krystallinische Structur erkennen lässt und bei 200—205° schmilzt. Der Bromgehalt der Substanz wurde zu 55.14 pCt. ermittelt; ein Körper von der Formel $(C_9H_6Br_2O)_x$, der aus dem Oxykörper durch Austritt von einem Molekül Wasser und einem Molekül Wasserstoff entstanden sein würde, verlangt 55.17 pCt. Brom. Die nähere Untersuchung dieses Productes steht noch aus.

Aether des Oxydibrompseudocumenols,



Wenn man eine heisse Lösung von Dibrompseudocumenol in Eisessig mit Wasser versetzt und kocht, so tritt, wie bereits erwähnt, eine complicirte Reaction ein, bei der im Wesentlichen drei Körper gebildet werden: das eben beschriebene Oxydibrompseudocumenol, ein Aether und ein Acetat desselben. Das Mengenverhältniss, in dem diese drei Substanzen auftreten, hängt von der Concentration der Essigsäure und der Dauer des Erhitzens ab. Am leichtesten zu isoliren ist der Aether des Oxykörpers, da er in Eisessig bedeutend schwerer löslich ist als die beiden anderen Verbindungen. Aus der grossen Anzahl der einzelnen Versuche möge folgende Darstellungsweise Erwähnung finden, welche die besten Ausbeuten an Aether liefert.

8 g Tribromderivat wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und zu der heftig kochenden Flüssigkeit allmählich 10 ccm Wasser gefügt. Nach wenigen Minuten schied sich ein voluminöser weisser Niederschlag aus, der heiss abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde mit einigen Tropfen Wasser versetzt, abermals gekocht, und der entstandene Niederschlag abfiltrirt. Dieser Process wurde dreimal wiederholt, bis auf erneuten Wasserzusatz beim Kochen kein Niederschlag mehr entstand. Aus dem letzten Filtrat schied sich nach dem Abkühlen auf Zusatz von viel Wasser das Acetat des Oxydibrompseudocumenols nebst geringen Mengen des letzteren Körpers aus. Durch Kochen mit frischem Eisessig unter Zutropfen von Wasser konnte dieser

Niederschlag grösstentheils auch in den Aether des Oxydibrompseudocumenols übergeführt werden.

Die verschiedenen Niederschläge des Aethers wurden vereinigt und darauf noch zweimal mit 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser gekocht, um Spuren beigemengten Acetates zu entfernen. Den Rückstand trocknete man zunächst auf Thon im Vacuum, schliesslich bei 130—140° im Trockenschrank. So bekam man ein rein weisses Product vom richtigen Schmelzpunkt 252°, welches den reinen Aether darstellte. Die Ausbeute betrug 5 g = 78 pCt. der Theorie. Trocknet man das feuchte Product direct auf dem Wasserbade, so färbt es sich röthlichbraun.

Der hochschmelzende Körper ist schwer löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, doch kann man ihn aus viel siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol umkrystallisiren. Er scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in feinen, seideglänzenden Nadeln aus, die constant bei 252° schmelzen.

Die Analyse ergab, dass die Verbindung aus zwei Molekülen des Oxykörpers durch Austritt von einem Molekül Wasser entstanden ist.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}Br_4O_2$.

Procente: C 35.88, H 2.99, Br 53.15.

Gef. » » 36.18, » 3.15, » 53.44.

Der Aether ist leicht löslich in Aetzalkalien und wird durch Säuren, auch durch Kohlensäure, unverändert wieder ausgefällt, besitzt also Phenolcharakter. Die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen er giebt sich ausserdem aus der Bildung eines Diacetates. Um dieses Derivat zu gewinnen, kocht man den Aether mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid. Nach etwa zwei Stunden hat sich Alles aufgelöst; man erhitzt noch eine Stunde, lässt dann erkalten und giesst das Reactionsproduct in Wasser. Im Laufe einiger Stunden scheiden sich beträchtliche Mengen einer weissen, krystallinischen Substanz aus, die auf Thon getrocknet und dann aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin vielfach umkrystallisirt wird. Bei 216° wird der Schmelzpunkt des Diacetates constant.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{22}Br_4O_6$.

Procente: Br 46.65.

Gef. » » 46.59.

Die Entstehung des Aethers aus dem Dibrompseudocumenolbrom durch Kochen mit Eisessig und Wasser ist so zu deuten, dass zunächst das Wasser das Tribromderivat in das Oxydibrompseudocumenol überführt, und dieses dann unter dem wasserentziehenden Einfluss der überschüssigen Essigsäure unter Wasserverlust den Aether bildet. In der That geht der Oxykörper beim Kochen mit Eisessig in seinen Aether über. Als beispielsweise 1 g Oxydibrompseudocumenol mit 10 g Eisessig 10 Minuten zum Sieden erhitzt wurde, schieden sich

beim Erkalten rasch weisse Nadeln in reichlicher Menge aus, welche als der Aether vom Schmp. 252° erkannt wurden. Aus dem Filtrat dieser Ausscheidung fällt Wasser einen Niederschlag, der überwiegend aus der Acetylverbindung des Oxykörpers bestand.

Noch leichter wird das Oxydibrompseudocumenol in seinen Aether verwandelt, wenn man es einige Zeit in benzolischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Acetylchlorid digerirt. Als Nebenproduct bildet sich hierbei eine ölige Substanz, deren Menge überwiegt, wenn man einen grösseren Ueberschuss von Acetylchlorid anwendet.

Acetylverbindung des Oxydibrompseudocumenols.

Wie schon mehrfach erwähnt, tritt die Acetylverbindung des Oxykörpers regelmässig als Nebenproduct auf, wenn man Dibrompseudocumenolbrom oder Oxydibrompseudocumenol mit Eisessig und Wasser kocht. Die Substanz befindet sich in dem Niederschlag, den man erhält, wenn man nach Abscheidung des Aethers (252°) das letzte Filtrat mit Wasser fällt. Trocknet man dieses Product auf Thon und verreibt es in der Kälte mit Ligroin, so hinterbleibt ein Rückstand, der grösstentheils aus Oxykörper besteht. Aus dem Filtrat krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten das Acetat aus, welches durch häufig wiederholte Krystallisation aus heissem Ligroin auf den constanten Schmelzpunkt 113° gebracht werden kann.

In besserer Ausbeute wird der Körper durch Behandeln des Oxydibrompseudocumenols mit Essigsäureanhydrid gewonnen. Kocht man den Oxykörper mit überschüssigem Essigsäureanhydrid kurz auf und kühlt die Lösung sofort wieder ab, so krystallisirt die ursprüngliche Verbindung unverändert wieder aus. Erhitzt man aber 5—10 Minuten, so bleibt die Lösung beim Erkalten klar, und nach dem Eingiessen in Wasser scheiden sich allmählich Krystalle aus, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Ligroin gegen 113° schmelzen, und in jeder Beziehung identisch sind mit den oben erwähnten Krystallen. Längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ist zu vermeiden, da sonst das Reactionsproduct hartnäckig harzig bleibt und man nur wenig Acetat gewinnt. Bei einzelnen Präparaten der Acetylverbindung konnte der Schmelzpunkt nicht über 110° — 111° erhöht werden, wohl in Folge einer schwer zu beseitigenden Verunreinigung.

Identisch mit diesem Derivat ist auffallenderweise eine Verbindung, die entsteht, wenn Dibrompseudocumenolbrom in Eisessiglösung mit essigsauren Salzen, z. B. Natriumacetat oder Zinkacetat, gekocht wird. Diese Bildungsweise wird weiter unten beschrieben werden.

Sehr glatt verläuft, wie Hr. Marwedel fand, die Umsetzung mit Natriumacetat. Setzt man zu einer Auflösung des Tribromderivats in heissem Eisessig das halbe Gewicht gleichfalls in Eisessig gelösten wasserfreien Natriumacetats, so wird die goldgelbe Lö-

sung sofort entfärbt. Man kocht eine Minute, lässt erkalten und fügt nun vorsichtig einen Ueberschuss von Wasser hinzu. Hierbei scheidet sich ein dichter Brei verfilzter weisser Nadelchen aus, die nach dem Trocknen auf dem Wasserbade meist annähernd den richtigen Schmelzpunkt besitzen und so gut wie rein sind. Die Ausbeute beträgt etwa 90 pCt. der Theorie. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig, besser aus heissem Ligroin, kann der Körper leicht in schönen Krystallen erhalten werden.

Die Substanz ist nach jeder der vorstehend angeführten Methoden mehrfach dargestellt, und die einzelnen Präparate sind genau mit einander verglichen worden, da Schwankungen im Schmelzpunkt und Abweichungen in der Art des Krystallisirens für eine Verschiedenheit der einzelnen Präparate zu sprechen schienen. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass diese Erscheinungen auch bei Producten auftreten, die nach derselben Methode dargestellt waren. Im Allgemeinen liegt der Schmelzpunkt der Substanz bei etwa 113° , ist jedoch nie ganz scharf. Am häufigsten findet man ihn bei $112-114^{\circ}$, doch wurden auch etwas höher oder tiefer liegende Schmelzpunkte beobachtet, so $111-112^{\circ}$, $113-115^{\circ}$, $114-115.5^{\circ}$. Proben verschiedener Darstellungen mit einander vermischt zeigten dieselben Schmelzpunkte, was für die Identität der einzelnen Präparate spricht.

Aus heissem Ligroin scheidet sich der Körper meist in dünnen, seidenglänzenden Nadeln aus, die in charakteristischer Weise zu gekrümmten Büscheln verwachsen sind. Oft treten daneben kleine, derbe, glänzende Prismen auf, deren Menge bei wiederholten Krystallisationen auf Kosten der Nadeln zunimmt. Unter Umständen erhält man Krystallisationen, die nur aus Prismen bestehen, während andere Präparate regelmässig in beiden Formen krystallisirten. Mitunter kann man Präparate, die in Nadeln krystallisiren, und ebenso solche, die in Prismen krystallisiren, mehrfach umkrystallisiren, ohne dass die Einheitlichkeit der Krystalle gestört wird, bis plötzlich bei erneuter Krystallisation ein theilweiser oder gänzlicher Umschlag der Krystallform eintritt. Alle diese Erscheinungen sind, wie bemerkt, unabhängig von der Art der Darstellung der Präparate. Ob es sich hier nur um zwei Krystallformen der gleichen chemischen Substanz handelt, oder ob die beiden Formen verschiedenen chemischen Modificationen entsprechen, die leicht in einander übergehen, bleibt vorläufig unentschieden. Letztere Annahme würde geeignet sein, die Thatsache zu erklären, dass bei der Acetylirung des Oxydibrompseudocumenols und bei der Einwirkung von Natriumacetat auf Dibrompseudocumenolbrom dieselbe Substanz entsteht.

Die gleiche Zusammensetzung der auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate wurde durch eine grössere Anzahl von Ana-

lysen bewiesen, die theils von Hrn. Avery, theils von Hrn. Marwedel ausgeführt worden sind. Zur Analyse kamen Präparate, die aus dem Tribromderivat und Natriumacetat oder Zinkacetat, sowie solche, die durch Acetylierung des Oxydibrompseudocumenols gewonnen waren.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}Br_2O_3$.

Procente: C 37.50, H 3.41,

Gef. » » 37.05, 37.63, 38.14, » 3.04, 3.96, 3.77.

Br 45.46,

» 45.76, 45.71, 45.53.

Das Acetat ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, leicht löslich. Das beste Krystallisationsmittel ist Ligroin. Durch kochenden Eisessig wird die Verbindung nicht verändert; tropft man aber zu der Lösung allmählich Wasser, so bildet sich das bei 252° schmelzende ätherartige Product. Durch Kochen mit wässrigem Aceton wird das Acetat quantitativ in das Oxydibrompseudocumenol vom Schmp. 166° übergeführt. Im Filtrat von dem Reactionsproduct lässt sich nur Essigsäure nachweisen. Es findet also in diesem Falle eine glatte Verseifung statt.

Bringt man das Acetat kurze Zeit mit verdünnter kalter Natronlauge in Berührung, so werden die glänzenden Krystalle porzellanartig, erleiden jedoch keine wesentliche Veränderung. Verreibt oder schüttelt man dagegen den Körper längere Zeit, etwa eine Stunde, mit stark verdünnter Natronlauge, so löst sich allmählich der grösste Theil auf, während ein bräunlich gefärbter, hoch schmelzender Rückstand bleibt. Auf Säurezusatz oder durch Einleiten von Kohlensäure scheidet sich aus dem Filtrat eine Substanz in weissen Flocken aus, die gleichfalls einen hohen Schmelzpunkt besitzt. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Benzol, am besten unter Zusatz von Thierkohle, gewinnt man den Körper leicht in glänzenden, durchsichtigen Nadeln, die constant bei 232° schmelzen und sich von 240° an zersetzen. Dieser Schmelzpunkt, die Krystallform und die Löslichkeitsverhältnisse zeigen, dass der Körper identisch ist mit dem Zersetzungsproduct des Piperidinderivates beim Erwärmen (vgl. die vorhergehende Abhandlung).

Eine vollständige Analyse der Substanz bestätigte die Identität beider Verbindungen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}Br_4O_2$.

Procente: C 36.98, H 2.74, Br 54.80.

Gef. » » 37.09, » 2.81, » 54.71.

Der Versuch wurde mehrfach mit Präparaten angestellt, die aus Tribromderivat und Natriumacetat sowie solchen, die durch Acetylierung des Oxydibrompseudocumenols gewonnen waren, und verlief stets in derselben Weise. Die Ausbeute an reinem Product ist nur mässig.

Reduction des Dibrompseudo-cumenolbroms.

Die Reduction des Tribromderivates verläuft nur unter ganz bestimmten Bedingungen glatt. Jodwasserstoffsäure wirkt bei Wassertemperatur nicht auf den Körper ein. Kocht man ihn einige Stunden damit, so verharzt er vollständig. Eine Auflösung von Zinnchlorür in salzsäurehaltigem Eisessig verwandelt das Tribromderivat in der Kälte wie in der Hitze in eine Substanz, die in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum löslich ist. Von Eisessig wird sie zwar aufgenommen, doch gelang es nicht, sie in deutlich krystallinischem Zustand zu gewinnen. Der Schmelzpunkt des Productes lag zwischen 190° und 210°. Der Körper wurde nicht näher untersucht.

Etwas günstiger sind die Resultate bei der Einwirkung von Zink und Eisessig. Fügt man zu einer Auflösung des Dibrompseudo-cumenolbroms in heissem Eisessig einige Zinkstückchen und kocht unter Rückfluss, so hellt sich allmählich die anfangs roth gefärbte Flüssigkeit auf und ist nach Verlauf von etwa einer Stunde nur noch schwach röthlich gefärbt. Vollkommene Entfärbung tritt auch bei längerem Kochen nicht ein. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung ein dicker weisser Krystallbrei (A.) aus; durch vorsichtigen Wasserzusatz wird aus dem Filtrat ein zweiter Niederschlag in feinen Nadeln gefällt. (B.)

Die erste Ausscheidung (A.) wird zunächst mit Wasser behandelt. Ein grosser Theil, der aus essigsäurem Zink besteht, geht in Lösung. Der Rückstand löst sich bis auf eine geringe Menge in heissem Eisessig und wird durch Wasser in weissen Nadeln wieder ausgefällt. Durch kurzes Verreiben dieses Niederschlages mit verdünnter Natronlauge werden Spuren alkalilöslicher Substanz beseitigt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin erhält man dann den Körper in reinem Zustande. Er erweist sich als die oben beschriebene Acetylverbindung vom Schmp. 113—115°.

Der geringe Rückstand, der beim Behandeln mit heissem Eisessig ungelöst bleibt, lässt sich aus viel siedendem Benzol umkrystallisiren. Die Verbindung krystallisirt in kleinen, glänzenden Prismen, die bei 270—272° schmelzen und in Alkali leicht löslich sind. Nach einer Analyse, die Hr. Marwedel ausführte, enthält der Körper 57.06 pCt. Brom. Da die Substanz nur in äusserst geringer Menge entsteht, musste auf ihre nähere Untersuchung verzichtet werden.

Der zweite Niederschlag (B.) ist in Alkalien grösstentheils löslich. Man fällt die Verbindung aus dem alkalischen Filtrat durch Säure wieder aus und krystallisirt sie mehrfach aus Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen Wasser um. Auf diese Weise erhält man glänzende Nadeln, die constant bei 149° schmelzen und sich in Alkalien glatt ohne Veränderung lösen. Schmelzpunkt und Eigenschaften weisen

darauf hin, dass der Körper das Dibrompseudocumenol, $C_9H_7Br_2(OH)$, ist. Hr. Marwedel bestätigte dies durch eine Brombestimmung:

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}Br_2O$.

Procente: Br 54.42.

Gef. » » 54.85.

Um jeden Zweifel an der Identität auszuschliessen, wurde der Benzoesäureester der Substanz nach der Schotten-Baumannschen Methode dargestellt und gleichzeitig Dibrompseudocumenol, das durch Bromirung von Pseudocumenol erhalten war, in reinen Benzoesäureester übergeführt. Beide Präparate stimmten in ihren Eigenschaften völlig überein. Dieser bisher noch nicht bekannte Ester krystallisirt aus heissem Ligroin in concentrisch verwachsenen, perlmutterglänzenden Blättchen, die bei $120-120.5^\circ$ schmelzen.

Analyse (von Hrn. Marwedel): Ber. für $C_{16}H_{14}Br_2O_2$.

Procente: Br 40.20.

Gef. » » 40.48.

Die Ausbeute an Dibrompseudocumenol nach dem geschilderten Reductionsverfahren ist nicht befriedigend, da sich als Hauptproduct das Acetat vom Schmp. $113-115^\circ$ bildet.

Bei weitem glatter verläuft die Reaction auf folgendem Wege: Zu einer verdünnten ätherischen Lösung des Dibrompseudocumenolbroms werden einige Stückchen Zink und einige Cubikcentimeter starker Bromwasserstoffsäure gesetzt. Man lässt das Gemisch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die ursprüngliche Gelbfärbung der Lösung vollständig verschwunden ist, lässt dann den Aether auf einem grossen Uhrglas verdunsten und wäscht den Rückstand mit Wasser, um Zinksalze zu entfernen. Aus heissem Eisessig erhält man rasch das reine Reductionsproduct in weissen Nadeln vom Schmp. 149° , die alle Eigenschaften des Dibrompseudocumenols besitzen. Die Ausbeute beträgt nach dieser Methode 77 pCt. der Theorie.

Ein höher schmelzendes Nebenproduct, das in sehr geringer Menge entsteht, wurde nicht näher untersucht.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

567. J. Traube: Molekularvolumetrische Methode der Molekulargewichts- und Constitutionsbestimmung. II.

[XI. Abhandlung ¹⁾.]

(Eingegangen am 13. November.)

Im letzten Hefte dieser Berichte wurde gezeigt, dass die neue Methode der Molekulargewichtsbestimmung in sehr einfacher Weise auf wässrige Lösungen irgend welcher Stoffe anwendbar ist. Es wäre nunmehr der Nachweis zu führen, dass die Methode auch ganz allgemein eine Molekulargewichtsbestimmung sowohl aus dem specifischen Gewichte der homogenen Substanz als auch ihrer Lösung in einem beliebigen Lösungsmittel zulässt.

In vorliegender Mittheilung sollen nur die Kohlenwasserstoffe behandelt werden.

Das Molekularvolumen ist hier

$$V_m = \frac{m}{s} \quad (1)$$

wo m das Molekulargewicht, und s das specifische Gewicht ist.

Es ist ferner bei im Mittel 15°

$$V_m = \Sigma nC + 25.9 - (pR + q\equiv + r\equiv) \quad (2)$$

ΣnC ist die Summe aus den Producten der Atomconstanten multiplicirt mit der Anzahl der Atome, 25.9 ist die mol. Dilatationsconstante, p , q und r bezeichnen die Anzahl Ringe, Aethylen- und Acetylenbindungen im Molekül. Jeder dieser 3 Grössen entspricht ein bestimmtes Dekrement.

Es ist:

das Atomvolumen des Kohlenstoffs	=	9.9	ccm
» » » Wasserstoffs	=	3.1	»
das Dekrement für den Hexamethylenring . . .	=	8.1	»
» » » Benzolring = 8.1 + 5.1 =	=	13.2	»
» » » die Aethylenbindung . . .	=	1.7	»
» » » Acetylenbindung ²⁾ . . .	=	(2 × 1.7)	

Die folgende Tabelle enthält für die verschiedenartigsten Kohlenwasserstoffe, für welche spec. Gewichtsbestimmungen bei etwa Zimmertemperatur vorlagen, unter m das Molekulargewicht, unter s das spec. Gewicht bei der Temperatur t , unter V_m beob. das nach Gleichung 1 berechnete, unter V_m ber. das nach Gl. 2 berechnete Molekularvolumen, d bezeichnet die Differenz. Die Werthe s sind nahezu sämmtlich aus Beilstein's Handbuch und Landolt-Börnstein's Tabellen entlehnt.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2524; 27, 3173 und 3179; 28, 410, 2722 und 2728 und Zeitschr. Anorg. Chem. 3, 1, 1892; 8, 12, 77, 323 und 338, 1895.

²⁾ Dieser Werth bedarf sicherlich einer wenn auch geringen Correctur.

	m	s	t	V _m beob.	V _m ber.	d
<i>n</i> -Pentan, C ₅ H ₁₂	72.08	0.6337	15	113.7	112.6	+ 1.1
sec. Pentan, C ₅ H ₁₂	72.08	0.6282	13.7	114.7	112.6	+ 2.1
Hexan, C ₆ H ₁₄	86.10	0.6630	17	129.9	128.7	+ 1.2
Diisopropyl, C ₆ H ₁₄	86.10	0.6680	17.5	128.9	128.7	+ 0.2
<i>n</i> -Heptan, C ₇ H ₁₆	100.11	0.6886	14.9	145.4	144.8	+ 0.6
sec. Heptan, C ₇ H ₁₆	100.11	0.6819	18.5	146.8	144.8	+ 2.0
Okтан, C ₈ H ₁₈	114.13	0.7074	15.1	161.3	160.9	+ 0.4
Dekan, C ₁₀ H ₂₂	142.16	0.7378	14.9	195.3	193.1	+ 2.2
Totradekan, C ₁₄ H ₃₀	198.2	0.7645	20	259.2	257.5	+ 1.7
<i>n</i> -Pentadekan, C ₁₅ H ₃₂	212.22	0.7724	15	274.7	273.6	+ 1.1
<i>n</i> -Hexadekan, C ₁₆ H ₃₄	226.24	0.7754	18	291.7	289.7	+ 2.0
Amylen, C ₈ H ₁₈	70.07	0.6664	16.4	105.1	104.7	+ 0.4
Hexylen, C ₆ H ₁₂	84.09	0.6886	15.2	122.1	120.8	+ 1.3
<i>n</i> -Heptylen, C ₇ H ₁₄	98.10	0.7026	19.5	139.6	136.9	+ 2.7
Oktylen, C ₈ H ₁₆	112.12	0.7256	16	154.5	153.0	+ 1.5
<i>n</i> -Tetradekylen, C ₁₄ H ₂₈	196.20	0.7745	15	253.0	249.6	+ 3.4
Ceten, C ₁₆ H ₃₂	224.24	0.7893	15.2	284.0	281.8	+ 2.2
Heptadekylen, C ₁₇ H ₃₄	238.25	0.7977	10	298.7	297.9	+ 0.8
<i>n</i> -Oktadekylen, C ₁₈ H ₃₆	252.26	0.7910	18	318.9	314.0	+ 4.9
<i>n</i> -Dimethyläthylen, C ₅ H ₈	68.06	0.6940	20	98.1	96.8	+ 1.3
Valerylen, C ₅ H ₈	68.06	0.6874	15	99.0	96.8	+ 2.2
Diallyl, C ₆ H ₁₀	82.07	0.6983	11.9	117.5	112.9	+ 4.6
Methylpropylacetylen, C ₆ H ₁₀	82.07	0.7377	13	111.1	112.9	- 1.8
Oenanthin, C ₇ H ₁₂	96.08	0.7458	20	128.8	129.0	- 0.2
Okтин, C ₉ H ₁₄	110.10	0.7595	14	144.9	145.1	- 0.2
Conylen, C ₈ H ₁₄	110.10	0.7608	15	144.7	145.1	- 0.4
Diisocrotyl, C ₈ H ₁₄	110.10	0.7726	18	142.5	145.1	- 2.6
1-Propyl-3,6-Heptadien, C ₁₀ H ₁₈	138.13	0.7721	15	178.9	177.3	+ 1.6
Dodekyliden, C ₁₂ H ₂₂	166.15	0.7917	15	209.8	209.5	+ 0.3
Tetradekyliden, C ₁₄ H ₂₆	194.18	0.8000	15.2	242.7	241.7	+ 1.0
Cetylen, C ₁₆ H ₃₀	222.21	0.8039	20	276.4	273.9	+ 2.5
Eikosylen, C ₂₀ H ₃₈	278.27	0.8181	24	340.1	338.3	+ 1.8
Dodekon, C ₁₂ H ₂₀	164.14	0.8385	20	195.7	201.6	- 5.9
Dipropargyl, C ₆ H ₆	78.04	0.8191	0	95.2	97.1	- 1.9
Hexahydrobenzol, C ₆ H ₁₂	84.08	0.7237	20	115.3	114.4	+ 1.3
Hexanaphten, C ₇ H ₁₄	98.10	0.7624	17.5	128.6	130.5	- 1.9
Oktonaphten, C ₈ H ₁₆	112.11	0.7580	17.0	147.9	146.6	+ 1.3
Isooktonaphten, C ₈ H ₁₆	112.11	0.7637	17.5	146.8	146.6	+ 0.2
Nonaphten, C ₉ H ₁₈	126.13	0.7667	20	164.5	162.7	+ 1.8
Hexahydrocymol, C ₁₀ H ₂₀	140.14	0.8116	17	172.7	178.8	- 6.1
Terpilenhydrür, C ₁₀ H ₂₀	140.14	0.8060	17.5	173.8	178.8	- 5.0
Dekanaphten, C ₁₀ H ₂₀	140.14	0.783	15	178.9	178.8	+ 0.1
Menthonaphten, C ₁₀ H ₂₀	140.14	0.796	15	176.1	178.8	- 2.7
Hendekanaphten, C ₁₁ H ₂₂	154.16	0.8002	20	192.6	194.9	- 2.3
Dodekanaphten, C ₁₂ H ₂₄	168.17	0.8055	14	208.7	211.0	- 2.3
Tetradekanaphten, C ₁₄ H ₂₈	196.20	0.8190	17	239.5	243.2	- 3.7

	m	s	t	V _m beob.	V _m ber.	d
Pentadekanaphten, C ₁₅ H ₂₀	210.21	0.8294	17	253.4	259.3	-5.9
Tetrahydrotoluol, C ₇ H ₁₂	96.08	0.7970	18	120.5	122.6	-2.1
Heptanaphtylen, C ₇ H ₁₂	96.08	0.7910	20	121.4	122.6	-1.2
Tetrahydroxylol, C ₈ H ₁₄	100.10	0.8158	20	135.0	139.7	-4.7
Dihydro- <i>m</i> -xylol, C ₈ H ₁₂	108.09	0.8275	20	130.6	130.8	-0.2
Benzol, C ₆ H ₆	78.04	0.8834	16	88.3	90.7	-2.4
Toluol, C ₇ H ₈	92.06	0.8707	14.7	105.7	106.8	-1.1
Aethylbenzol, C ₈ H ₁₀	106.07	0.8746	14.5	121.3	122.9	-1.6
<i>o</i> -Xylol, C ₈ H ₁₀	106.07	0.8852	14.1	119.8	122.9	-3.1
<i>m</i> -Xylol, C ₈ H ₁₀	106.07	0.8688	15.7	122.1	122.9	-0.8
<i>p</i> -Xylol, C ₈ H ₁₀	106.07	0.8659	14.7	122.5	122.9	-0.4
Propylbenzol, C ₉ H ₁₂	120.09	0.8658	15.7	138.7	139.0	-0.3
Isopropylbenzol, C ₉ H ₁₂	120.09	0.8663	15.1	138.6	139.0	-0.4
Mesitylen, C ₉ H ₁₂	120.09	0.8649	14.6	138.8	139.0	-0.2
Pseudocumol, C ₉ H ₁₂	120.09	0.8530	20	140.7	139.0	+1.7
Isobutylbenzol, C ₁₀ H ₁₄	134.10	0.8716	14.5	153.7	155.1	-1.4
Cymol, C ₁₀ H ₁₄	134.10	0.8619	13.7	155.6	155.1	+0.5
Dimethyläthylphenylmethan, C ₁₁ H ₁₆	148.12	0.8736	15	169.5	171.2	-1.7
<i>i</i> -ohexylbenzol, C ₁₂ H ₁₈	162.13	0.8568	16	189.2	187.3	+1.9
Pentaäthylbenzol, C ₁₆ H ₂₆	218.18	0.8985	19	242.8	245.7	-2.9
Allylbenzol, C ₉ H ₁₀	118.07	0.918	15	128.5	131.1	-2.6
Dibenzyl, C ₁₄ H ₁₄	182.10	0.995	10.5	182.9	181.5	+1.4
<i>p</i> -Aethylbenzylbenzol, C ₁₅ H ₁₆	196.11	0.985	18.9	199.1	197.6	+1.5
Benzylcymol, C ₁₇ H ₂₀	224.14	0.9685	15	231.4	229.8	+1.6
<i>m</i> -Dixyläthan, C ₁₈ H ₂₂	238.15	0.966	20	246.5	245.9	+0.6
Styrol, C ₈ H ₈	104.06	0.9060	17	114.8	115.0	-0.2
Distyrol, C ₁₆ H ₁₆	208.12	1.016	15	204.8	203.9	+0.9
Phenylacetylen, C ₈ H ₆	102.04	0.9295	20	109.8	107.1	+2.7
Aethylphenylacetylen, C ₁₀ H ₁₀	130.07	0.923	21	140.9	139.3	+1.6
<i>α</i> -Methylnaphtalin, C ₁₁ H ₁₀	142.07	1.0287	11.5	138.0	141.1	-3.1
<i>β</i> -Methylnaphtalin, C ₁₁ H ₁₀	142.07	1.0042	22.4	141.4	141.1	+0.3
Aethylnaphtalin, C ₁₂ H ₁₂	156.09	1.0184	10	153.3	157.6	-4.3
Naphtalintetrahydrür, C ₁₀ H ₁₂	132.08	0.981	12.5	134.5	140.8	-6.3
Naphtalinhexahydrür, C ₁₀ H ₁₄	134.10	0.934	23	143.6	148.7	-5.1
Naphtalinoktohydrür, C ₁₀ H ₁₆	136.12	0.892	22	152.6	156.6	-4.0
Aethylanthracenhydrür, C ₁₈ H ₁₆	208.12	1.049	18	198.4	201.1	-2.7
Phenantrentetrahydrür, C ₁₄ H ₁₄	182.10	1.067	10.2	170.7	175.1	-4.4

Die Tabelle enthält mehr als 80 Kohlenwasserstoffe. Nur in einigen wenigen Fällen, (in denen vermuthlich die Substanzen nicht genügend rein waren, oder Fehler bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes vorliegen) betragen die Abweichungen von V_m beob. und V_m ber. 4 bis 6.3 cem. Bedenkt man, dass eine Verdoppelung des Molekulargewichts einen Unterschied von 25.9 cem bedingt, so ergibt sich hiernach eine zuverlässige Methode

der Molekulargewichtsbestimmung. Ist andererseits das Molekulargewicht bekannt, so kann man feststellen, wie viel Hexamethylen- oder Benzolringe im Molekül enthalten sind. Ebenso zweifle ich nicht, dass man auch wird entscheiden können, in welchem Falle ein Fünf- oder ein Sechsering vorliegt.

Das Benzol hat nach obiger Tabelle 3 Doppelbindungen. Der Einfluss der Doppelbindung auf das Volumen wurde allerdings vornehmlich aus dem abweichenden Verhalten der Benzol- und Hexamethylenkohlenwasserstoffe abgeleitet. Dieser Einfluss ist um so auffälliger, als aus dem Studium der wässrigen Lösungen der Schluss zu ziehen war, dass hier anscheinend weder ein Einfluss der Aethylen- noch Acetylenbindung stattfindet. So insbesondere beträgt für wässrige Lösungen das Benzol- wie auch Hexamethylendekrement = 8.1 Einheiten, bei den homogenen Verbindungen aber war das Dekrement des Hexamethylens = ccm 8.1 dagegen dasjenige des Benzols = ccm 8.1 + 5.1 Einheiten. Es scheint mir gegenwärtig die folgende Erklärung einige Wahrscheinlichkeit für sich zu haben:

Die Aethylen- und Acetylenbindung haben keinen nachweisbaren Einfluss auf das Molekularvolumen der einfachen Molekel, wohl aber auf deren Association. Der Associationsfactor wird für jede mehrfache Bindung, demnach auch für jeden Benzolring um einen constanten Betrag erhöht.

In obiger Tabelle sind nur bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Kohlenwasserstoffe enthalten.

Für feste Kohlenwasserstoffe bestimmt man entweder das spezifische Gewicht ¹⁾ oberhalb des Schmelzpunkts ²⁾, oder man bestimmt das spezifische Gewicht einer nicht zu verdünnten Lösung in Benzol, Chloroform, u. a. organischen Lösungsmitteln (möglichst nicht Methyl- und Aethylalkohol). Es ist dann $V_m = \frac{m + L}{d} - \frac{L}{\delta}$. Hier bezeichnet m das Molekulargewicht, L die zugehörige Menge Lösungsmittel, d und δ die Dichten von Lösung und Lösungsmittel.

Die so berechneten Molekularvolumina unterscheiden sich nur um so wenige Einheiten (meist 1–3 Einheiten) von dem Molekularvolumen der homogenen Substanz, dass hierdurch die Brauchbarkeit der Methode nicht beeinträchtigt wird. Für flüssige Kohlenwasserstoffe kann man natürlich ebenso verfahren.

¹⁾ vergl. meine Physikal. Chem. Methoden 1893, S. 20.

²⁾ Die Abhängigkeit der verschiedenen Constanten von der Temperatur wird in einem der nächsten Hefte dieser Berichte erörtert werden.

Eine 13.04 procentige Lösung von Benzol in Eisessig (spec. Gew. = 1.0515) hatte nach Beckmann bei 20° das spec. Gew. = 1.020. Hiernach ergibt sich $V_m = 91.8$ nach unserer Tabelle V_m ber. = 90.7.

Kannonikoff fand das spezifische Gewicht einer 18.77 procentigen Lösung von Naphtalin in Benzol (spec. Gew. 0.8804) bei 19.1° = 0.90312. Das Molekularvolumen des Naphtalins ist hiernach 125.9 ccu, aus den Constanten ber. = 125.0. Für Kohlenwasserstoffe liegen vorläufig keine weiteren Belege vor, wohl aber für zahlreiche andere Verbindungen.

In Beilstein's Handbuch und an anderen Stellen finden sich eine grosse Anzahl spezifischer Gewichtsangaben bezogen auf 0°. Wenngleich diese Werthe in meiner Tabelle nicht berücksichtigt wurden, so sei bemerkt, dass die Atomconstanten wie die mol. Dilatationsconstanten innerhalb des kleinen Temperaturintervalls 0 bis 15° sich nicht sehr ändern, so dass man die betreffenden Kohlenwasserstoffe mit Hülfe der gegebenen Constanten durchmustern kann. Man wird dann sicherlich noch auf manchen Widerspruch bei den weniger genau untersuchten Kohlenwasserstoffen stossen. So sei u. a. hingewiesen auf die S. 139 und 140 in der 3. Auflage von Beilstein's Handbuch beschriebenen Kohlenwasserstoffe: β -Paracoten, $C_{11}H_{18}$ und Didekin, $C_{20}H_{36}$, ebenso im Bande II S. 220 auf das Diterebenthylen, $C_{20}H_{32}$. Hier stimmt Beobachtung und Berechnung nur dann überein, wenn eine ganz andere Constitution oder ein anderes Molekulargewicht angenommen wird. Ebenso enthält das Band I S. 135 beschriebene Heptin, spec. Gew. 0.8031, sehr wahrscheinlich einen Sechsring. Diese Beispiele könnten leicht vermehrt werden.

Für die Ausführung der spezifischen Gewichtsbestimmung genügt 1 g Substanz und weniger. Eine Genauigkeit selbst nur der 3. Decimale würde für die Molekulargewichts- und Ringbestimmung — zwar nicht erwünscht sein — aber genügen; kleine Pyknometer von ca. 1 cem Inhalt sind daher anwendbar.

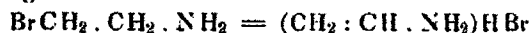
Berlin, Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule.

586. S. Gabriel und R. Stelzner: Ueber Vinylamin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor einigen Jahren hat der Eine¹⁾ von uns eine Darstellung des Vinylamins beschrieben, welche darin besteht, dass man eine Lösung von Bromäthylaminbromhydrat mit feuchtem Silberoxyd destillirt; später²⁾ wurde es zweckmässiger gefunden, die Lösung des bromwasserstoffsäuren Bromäthylamins mit der äquimolekularen Menge Kalilauge auf 45—48° zehn Minuten lang zu erwärmen und alsdann das nach der Gleichung



gebildete Vinylamin nach Zusatz von Alkalilauge abzudestilliren.

Auf diesen Wegen sind stets so verdünnte Lösungen der Base erhalten worden, dass damals der Versuch unterblieb, das wasserfreie Amin herzustellen, zumal da die Beobachtung vorlag, dass die Base in wässriger Lösung allmählich Umwandlungen unbekannter Art erleidet.

Wir haben deshalb einige Versuche angestellt, von vorn herein stärkere Lösungen des genannten Amins zu gewinnen, in der Voraussicht, es aus ihnen abscheiden zu können.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir rohes Bromäthylaminbromhydrat; dies wird zweckmässig in der Weise bereitet, dass man 50 g Bromäthylphthalimid mit 50 ccm Bromwasserstoffsäure ($d = 1.49$) und — zur Erleichterung der Umsetzung — mit 25 ccm Eisessig im Rohr 3 Stunden auf 170° erhitzt, dann den Rohrinhalt mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Verjagung der freien Bromwasserstoffsäure eindampft; der syrupöse Rückstand (ca. 40 g) erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen, etwas hygroskopischen Masse.

Uebergiesst man diese in einem geräumigen, etwa 250—300 ccm fassenden Fractionirkolben, welcher mit einem Kühler verbunden ist, mit 100 ccm 33procentiger Kalilauge, so senkt sich zunächst eine Oelschicht von freiem Bromäthylamin zu Boden, welche aber nach kurzer Zeit unter knatterndem Geräusch in Lösung geht; man destillirt nun über freiem Feuer etwa 20 ccm Flüssigkeit (A) ab, welche die Hauptmenge der entstandenen flüchtigen Basen enthalten und stark alkalisch reagiren; die späteren Destillate enthalten nur noch geringe Mengen einer basischen Substanz, welche sich von dem Vinylamin durch ein schwerlösliches Pikrat und ein schwerlösliches Goldsalz unterscheidet; sie soll nach Beschaffung einer genügenden Menge untersucht werden.

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 21, 1049.²⁾ Ebenda 2664.

Als man das erste Destillat A unter Kühlung mit festem Kali versetzte, stieg ein farbloses, leicht bewegliches Oel an die Oberfläche, dessen Menge nach dem 24stündigen Trocknen mit festem Kali etwa 4.8 g betrug.

Die in dieser Weise aus zusammen 200 g rohem Bromäthylaminbromhydrat gewonnenen Oelschichten wurden fractionirt, wobei (I) 16 g zwischen 54 — 67°, (II) 6 g zwischen 67 — 100° und (III) ca. 2 g wenig über 100° übergangen. Die beiden letzteren Fractionen, in welchen sich die Anwesenheit der auch in den späteren wässrigen Destillaten (s. oben) vorhandenen Base durch die Fähigkeit, ein krySTALLISIRTES schwerlösliches Gold- und pikrinsaures Salz zu bilden, ver-räth, wurden zunächst bei Seite gestellt.

Die erste Fraction geht, nachdem sie über Nacht mit metallischem Natrium getrocknet ist, völlig zwischen 55 — 56° (Faden ganz im Dampf) bei 756 mm Druck über; das Destillat ist wasserklar, leicht beweglich, bildet an der Luft Nebel, riecht stark ammoniakalisch, ist mit Wasser mischbar, ätzt die Haut und hat das spezifische Gewicht 0.8321 bei 24°. Es besteht den Analysen zufolge aus

Vinylamin, C_2H_5N .

Analyse: Ber. für C_2H_5N .

Procente: C 55.8, H 11.6, N 32.6.

Gef. » » 55.4, » 11.8, » 32.9.

Die wässrige, mit Salzsäure übersättigte Lösung liefert mit Natriumpikrat das früher beschriebene Vinylaminpikrat¹⁾ vom Schmelzpunkt 142°, mit Jodwismuthkalium das charakteristische feurig-rothe Jodwismuthdoppelsalz²⁾ in sechseckigen Blättchen; beim Eindampfen der mit Schwefligsäure übersättigten Lösung der Base hinterbleibt Taurin³⁾ in charakteristischen Nadeln.

Vinylaminoxalat $C_2H_5N \cdot C_2H_2O_4$ scheidet sich nach Hr. Dr. P. Rehländer⁴⁾ in feinen Nadeln aus, wenn man alkoholische Vinylaminlösung mit alkoholischer Oxalsäurelösung zusammenbringt; weitere Mengen des Salzes werden durch Zusatz von Aether niedergeschlagen.

Das Salz ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer, in Aether nicht löslich und schmilzt bei 115° unter Zersetzung. Hr. Rehländer hat folgende Zahlen bei der Analyse erhalten;

Analyse: Ber. für $C_4H_7NO_4$.

Procente: C 36.1, H 5.3, N 10.5.

Gef. » » 35.6, 35.8, » 5.5, 5.4, » 10.3.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1050.

²⁾ Diese Berichte 21, 1051.

³⁾ Diese Berichte 21, 2667.

⁴⁾ Inaug.-Diss., Berlin 1893, S. 9—10.

Weiteres Verhalten des Vinylamins.

1. Wasser.

Erhitzt man eine wässrige Vinylaminlösung im Rohr einige Stunden auf 100°, so ist der Amingeruch völlig verschwunden, und hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade ein farbloser zäher Syrup, aus welchem krystallisierte Salze nicht zu gewinnen waren. Dagegen bleibt das Vinylamin unverändert, wenn man nicht mit Wasser, sondern mit absolutem Alkohol in gleicher Weise erhitzt.

2. Methyljodid

wirkt auf Vinylamin unter starker Erwärmung ein; man bringt daher die beiden Körper zweckmässig in methylalkoholischer Lösung zusammen, aus welcher sich alsdann bald ein farbloses Krystallpulver abscheidet. Aus siedendem Wasser schießt das Product in flachen farblosen Nadeln an, welche, wie die folgenden Analysen zeigen, aus

Jodäthyltrimethylammonjodid, $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$

bestehen:

Analys: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NJ}_2$.

Procente: C 17.6, H 3.8, J 74.5.

Gef. » » 17.3, 17.4, » 3.9, 4.0, » 74.5.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung, welcher von E. Schmidt¹⁾ zu 230—231° angegeben wird, hängt, da sie sich beim Schmelzen unter Schäumen und Dunkelbraunfärbung zersetzt, von der Geschwindigkeit des Erhitzens ab; wir fanden ihn bei 240° auch 234°.

Die Bildung des Jodäthyltrimethylammonjodids erfolgt offenbar in der Weise, dass sich der bei der Einwirkung des Jodalkyls auf das Amin frei werdende Jodwasserstoff an die Vinylgruppe anlagert; in ähnlicher Weise kann man bekanntlich das Vinylamin in Jodäthylamin überführen und Vinyltrimethylammonhydrat (Neurin) in Jodäthyltrimethylammonhydrat verwandeln.

3. Schwefelkohlenstoff

verbindet sich mit Vinylamin unter Detonation und Bildung eines zähen gelben Syrups. Wird aber eine Lösung der Base in eiskaltem wasserfreiem Aether allmählich mit einer ebensolchen Lösung von Schwefelkohlenstoff versetzt, so scheidet sich eine gelbliche halb feste Masse ab, welche bald bröcklich wird und deren Menge beim Stehen noch zunimmt. Das nach dem Abwaschen mit Aether lockere hellgelbliche Pulver wird im Vacuum allmählich farblos, beginnt aber dabei zähe und klümperig zu werden, war also für die Analyse nicht geeignet. Erwärmt man es jetzt auf dem Wasserbade, so geht es in eine glasige Masse über, welche beim Erkalten grösstentheils kry-

¹⁾ Lieb. Ann. 267, 302—312.

stallinisch erstarrt; durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder durch Lösen in warmer Alkalilauge und Ausfällen mit Salzsäure gewinnt man daraus farblose Krystalle vom Schmp. 106—107°, welche sich durch ihr Verhalten und Analyse:

Ber. für $C_3H_5NS_2$.

Procente: S 53.8.

Gef. » » 53.7.

als μ -Mercaptothiazolin¹⁾, $\begin{array}{c} CH_2 \cdot N \\ \cdot \\ CH_2 \cdot S \end{array} \cdot C \cdot SH$, erwiesen. Wahr-

scheinlich ist das in erster Linie entstandene Pulver vinyldithiocarbaminsaures Vinylamin, $(C_2H_5NH \cdot CS \cdot SH)NH_2 \cdot C_2H_5$, verliert beim Erhitzen Vinylamin unter Bildung von Vinyldithiocarbaminsäure, $CH_2 \cdot CH \cdot NH \cdot CSSH$, und lagert sich diese in Mercaptothiazolin um.

Es sei bei dieser Gelegenheit eine Beobachtung mitgeteilt, welche im Verlaufe einer anderen, noch nicht abgeschlossenen Untersuchung gemacht worden ist und zeigt, wie

Mercaptothiazolin und Salpetersäure

auf einander wirken.

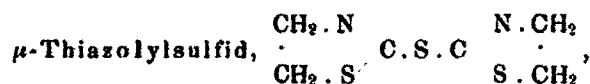
3.5 g Mercaptothiazolin werden in ca. 20 ccm heissem absoluten Alkohol gelöst. Die Lösung kühlt man schnell unter Umschwenken ab, wobei sie zu einem Brei geseht. Man leitet nun unter Kühlung Salpetersäure ein, wodurch die farblosen Krystalle einer gelben Emulsion Platz machen, die sich an den Gefäßwandungen zu gelblichen, bald krystallinisch erstarrenden Massen verdichtet. Sie werden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, in verdünnter heisser Salzsäure gelöst, aus der filtrirten Lösung durch Ammoniak niedergeschlagen und aus heissem Essigester umkrystallisirt. Die neue Base bildet massive gelbe Krystalle vom Schmp. 79—81° und ist, wie die von Hrn. Dr. Th. Posner ausgeführten Analysen zeigen, nach der Formel $C_6H_8N_2S_3$ zusammengesetzt:

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_2S_3$.

Procente: C 35.3, H 3.9, N 13.7, S 47.1.

Gef. » » 34.9, » 4.1, » 14.1, » 47.9.

Der Körper ist also aus 2 Mol. Mercaptothiazolin, $C_3H_5NS_2$, durch Austritt von 1 Mol. Schwefelwasserstoff hervorgegangen, demnach wohl als



anzusprechen.

¹⁾ Diese Berichte 22, 1153.

4. Benzoylchlorid.

Zur Benzoylirung wird eine Lösung von 1 g Vinylamin in ca. 30 ccm eiskaltem Wasser unter Kühlung und Umschütteln zunächst mit 3 g Soda und dann allmählich mit ca. 3.5 g Benzoylchlorid versetzt. Das in der eiskalten Flüssigkeit schwimmende farblose Oel erstarrt schliesslich (s. unten), wenn man das Ganze in einer Kältemischung abkühlt, zu einer Krystallmasse, die wenige Grade über 0° wieder schmilzt und im Wesentlichen aus dem gewünschten Benzoylvinylamin besteht.

Es enthält noch immer gewisse Mengen Chlor, ist aber für die weiter unten geschilderten Umsetzungen rein genug. Zur Gewinnung eines für die Analyse bestimmten Präparats wurde ein Theil der Emulsion mit Dampf destillirt und das übergegangene Oel mit Aether ausgezogen, der Aether verjagt, das dabei verbliebene farblose Oel $\frac{1}{4}$ Stunde bei 100° und dann im Vacuum über Schwefelsäure 24 Stunden lang getrocknet. Die Analyse des Körpers stimmt auf

Vinylbenzamid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$.

Analyse: Ber. für C_9H_9NO .

Procente: C 73.5, H 6.1.

Gef. » » 73.9, » 6.4.

Das Vinylbenzamid erstarrt in einer Kältemischung zu einer wenig über 0° schmelzenden, harten, farblosen Krystallmasse, mit der man das vorher erwähnte noch unreine Product ebenfalls zur Krystallisation anregen kann. Versucht man das Amid zu destilliren, so tritt bei einer gewissen Temperatur plötzlich heftiges Aufkochen ein, und dann geht etwa ein Viertel der angewandten Menge bei 240° über; das Destillat besteht nach Siedepunkt, Geruch und leichter Löslich-

keit in Säuren aus μ -Phenyloxazolin, $C_2H_4 \cdot \begin{matrix} O \\ \diagup \\ N \end{matrix} \cdot C_6H_5$ ¹⁾, welches

mit dem Vinylbenzamid isomer ist; im Kolben bleibt eine zähe, theerige Masse zurück.

Das Vinylbenzamid zeigt noch in viel höherem Grade als das Vinylamin selber die Neigung, die Elemente der Halogenwasserstoffsäure anzulagern; übergiesst man es nämlich selbst mit verdünnter Salzsäure, so erstarrt es beim Durchrühren sofort zu einem Krystallbrei von β -Chloräthylbenzamid, $ClCH_2CH_2NHCO C_6H_5$ ²⁾, vom Schmp. 102°; mit Bromwasserstoffsäure wird auf demselben Wege das ebenfalls schon bekannte β -Bromäthylbenzamid ³⁾ vom Schmp. 105—106°, und mit verdünnter Jodwasserstoffsäure das noch unbekannte

¹⁾ S. Gabriel und Ph. Heymann, diese Berichte 23, 2496.

²⁾ Diese Berichte 23, 2499.

³⁾ S. Gabriel, ebend. 22, 2222; S. Gabriel und Ph. Heymann, ebend. 23, 2495.

β -Jodäthylbenzamid, $JCH_2CH_2NHCO C_6H_5$,

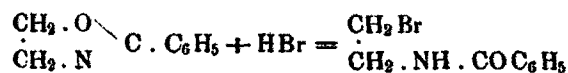
erhalten; letzteres krystallisirt, nachdem es mit kaltem Wasser abgewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet worden ist, aus warmem Essigester in glänzenden, schwach gelblichen Blättchen und schmilzt bei 110° .

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}NOJ$.

Procente: C 39.3, H 3.6, J 46.2.

Gef. » » 39.5, » 3.9, » 46.3.

Zum Unterschiede vom Vinylbenzamid giebt das isomere Phenyl-oxazolin mit kalten, verdünnten Halogenwasserstoffsäuren keine Krystalle, sondern eine klare Lösung der betreffenden Oxazolinsalze; erst wenn man diese mit überschüssiger Halogenwasserstoffsäure auf dem Wasserbade eindampft, verwandeln sie sich, wie früher gezeigt worden ist, in Halogenäthylbenzamid, z. B.:



Da es nach dem Vorangehenden leicht gelingt, Halogenwasserstoff an Vinylbenzamid anzulagern, so haben wir versucht, ob man umgekehrt durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Bromäthylbenzamid wieder zum Vinylbenzamid gelangen kann; Alkalien waren für diesen Zweck ausgeschlossen, da sie die Halogenverbindung unter Ringschluss in Phenyl-oxazolin überführen. Wir glaubten, statt des Alkalis Anilin anzuwenden zu können, und haben deshalb die

Einwirkung des Bromäthylbenzamids auf Anilin

studirt. Erwärmt man ein Gemisch der beiden Substanzen (1:2) eine Stunde lang im Wasserbade und bläst alsdann aus der von Anilinchlorhydrat durchsetzten Masse das Anilin durch Wasserdampf ab, so verbleiben unter der Wasserschicht zähe Tropfen, die bald erhärten und beim Erkalten ihrer Lösung in 50 procentigem Alkohol Krystallschuppen liefern. Diese werden durch Lösen in verdünnter Salzsäure von indifferenten Stoffen befreit, mit Ammoniak wieder abgeschieden, schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 127° und bestehen den Analysen und Umsetzungen zufolge aus



Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$.

Procente: C 75.0, H 6.7, N 11.7.

Gef. » » 74.8, » 7.0, » 12.1.

Der Körper ist also aus dem Bromäthylbenzamid lediglich durch Eintritt der Anilidogruppe für Brom entstanden; er geht, wie zu erwarten, beim Kochen mit Benzoylchlorid in Dibenzoyläthylphenyl-

diatrin, $C_9H_4 \cdot N_2H(C_6H_5)(C_7H_5O)_2$ vom Schmp. $147^{\circ}5^{1)}$ über und wird durch Salzsäure bei 100° in Benzoesäure und Aethylenphenyldiamin, $C_6H_5NH \cdot CH_2CH_2 \cdot NH_2$ zerlegt, dessen Pikrat den früher²⁾ angegebenen Schmelzpunkt $142-143^{\circ}$ zeigte. Das Chloroplatinat des Benzoyläthylenphenyldiamins, $(C_{15}H_{16}N_2O)_2H_2PtCl_6$ (ber. 22.1, gef. 22.1 pCt. Pt) bildet schwer lösliche, gelbe Nadelchen und schmilzt gegen 205° unter Zerfall.

β-Brompropylbenzamid und Anilin

setzen sich in derselben Weise, wie es vorher für die Aethylverbindung beschrieben worden, um; die Aufarbeitung geschieht wie oben, nur schüttelt man die von säureunlöslichen Antheilen befreite und dann mit Ammoniak wieder abgeschiedene Base mit Aether aus, der sie nach dem Verdunsten als ein allmählich erstarrendes Oel hinterlässt. Dies wird mit Petroläther wiederholt ausgekocht; beim Erkalten der Auszüge schießt die neue Base, das



in Nadelchen vom Schmp. $110-111^{\circ}$ an.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{18}N_2O$.

Procente: C 75.6, H 7.1, N 11.0.

Gef. " " 75.5, " 7.5, " 11.4.

Das Platinsalz der Base $(C_{15}H_{18}N_2O)_2H_2PtCl_6$, gelbbraunliche Körner, ergab bei der Analyse 21.6 statt 21.2 pCt. Platin.

5. Phenylsenföhl

und Vinylamin werden in stark gekühlter, ätherischer Lösung zusammengebracht; die Mischung erstarrt sehr bald zu einem aus seidenglänzenden, schneeweissen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Die Krystalle werden mit eiskaltem Aether gewaschen; sie lösen sich nur spurenweise in Wasser, leichter in Alkohol und Aether, nicht in verdünnter, kalter Salzsäure, schmelzen bei 80° und sind der erwartete

Vinylphenylthioharnstoff, $C_2H_3NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2S$.

Procente: C 60.1, H 5.6, N 15.7, S 18.0.

Gef. " " 60.7, " 5.9, " 15.9, " 17.7.

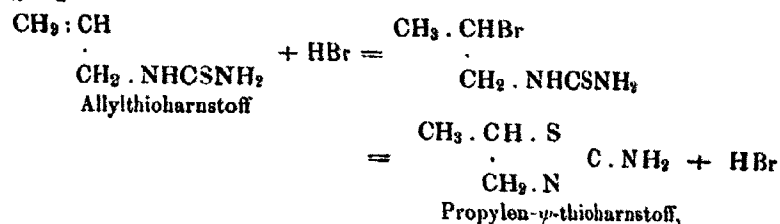
Da früher³⁾ gezeigt worden ist, dass Harnstoffe, welche ein ungesättigtes Radical z. B. den Allyl- oder Styrylrest enthalten, unter

¹⁾ Newman (diese Berichte 24, 2193) giebt den Schmelzpunkt irrthümlich zu $143^{\circ}5$ an.

²⁾ S. Gabriel, diese Berichte 22, 2225.

³⁾ S. Gabriel, diese Berichte 22, 2384; vgl. auch Prager, ebend. 22, 2991; Hirsch, ebend. 23, 972; Avenarius, ebend. 24, 260; Baringer, ebend. 23, 1003; Posner, ebend. 26, 1856.

dem Einfluss starker Halogenwasserstoffsäure in isomere Basen umgelagert werden können z. B.



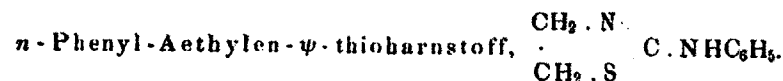
so war das Verhalten des Vinylphenylthioharnstoffs nach dieser Richtung zu prüfen.

Uebergiesst man den genannten Vinylkörper mit rauchender Salzsäure, so geht er unter Aufzischen in Lösung; letztere wird im Rohr 1 Stunde lang auf 160° erhitzt; dann mit Wasser verdünnt, von den geringen Mengen eines ausgefallenen Harzes abfiltrirt und mit Alkali übersättigt; es fällt ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich nach dem Auswaschen und Trocknen sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, warmem Amylalkohol und Essigester löst. Aus Benzol schiesst das Product in beiderseitig zugespitzten derben Säutchen an, schmilzt bei 160°, löst sich leicht in Säuren und ist mit dem Vinylphenylthioharnstoff isomer:

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

Procente: S 18.0,
Gef. » » 18.0,

es besteht also aus dem erwarteten



Anlässlich einer anderen Untersuchung, die später mitgetheilt werden soll, hat Hr. E. Meune im hiesigen Laboratorium dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Bromäthylamin auf Phenylsenföel erhalten.

G. Phenylcyanat

reagirt ähnlich dem Phenylsenföel äusserst heftig auf Vinylamin; man lässt deshalb zweckmässig in eine ätherische stark gekühlte Lösung von 1 g Vinylamin eine eben solche Lösung von 2.4 g Phenylcyanat einfließen; das Ganze geseht sehr bald zu einem dicken weissen Krystallbrei, den man absaugt und aus Aether oder Petroläther umkrystallisirt. Dabei erhält man in derben, diamantglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 82—83°

Vinylphenylharnstoff, $\text{C}_2\text{H}_3\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$.

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

Procente: C 66.7, H 6.2, N 17.3.
Gef. » » 66.7, » 6.4, » 17.4.

Aus den Gründen, die weiter oben bei der Besprechung des Vinylphenylthioharnstoffs angegeben worden sind, wurde nun auch das Verhalten des Vinylphenylharnstoffs gegen Salzsäure geprüft.

Beim Uebergiessen dieses Harnstoffs (0.8) mit concentrirter Salzsäure (8 ccm) machte sich zwar ebenfalls starke Erwärmung bemerkbar, doch trat nicht völlige Lösung ein, vielmehr entstand eine harzige, allmählich krystallinisch erstarrende Masse; nachdem das Ganze eine Stunde lang im Rohr erhitzt worden war, hatte sich eine klare Lösung gebildet, die beim Erkalten milchig-trübe wurde und beim Vermischen mit Wasser zu einem Krystallbrei (A) erstarrte. Die Krystalle wurden abgesogen; aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisirt stellen sie farblose Schuppen dar, schmelzen bei 124° , lösen sich leicht in Essigester, schwerer in kaltem Benzol; sie sind, wie die folgende Analyse zeigt, durch Anlagerung von Chlorwasserstoff aus dem Vinylphenylharnstoff entstanden, bestehen also aus

β -Chloräthylphenylharnstoff, $\text{ClC}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}$.

Procente: Cl 17.9.

Gef. » » 17.9.

Der Chloräthylphenylharnstoff ist also viel beständiger als der Chloräthylphenylthioharnstoff; letzterer hat sich bei der Einwirkung der starken Salzsäure auf Vinylphenylthioharnstoff wohl zweifellos in erster Linie gebildet, aber alsbald in salzsauren *n*-Phenyläthylen- ψ -thioharnstoff umgelagert.

Ein kleiner Theil des Chloräthylphenylharnstoffs scheint sich allerdings unter den gegebenen Bedingungen d. h. bei Anwesenheit der starken Salzsäure ebenfalls in den entsprechenden Phenyläthylen- ψ -harnstoff verwandelt zu haben: wenigstens fiel aus dem Filtrat von (A) auf Zusatz von Alkali als Emulsion eine Base aus, die sich mit Aether ansziehen, aus Wasser umkrystallisiren liess und zwischen 104 — 107° schmolz; sie konnte aus Mangel an Material nicht weiter gereinigt werden und bestand wohl wesentlich aus unreinem Phenyläthylen- ψ -harnstoff (s. u.).

Letzteren gewinnt man rein in folgender Weise durch Einwirkung von

β -Chloräthylphenylharnstoff auf kochendes Wasser.

Das chlorirte Amid wird mit etwa 10 Th. Wasser gekocht, die entstandene Lösung mit Alkali deutlich übersättigt, das Ganze $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann heiss von geringen Harzmengen abfiltrirt und noch heiss mit heisser Kalilauge solange versetzt, als die dabei entstehende Trübung noch verschwindet; beim Erkalten scheiden sich jetzt farblose, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 119 — 120° ab, welche sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem Wasser lösen und diesem deutlich alkalische Reaction gegen Lakmus ertheilen. Die Base zeigte am

Kupferdraht verglüht, deutliche Chlorreaction, doch war der Halogengehalt so gering, dass bei einer Carius'schen Bestimmung mit 0.12 g Substanz nur unwägbar Mengen Chlorsilber gefunden wurden. Eine Stickstoffbestimmung

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2O$.

Procente: N 17.3.

Gef. » » 17.5.

zeigt, dass die neue Base durch Austritt von Chlorwasserstoff aus dem Chloräthylphenylharnstoff hervorgegangen ist; sie besteht also aus



Ebenfalls unter Abspaltung von Chlorwasserstoff aber in anderer Richtung zerfällt

~~β -Chloräthylphenylharnstoff mit alkoholischem Kali.~~

Kocht man nämlich diese beiden Substanzen, so scheidet sich bald Chlorkalium ab, und erhält man nach dem Einengen der Lösung auf Zusatz von Wasser Krystallschuppen, welche nach dem Umkrystallisiren aus wenig Alkohol völlig halogenfrei sind, bei $160-161^\circ$ schmelzen, sich in Salzsäure nicht lösen und mit dem Phenyläthylen- ψ -harnstoff isomer sind:

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2O$.

Procente: C 66.7, H 6.2.

Gef. » » 66.7, » 6.5.

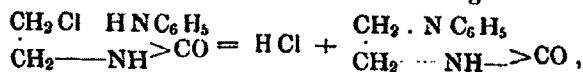
Der vorliegende Körper ist nach seinen Eigenschaften identisch mit



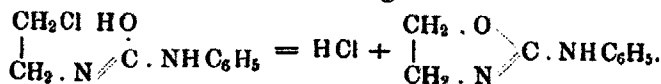
welchen H. E. Newmann¹⁾ durch Abspaltung von Ammoniak aus Anilidoäthylenharnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ dargestellt hat.

Demnach reagirt der Chloräthylphenylharnstoff sowohl in der normalen wie in einer ψ -Form, nämlich

1. mit alkoholischem Kali nach der Gleichung



2. mit Wasser nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte 24, 2192.

Sitzung vom 25. November 1895.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Woerner, Dr. E., Berlin;
Fühner, Dr. H., Pforzheim.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Knüppel, Univers.-Labor. Rostock (durch A. Michaelis und A. Töhl);
Beck, Karl, Bunsenstr. 18, Heidelberg (durch L. Gattermann und K. Auwers);
Walker, Henry V., 38 Clinton Str., Brooklyn, N. Y. (durch Ch. J. Chandler und Ch. E. Colby);
Hunicke, Prof. H. August, Washington University, St. Louis (durch W. Hempel und F. Förster);
Gully, Eugen, { Chem. Labor. der Universität, Basel
Bauer, Alexander { (durch J. Piccard und F. Fichter);
Hälsig, Franz Arthur, Blumenst. 80, Dresden (durch W. Hempel und F. Förster);
Corte, John H., 206 Amhurst Road, Hackney E., London (durch J. F. Holtz und R. Daum).

Der Vorsitzende begrüsst die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder, nämlich Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Th. Curtius aus Kiel, Hrn. Prof. Dr. M. Dennstedt aus Hamburg, Hrn. Dr. C. Stoehr aus Kiel und Hrn. Dr. Gaus aus Frankfurt a. M., und sagt, er ertheile alsbald Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Th. Curtius das Wort, dessen Vortrag der heutige Abend ausschliesslich gewidmet sei. Zum Schluss des mit grossem Beifall aufgenommenen Vortrages spricht der Vorsitzende dem Vortragenden den verbindlichsten Dank der Gesellschaft für seine umfassenden und klaren Darlegungen der von ihm bearbeiteten interessanten Reactionen der Stickstoffchemie aus.

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
I. V.
W. Will.

Mittheilungen.

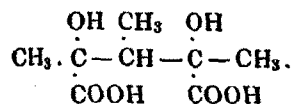
569. N. Zelinsky und L. Tschugaew: Ueber Trimethyldioxyglutarsäure.

(Eingegangen am 16. November.)

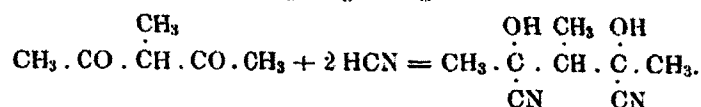
[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Moskau.]

Im weiteren Verfolg der Isomerieverhältnisse bei der Dimethyldioxyglutarsäure, welche der Eine von uns¹⁾ vor einigen Jahren beschrieben hat, haben wir in den Kreis unserer Untersuchung auch tri-substituirte Dioxyglutarsäuren gezogen. In Folgendem seien unsere Beobachtungen über Trimethyldioxyglutarsäure mitgetheilt.

Zur Synthese dieser Säure von der Constitution:



haben wir nachstehenden Weg eingeschlagen:



Die Verseifung dieses Nitrils sollte uns die gewünschte Säure obiger Constitution ergeben.

Nitril der Trimethyldioxyglutarsäure.

Das als Ausgangsproduct dienende Methylacetylaceton, Schmp. 168—171°, wurde nach Combes²⁾ durch Erhitzen von Jodmethyl mit dem Natriumsalz des Acetylacetons in zugeschmolzenen Röhren erhalten und die Einwirkung von Blausäure unter den bei der Darstellung des Nitrils der Dimethyldioxyglutarsäure (l. c.) angegebenen Bedingungen vorgenommen.

Cyankalium (2 Mol.) wurde in einer möglichst geringen Menge Wasser gelöst, hierzu Methylacetylaceton (1 Mol.) hinzugefügt und unter Kühlung zu dem Gemisch die theoretisch berechnete Menge Salzsäure, 1.19 spec. Gew. tropfenweise zugegeben. Hierbei fiel das Nitril in Form schneeweisser Krystalle aus, die in Wasser unlöslich waren. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen wurden die Krystalle aus Aether umkrystallisirt, wobei eine analysenreine Verbindung er-

¹⁾ Diese Berichte 24, 4006.

²⁾ Ann. Chim. Phys. 1887, 247; Dunstan und Dymond, Journ. of Chem. Soc. 1891, 428.

halten wurde. Das Nitril schmolz unter geringer Zersetzung bei 124—125°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_2O_9$.

Procente: N 16.66.

Gef. » » 16.67, 16.71.

Trimethyldioxyglutarsäure und das Monolacton.

Das so erhaltene Nitril wurde in der Kälte mit rauchender Salzsäure verseift. Nach mehrtägigem Stehenlassen wurde die Salzsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt und der Rückstand wiederholt mit Aether ausgezogen. Nach Abtreiben des Aethers verblieb eine schwach gefärbte, syropförmige Säure, welche nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum zu einem krystallinischen Kuchen erstarrte. Aus diesem Rohproduct wurden durch fractionirte Krystallisation aus einem Gemisch von Essigäther mit Ligroin Krystalle zweierlei Art isolirt: Nadelförmige Krystalle vom Schmp. 83—84° und warzenförmige Aggregate vom Schmp. 119—120°.

Die ersteren (83—84°) erwiesen sich bei der Analyse als Trimethyldioxyglutarsäure.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}O_6$.

Procente: C 46.60, H 6.79.

Gef. » » 46.87, 46.65, » 6.45, 6.85.

Wird aus dieser Säure das Calciumsalz durch Kochen der wässrigen Lösung mit Calciumcarbonat dargestellt und die Lösung zur Trockne eingedampft, so resultirt das Calciumsalz der Lactonsäure.

Analyse: Ber. für $(C_8H_{11}O_5)_2Ca$.

Procente: Ca 9.67.

Gef. » » 9.55.

Somit stellt die aus dem Nitril durch Verseifung mit Salzsäure gewonnene Trimethyldioxyglutarsäure eine wenig beständige Modification vor und geht durch Abspaltung von 1 Molekül Wasser leicht in die entsprechende Lactonsäure über. Wir haben die Säure (Schmp. 83—84°) längere Zeit über Schwefelsäure im Vacuum stehen lassen und durch nach verschiedenen Perioden ausgeführte Analysen nachweisen können, dass dieselbe nach und nach Wasser abgibt und in die Lactonsäure übergeht, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Berechnet für $C_8H_{14}O_6$	Nach 2 Wochen	Nach 1 Monat	Nach 3 Monaten	Berechnet für $C_8H_{12}O_5$
C	46.60	49.65	49.90	50.91	51.06
H	6.79	6.26	6.30	6.17	6.38

Das nach 3 Monate langem Stehen erhaltene Product schmolz nicht mehr bei 83—84°, sondern genau bei 119—120°, also ebenso wie die oben erwähnten warzenförmigen Aggregate, die gleichzeitig mit den nadelförmigen Krystallen der Trimethyldioxyglutarsäure erhalten worden waren.

Unterwirft man die warzenförmigen Krystalle der Lactonsäure einer Krystallisation aus Essigäther und Ligroin, so werden immer wieder neue Antheile der bei 83—84° schmelzenden Trimethyldioxyglutarsäure erhalten. Somit erfolgt die Hydratation der Lactonsäure ausserordentlich leicht, selbst bei Abwesenheit freier Alkalien, und genügt schon die in dem Essigäther enthaltene geringe Wassermenge, um diesen Effect zu erzielen. Das Monolacton der Dimethyldioxyglutarsäure zeigt bekanntlich diesen Uebergang in die entsprechende Dioxyssäure nicht.

Somit stellt das Verseifungsproduct des Nitrils mit rauchender Salzsäure dem Anscheine nach ein Gemisch der Trimethyldioxyglutarsäure und ihres Lactons dar, welche beide, je nach den eingehaltenen Bedingungen, in einander überführbar sind.

Dilacton.

Wird die Trimethyldioxyglutarsäure der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen, so geht unter Wasserabspaltung ein Product über, das sofort erstarrt, neutrale Reaction zeigt und analysenrein ist. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, löst sich aber leicht in Aether.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_4$.

Procente: C 56.47, H 5.88.

Gef. » » 55.55, » 6.10.

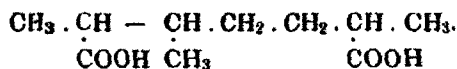
Dieses Dilacton wurde auf dem Wasserbade mit 10procentiger Aetzkalklösung erwärmt und die Lösung alsdann nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Aether extrahirt. Hierbei wurde eine krystallinische Säure erhalten, welche trotz mehrfachen Umkrystallisirens in weiten Grenzen (80—115°) schmolz. Aus diesem Gemisch gelang es uns jedoch bisher nur, die charakteristischen Nadeln der Trimethyldioxyglutarsäure (83—84°) in geringer Menge zu isoliren; die Frage, ob noch eine zweite beständigere Modification der Trimethyldioxyglutarsäure existirt, muss daher einstweilen noch offen bleiben.

570. N. Zelinsky und A. Reformatsky: Ueber Trimethylpimelinsäure und einige ihrer Umwandlungsproducte.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Moskau.]

(Eingegangen am 16. November.)

Die von uns durch Synthese erhaltene Trimethylpimelinsäure hat die nachstehende Conatitution:

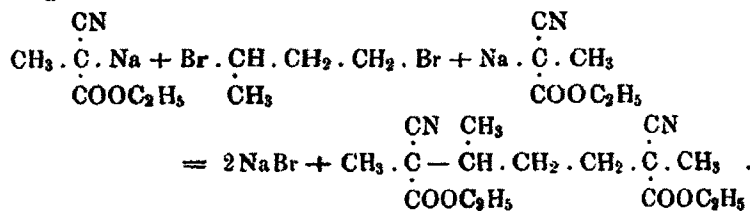


Die Verbindung bietet nach zweierlei Richtungen hin ein wissenschaftliches Interesse: 1) erscheint es wünschenswerth, die Isomerieverhältnisse einer Pimelinsäure mit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen zu studiren und 2) die Ueberführung derselben in das cyclische Keton und in den Alkohol der Hexamethylreihe zu erreichen.

Die Trennung substituierter Pimelinsäuren in einheitliche stereoisomere Modificationen bietet grosse Schwierigkeiten wegen des hohen Molekulargewichtes und der geringen Schmelzpunktsdifferenz der Isomeren; auch erfordert die Durchführung dieser Aufgabe eine genügende Menge des kostspieligen Materials. Wir wollen daher in dieser Abhandlung für's Erste nur die Synthese der Trimethylpimelinsäure und einige Umwandlungsproducte anführen.

Trimethylpimelinsäure.

Wir erhielten diese Säure durch Verseifung von Trimethyldicyanpimelinsäureester, den wir gemäss nachstehender Gleichung durch Einwirkung von Methyltrimethylenbromid auf Natriumcyanpropionsäureester gewannen:



Das Methyltrimethylenbromid wurde nach den Angaben von Demjanow¹⁾ aus β -Butylenglycol, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH})$ dargestellt. Aus 108 g Glycol wurden etwas über 100 g des reinen bei 173.5—174.5° siedenden Bromids erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 28, 21. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 24, 346. Wir benutzen diese Gelegenheit, Hrn. N. Demjanow unseren Dank auszusprechen für die bereitwillige Mittheilung (noch vor dem Erscheinen seiner Arbeit) der günstigsten Bedingungen zur Reduction von Aldol zu β -Butylenglycol.

11.2 g Natrium wurden in 150 g absoluten Alkohols gelöst und die kalte Alkoholatlösung in langsamem Strahl zu einem Gemisch von 63 g Cyanpropionsäureester und 54 g Methyltrimethylenbromid zugefügt. Die Reaction erfolgte unter Wärmeentwicklung und war nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade beendet. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde das Reactionsproduct mit Wasser versetzt und mit Aether wiederholt ausgezogen; der Aether wurde abdestillirt und das resultirende schwere ölige Product im Vacuum destillirt. Bei 20 mm Druck ging die Hauptfraction (35 g) bei 232–233° über. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}O_4N_2$.
 Procente: N 9.09.
 Gef. » » 9.30.

Aus 100 g des im Ganzen von uns in Arbeit genommenen Methyltrimethylenbromids haben wir 20 g Trimethyldicyanpimelinsäureester erhalten.

Behufs Verseifung und Kohlensäureabspaltung wurde der Ester mit dem gleichen Volumen conc. Schwefelsäure versetzt und zu der Lösung langsam Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt, alsdann 1½–2 Stunden am Steigrohr über freiem Feuer erhitzt. Im Verlauf der Reaction schied sich die gebildete Säure als dickes Oel an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Das Erhitzen wurde unterbrochen, nachdem keine Alkoholabspaltung mehr nachweisbar war. Die gebildete Säure wurde durch mehrmaliges Schütteln mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Chlormagnesium getrocknet. Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb ein zähes, schwach gelblich gefärbtes Oel, das im Vacuum bei 15 mm der Hauptmenge nach zwischen 213–215° überging.

Die Analyse ergab Zahlen, die für Trimethylpimelinsäure sprachen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O_4$.
 Procente: C 59.40, H 8.91.
 Gef. » » 59.73, » 9.32.

Der gefundene Mehrgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ist auf geringe Zersetzung der Säure bei der Destillation zurückzuführen. Die Trimethylpimelinsäure giebt überhaupt die Elemente des Wassers und Kohlensäure unter Uebergang in das entsprechende Keton weit leichter ab, als Dimethylpimelinsäure oder Pimelinsäure. Aus 70 g Trimethyldicyanpimelinsäureester haben wir 20 g der in dem oben bezeichneten Intervall siedenden Trimethylpimelinsäure erhalten.

Trimethylhexamethylenketon.

16 g der Säure wurden in ätherischer Lösung mit 40 g Calciumhydroxyd vermischt, der Aether zunächst auf dem Wasserbade und dann durch Erhitzen über freiem Feuer verjagt. Der hinterbliebene

trockene Rückstand wurde gepulvert und in zwei Portionen der trockenen Destillation unterworfen.

Wir erhielten 13 g des rohen Ketons in Form eines gelben, mit Wasser nicht mischbaren Oeles. Bei wiederholter Fractionirung wurden nachstehende Antheile gewonnen:

I) 180—190° = 3 g; II) 190—191° = 4 g; III) 191—200° = 2 g.

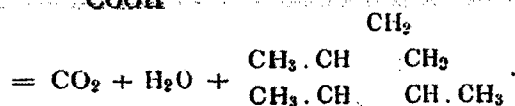
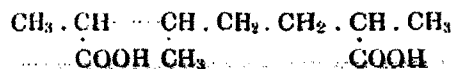
Die Fraction 190—191° wurde analysirt.

Analyse: Ber. für C₉H₁₆O.

Procente: C 77.14, H 11.43.

Gef. » » 76.80, » 11.31.

Die Bildung dieses Ketons aus Trimethylpimelinsäure deutet auf nachstehende Constitution der Verbindung hin:



CO

Das Trimethylhexamethylenketon stellt eine farblose Flüssigkeit von erfrischendem pfefferminzartigen Geruch dar. Mit saurem schwefligsauren Natron giebt es, gleich dem Dimethylpenta- und Dimethylhexamethylenketon, keine Verbindung; mit Hydroxylamin resultirt ein sehr zähes, bisher aber noch nicht in krystallisirtem Zustande erhaltenes Product von widerlichem Geruch.

Das spec. Gew. des Ketons beträgt $d_{40}^{18} = 0.9129$.

Die Reduction des Ketons zu dem zugehörigen Alkohol erfolgte in der üblichen Weise durch Einwirkung von Natrium auf eine mit Wasser versetzte ätherische Lösung der Verbindung und ergab eine quantitative Ausbeute. Aus 3.5 g Keton wurden 3 g des Alkohols erhalten, der bei 193—195° und 747 mm Druck siedete.

Analyse: Ber. für C₉H₁₈O.

Procente: C 76.05, H 12.67.

Gef. » » 76.02, » 12.63.

Der Trimethylhexamethylenalkohol stellt eine wasserklare ölige, nach Menthol riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. $d_{40}^{17} = 0.9119$ dar.

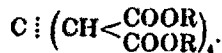
Die Untersuchung über Trimethylpimelinsäure wird fortgesetzt und sind auch Versuche zur Synthese der Tetramethylpimelinsäure im Gange.

571. N. Zelinsky und A. Porchunow: Ueber die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Natriummalonsäuremethylester.

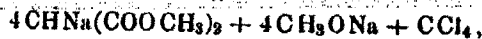
[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Moskau.]

(Eingegangen am 16. November.)

Im vorigen Jahre hat der Eine¹⁾ von uns in Gemeinschaft mit Doroschewsky die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Dinatriummalonsäureester studirt. In gegenwärtiger Mittheilung wollen wir vorläufig über die ersten Resultate unserer Versuche zur Synthese nachstehender Verbindung berichten:



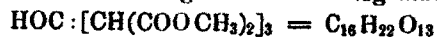
Lässt man auf Natriummalonsäuremethylester Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung gemäss folgender Gleichung einwirken:



so verläuft die Reaction ziemlich glatt und ist nach kurzem Erwärmen beendet. Indessen ist eine völlig neutrale Reaction auch bei andauerndem Erhitzen nicht zu erreichen. Nach dem Vertreiben des Alkohols wird Wasser zugefügt, wobei deutliche Erwärmung eintritt. Das abgeschiedene Oel krystallisirt alsbald. Die Krystalle wurden aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt; nach wiederholter Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln änderte sich der Schmelzpunkt der Verbindung nicht mehr, sie schmolz constant bei 136—137°.

Der Körper stellt schön ausgebildete prismatische Krystalle dar, die schwer löslich sind in kaltem Alkohol, Methylalkohol, Benzol und in Eisessig. In heissem Benzol ist die Verbindung etwas löslicher und leicht löslich in kochendem Alkohol, Methylalkohol und Eisessig. Bromdämpfe wirken in der Kälte auf den Körper nicht ein.

Die Analyse des Productes ergab Resultate, welche nicht auf das zu erwartende Tetrasubstitutionsproduct²⁾ stimmten, vielmehr wiesen dieselben auf das Entstehen folgender Verbindung hin:



Analyse: Ber. für $C_{18}H_{22}O_{13}$ Proc. C 45.50, H 5.21.

» » $C_{21}H_{28}O_{16}$ » » 47.01, » 5.24.

Gef. » » 45.64, 45.55. » 5.33, 5.35.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3374.

²⁾ Ueber die Reaction zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Natriummalonsäureester sind in der Literatur nur Angaben von Chabrié, Bull. S. ch. 1892, 20, vorhanden, der aber ein directes Reactionsproduct nicht isolirt hat und nur die Analyse des Kalisalzes einer Säure aufführt, die er für vierbasisch hält.

Bischoff bemerkt, diese Berichte 27, 1493, in einer Anmerkung: »wir haben den Versuch von Chabrié wiederholt, aber mit anderem Erfolg«.

Wir sind gegenwärtig mit dem Studium der Reactionsbedingungen beschäftigt, die uns zur Darstellung der Verbindung $C_{21}H_{20}O_{16}$ führen könnten, da dieses uns als Ausgangsproduct zu einer Reihe von uns in Aussicht genommener synthetischer Reactionen dienen soll.

572. O. Hinsberg und F. König: Zur Darstellung von Orthophenylendiamin.

(Eingegangen am 19. November.)

Wir erlauben uns im Folgenden eine seit einer Reihe von Jahren von uns erprobte Darstellungsmethode für *o*-Phenylendiamin zu beschreiben, welches es erlaubt, diese Substanz innerhalb kurzer Zeit in beliebiger Menge und in guter Ausbeute herzustellen.

Man löst 50 g *o*-Nitränilin in 100—150 ccm siedendem Alkohol, fügt 40 ccm einer 20 procentigen Natronlauge hinzu und trägt nun Zinkstaub in kleinen Quantitäten ein. Die Reaction verläuft ziemlich heftig und schreitet, wie sich durch das Aufwallen der Flüssigkeit zu erkennen giebt, ohne äussere Erwärmung weiter fort, wenn man sie durch häufiges Eintragen von Zinkstaub und Umschütteln unterhält. Ist nach einiger Zeit die zugefügte Natronlauge aufgebraucht — man erkennt dies daran, dass beim Zusatz einer neuen Portion Zinkstaub kein vermehrtes Aufwallen erfolgt —, so fügt man neuerdings 10 ccm Natronlauge hinzu, erwärmt zum Sieden und führt die Reduction in der früheren Weise durch Zufügen von Zinkstaub weiter. Der Zusatz von Natronlauge — je 10 ccm — muss noch ein- oder zweimal wiederholt werden. Die Reaction ist, beiläufig nach ungefähr einer Stunde, beendet, wenn die roth-gelbe Farbe der Lösung in ein schwaches Hellbraun übergegangen ist. Man filtrirt dann und kocht den zinkhaltigen Rückstand zweimal mit Alkohol aus. Die vereinigten alkoholischen Lösungen werden im Wasserstoffstrom auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Alkohols erwärmt. Das zurückbleibende *o*-Phenylendiamin erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche man zerschlägt, auf einem Thonteller trocknet und hierauf destillirt. Ausbeute beim vorsichtigen Arbeiten bis über 90 pCt. der Theorie.

Die Methode eignet sich auch zur Reduction anderer Amidonitroderivate des Benzols und Naphtalins z. B. des Nitrophenetidins¹⁾. Weniger günstig waren unsere Erfolge bei den alkylirten *o*-Nitränilinen.

Genf. Universitätslaboratorium.

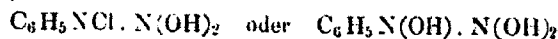
¹⁾ W. Antenrieth und O. Hinsberg: Archiv f. Pharm. 29, Heft 6.

573. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Diazoverbindungen.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 25. November.)

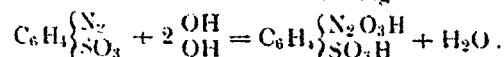
Die in den folgenden Zeilen kurz beschriebenen Versuche sind bereits vor drei Jahren angestellt worden; veranlasst wurden sie durch die Erfahrungen, welche ich bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chinone gemacht hatte, ich erwartete bei den Diazoverbindungen, deren Bromadditionsproducte ja schon lange bekannt sind, eine ähnliche Additionsfähigkeit in Bezug auf Cl.OH anzutreffen, wie sie z. B. α und β -Naphthochinon zeigen; eine directe Aufnahme von Cl.OH oder von 2 OH erschien mir durchaus wahrscheinlich. Aus dem Diazobenzol hoffte ich eine der beiden folgenden Verbindungen:



resp. deren Anhydride darstellen zu können.

Mit der *p*-Diazobenzolsulfosäure habe ich in der That ein günstiges Resultat erzielt, doch geht die Addition weiter, es werden von dieser Verbindung, wenn sie der Einwirkung von Chlorkalk ausgesetzt wird, sogar 4 OH unter Abspaltung von Wasser aufgenommen; der entstehende Körper besitzt die Zusammensetzung: $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{matrix} \text{N}_2\text{O}_3\text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}\right.$.

Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:



Die Salze des Diazobenzols reagiren ebenfalls mit Chlorkalk, aber sehr heftig, es tritt Verharzung, unter Umständen, wie beim salpetersauren Salz, auch Verpuffung ein.

An Stelle von Chlorkalk versuchte ich dann übermangansaures Kali¹⁾, doch bin ich damit nicht weit gekommen, da inzwischen Bamberger's erste Publication über die Oxydation von Diazoverbindungen erschien.

Die Einwirkung von Chlorkalk ist dann später noch bei einigen andern Diazoverbindungen studirt worden, so z. B. bei den Diazo-

¹⁾ Ein merkwürdiges Product giebt *p*-Diazobenzolsulfosäure, wenn sie mit einer Lösung von Kaliumpermanganat in der Kälte übergossen wird: sie verwandelt sich in kleine bläulich-schwarze, in Wasser schwer lösliche Nadeln, welche in trockenem Zustand beim Erhitzen mit ausserordentlicher Heftigkeit explodiren. Auch gegen Druck oder Stoss scheint die Verbindung unter Umständen sehr empfindlich zu sein: wir haben bei dem ersten Versuche, wo ohne besondere Vorsicht gearbeitet wurde, beim Umrühren der Flüssigkeit mit einem Glassab eine heftige Explosion beobachtet, welche zu einer vollständigen Zertrümmerung des Becherglases führte.

phenolen¹⁾, hier tritt indessen keine Oxydation ein, es werden nur gechlorte Diazophenole gebildet, ganz in Uebereinstimmung mit verschiedenen früheren Beobachtungen. Ferner wurde mit *m*-Diazobenzolsulfosäure, sowie Diazosulfosäuren der Toluol- und Naphthalinreihe experimentirt; diese scheinen alle in derselben Weise zu reagiren, wie die *p*-Diazosulfosäure, die entstehenden Verbindungen sind indessen sehr schwierig in reinem Zustand zu erhalten. Greifbare Resultate habe ich in der That bis jetzt nur bei der *p*-Diazobenzolsulfosäure erhalten und das ist auch der Grund, weshalb ich nichts über diese Versuche mitgetheilt habe. Wenn ich das jetzt nachhole, so geschieht es, weil ich meine Untersuchungen gerne wieder aufnehmen möchte; die mit grosser Lobhaftigkeit geführte Discussion über die Constitution der Diazoverbindungen ist in ein Stadium getreten, wo möglicherweise Versuche mit Chlorkalk nach der einen oder andern Richtung klärend wirken können; es ist gewiss von Interesse, die neuerdings von Hantzsch beschriebenen beiden Formen der *p*-Diazobenzolsulfosäure der Einwirkung von unterchloriger Säure zu unterwerfen.

Die Darstellung der Verbindung $C_6H_4 \begin{matrix} \{N_2O_3H \\ \{SO_3H \end{matrix}$ bietet keine Schwierigkeit dar; man übergiesst *p*-Diazobenzolsulfosäure mit etwas Wasser, fügt etwa die zehnfache Menge Eis hinzu und setzt nun auf einmal unter gutem Rühren eine mit etwas Eis versetzte Chlorkalklösung (5–6 pCt. Cl. OH enthaltend) in geringem Ueberschuss hinzu. Auf 6 g trockene Diazosäure sind ungefähr 140 g einer 6 procentigen Lösung nöthig; theoretisch berechnen sich nach der oben gegebenen Gleichung 120 g. Die Diazosäure geht rasch mit bräunlich-gelber Farbe in Lösung, Chlor wird in bemerkbarer Menge nicht frei, es tritt nur ein schwacher Geruch nach Chlorpikrin auf; das Eis schmilzt rasch und muss dann erneuert werden. Die klare bräunliche Flüssigkeit bleicht sehr energisch Pflanzenfarben, entwickelt aber, mit Salzsäure versetzt, merkwürdigerweise nur Spuren von Chlor. Nach einigem Stehen beginnt die Abscheidung des Kalksalzes der neuen Säure, die Flüssigkeit wird etwas heller, verliert allmählich ihr Bleichvermögen und wird zuletzt sauer. Man filtrirt dann das Kalksalz ab, wäscht es mit etwas Wasser und führt es durch Erhitzen mit Sodalösung in das gut krystallisirende Natronsalz über. Aus diesem wird das schwerlösliche Silbersalz dargestellt, welches man zur Gewinnung der freien Säure durch Salzsäure zerlegt.

Die vom Kalksalz abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur noch wenig Säure, ihre Verarbeitung lohnt sich nicht. Die Ausbeute bleibt hinter der theoretischen zurück, da die Mutterlauge des Natronsalzes viel

¹⁾ Merte, Inaugural-Diss. Marburg, Juli 1893.

Salz zurückhält; ohne Schwierigkeit kann man aus 30 g Diazobenzol-sulfosäure 14—15 g reines Natriumsalz erhalten.

Die Säure $C_6H_4(N_2O_3H)SO_3H$ ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich, sie wird am besten aus einem Gemisch von Wasser und Salzsäure (1:1) umkrystallisirt. Röthlich-gelbe, feine Nadeln, welche beim Erhitzen schwach verpuffen; einbasisch, von stark sauren Eigenschaften. Die wässrige Lösung wird auch bei Gegenwart von Salzsäure oder Salpetersäure durch Chlorbaryum oder Chlorcalcium gefällt.

Analyse: Ber. für $C_6N_2O_6SH_6$.

Procente: C 30.74, H 2.56, N 11.95.

Gef. » » 30.50, » 3.12, » 11.77.

» 30.81 (nach Messinger.)

Das Natriumsalz, $C_6H_4(N_2O_3H)SO_3Na, H_2O$, krystallisirt in bräunlich-rothen, glänzenden Blättern oder in dickeren prismatischen Krystallen, welche Dichroismus zeigen. In heissem Wasser löst es sich leicht mit intensiv braunrother Farbe, weniger löslich ist es in kaltem Wasser. Alkohol löst es nicht.

Analyse: Ber. für $C_6N_2O_6SH_5Na$.

Procente: H_2O 6.16, S 11.69.

Gef. » » 6.88, » 12.28.

Die Wasserbestimmung wurde bei 150° ausgeführt, die Schwefelbestimmung durch Erhitzen mit Kaliumchlorat und Soda.

Das Baryumsalz, $C_6H_4(N_2O_3H)SO_3Ba$, bildet gelblich weisse, sehr kleine Nadelchen, es ist in Wasser kaum löslich, auch von verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure wird es nicht gelöst.

Analyse: Ber. Procente: Ba 22.75.

Gef. » » 22.98.

Das Silbersalz, $C_6H_4(N_2O_3H)SO_3Ag$, scheidet sich in bräunlich-gelben, etwas ins Rothe gehenden Blättchen oder Nadeln ab, wenn eine wässrige Lösung des Natriumsulzes mit Silbernitrat versetzt wird. In Wasser wenig löslich.

Analyse: Ber. für $C_6N_2O_6SH_5Ag$.

Procente: C 21.11, H 1.46, N 8.23, S 9.39, Ag 31.64.

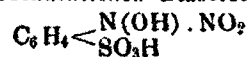
Gef. » I. » 21.66, » 1.75, » 8.31, » 9.80, » 31.07.

II. » 21.39, » 31.45.

I mit Kupferoxyd verbrannt, II nach Messinger. Die Schwefelbestimmung wurde durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure ausgeführt.

Versuche, aus dem Silbersalz den Methylester darzustellen, haben bis jetzt ein negatives Resultat ergeben, es wurde immer die freie Säure erhalten.

Was die Constitution der Säure angeht, so glaubte ich sie auf Grund der allgemein gebräuchlichen Diazoformel durch



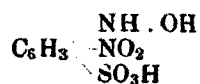
ausdrücken zu dürfen, wonach die Verbindung ein Oxynitramin der Sulfanilsäure sein würde. Bei der Reduction mit Zinnchlorür erhielt ich aber nicht die erwartete Hydrazinsulfonsäure, sondern eine Diamidobenzolsulfonsäure, ganz augenscheinlich identisch mit der von Nietzki und Lerch¹⁾ beschriebenen Säure.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Säure ergab:

Ber. Procente: C 38.26, H 4.26, N 14.92.

Gef. » » 37.84, » 4.26, » 15.02.

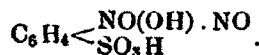
Dieses Resultat schien mir nicht in Einklang zu stehen mit der oben gegebenen Auffassung, ich glaubte Formeln in Betracht ziehen zu sollen, in welchen beide Stickstoffatome mit dem Benzolkern in Bindung stehen. Die inzwischen von Bamberger an verschiedenen aromatischen Nitraminen gemachten Beobachtungen lassen aber die Bildung einer *o*-Diamidosäure aus dem Oxynitramin durchaus wahrscheinlich erscheinen; man wird aber immerhin ins Auge fassen müssen, ob die Umlagerung, welche zu einem *o*-Benzolderivat führt, nicht schon früher eingetreten ist, dann käme der Verbindung wohl die Formel:



zu.

Diese Frage will ich dadurch zu entscheiden suchen, dass ich in alkalischer Lösung reducire.

Legt man aber statt der Kekulé'schen Diazoformel die Blomstrand-Erlenmeyer'sche Formel zu Grunde, so kommt man zu dem Ausdruck



Ob es gelingen wird, diese Formel zu beweisen, muss ich vorläufig dahingestellt sein lassen.

Wichtig dürfte noch die Darstellung von Zwischenproducten sein; dass solche entstehen, ergibt sich aus folgender Beobachtung: Säuert man die Chlorkalkflüssigkeit in dem Augenblick an, wo die Abscheidung des Kalksalzes beginnt (vergl. oben) und lässt dann stehen, so mischt sich dem Kalksalz ein in feinen gelben Nadeln krystallisirender, in Alkohol leicht löslicher Körper bei. Dieser ist indifferent gegen Alkali, wird aber mit Chlorkalklösung längere Zeit in Berührung in das Kalksalz der beschriebenen Säure übergeführt.

¹⁾ Diese Berichte 21, 3220.

574. Carl Goldschmidt: Ueber eine Synthese des 3.5-Methylphenylpyrazols.

(Eingegangen am 27. November.)

Beim Studium der Eigenschaften des Phenylmethylisoxazols bin ich auf eine Reaction gestossen, die vielleicht nicht ohne Interesse ist. Es gelingt nämlich, den Sauerstoff des Isoxazols durch die Imidgruppe zu ersetzen und ein an den Stickstoffatomen nicht substituirtes Pyrazol zu erhalten.

Das nach früheren Angaben bereitete Phenylmethylisoxazol wurde mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak während 14 Stunden im Einschlussrohr auf 240° erhitzt. Nach dem Erkalten und Oeffnen des Rohres wurde der Alkohol verdampft und das zurückbleibende, ~~dunkle Oel mit Aether aufgenommen.~~

Der Siedepunkt des Oeles liegt bei 320°. Das Destillat erstarrte zu filzigen Nadelchen, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 126 bis 127° schmolzen. Die Base hat einen eigenthümlichen süsslichen Geruch, ist mit Wasserdampf schwer flüchtig.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot C : CH \cdot C \cdot CH_3$
 $NH \text{---} N$

Procente: N 17.73.

Gef. » » 17.95.

Aus der Lösung in Aether fällt Salzsäure ein bei 205° schmelzendes Salz aus. Die Base zeigt also die Eigenschaften des von Sjollemma aus Benzoylacetone und Hydrazin bereiteten 3.5-Methylphenylpyrazols¹⁾.

575. Wilh. Euler: Synthese der β -Methylpentamethendi- und -monocarbonsäure.

[Aus der Dissertation des Verfassers mitgetheilt von Johannes Wislicenus.]

(Eingegangen am 25. November.)

Im vorigen Jahre kam in diesen Berichten²⁾ aus hiesigem Laboratorium eine Arbeit von W. Stauss zur Veröffentlichung, welche eine neue Synthese der Pentamethencarbonsäure kennen lehrte. Der Genannte hatte durch Einwirkung von Tetramethendibromür auf Dinatriummalonsäureester den Diäthylester der Pentamethen-1.1-dicarbonsäure und aus letzterer beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung die Pentamethencarbonsäure gewonnen. Diese Synthese ver-

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 349.

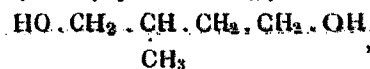
²⁾ Diese Berichte 27, 1228.

läuft analog der von Perkin jun. und Colman¹⁾ schon 1888 ausgeführten Darstellung der α -Methylpentamethencarbonsäure aus dem Methyltetramethendibromür und der von Perkin jun. und Harworth²⁾ 1893 aus Pentamethendibromür dargestellten Hexamethencarbonsäure. Schon damals war ich mit der Ausführung der Versuche beschäftigt, über welche im Folgenden berichtet werden soll.

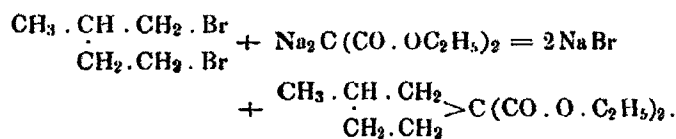
Es gilt zunächst, das Nitril der Brenzweinsäure, $\text{CN} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, zu bereiten, dieses in das Diamid des β -Methyl-

pentamethens, $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{NH}_2 \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{matrix}$, überzuführen, aus demselben durch

Salpetersäure das β -Methylpentamethenglycol,



darzustellen und das mittels Bromwasserstoff aus ihm gewonnene Dibromid auf Dinatriummalonsäureester einwirken zu lassen:



1. Darstellung des Brenzweinsäurenitrils. Dasselbe ist zum ersten Male von Simpson³⁾ behufs der Synthese von Brenzweinsäure aus Propylendibromür und Cyankalium als zwischen 277° und 290° überdestillierende Flüssigkeit erhalten worden. Das Verfahren liefert jedoch ausserordentlich geringe Ausbeute neben grossen Mengen von dunklen Schmierem, man mag die Bedingungen, unter denen die Umsetzung vorgenommen wird, variiren wie man will. Ebenso unzureichend waren die Ergebnisse nach der Methode von Pinner⁴⁾, der beim Erhitzen von Allylchlorür mit Cyankalium etwas Propylendicyanür erhielt. Die besten Ausbeuten erhielt ich noch, wenn ich Allyljodür anwendete, einer Notiz von Claus⁵⁾ folgend, der beim Verseifen des aus letzterem und Cyankalium gewonnenen Allylcyanürs neben Krotonsäure etwas Brenzweinsäure gewonnen hatte. Der von mir schliesslich eingeschlagene Weg war der folgende.

Ein starkwandiger Rundkolben mit weitem Halse wurde mit 200 g Allyljodür, 150 g fein gepulvertem reinem Cyankalium und 200 g absolutem Alkohol beschickt und mit einem Kork geschlossen, in dessen Durchbohrung ein vertikal gestellter Kugelkühler eingefügt war. Durch das Innere des Kühlrohres ging, in zwei Führungen

¹⁾ Diese Berichte 21, 739. ²⁾ Diese Berichte 26, 2247.

³⁾ Ann. d. Chem. 121, 160. ⁴⁾ Diese Berichte 12, 2053.

⁵⁾ Diese Berichte 5, 612. und Ann. d. Chem. 191, 33.

ruhend, ein bis fast auf den Boden des Kolbens reichender, unten in vier Glasschaukeln endender Glasstab, dessen oberer über den Kühler hervorragender Theil eine horizontale hölzerne Riemenscheibe trug, welche in passender Weise durch eine Turbine dauernd in Drehung versetzt werden konnte. Der Kolben wurde unter stetem Umrühren des Inhaltes, wodurch das Zusammenbacken des ausgeschiedenen Jodkaliums verhindert und infolge der steten Mischung die Umsetzung beträchtlich beschleunigt und vervollständigt wurde, etwa 6 bis 7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann unter weitergehendem Rühren erkalten gelassen. Der Inhalt wurde auf dem Filter abgesogen, die Salzmasse mit möglichst wenig absolutem Alkohol ausgewaschen und aus den gesammelten Filtraten zunächst der Weingeist abdestillirt. Der Rückstand wurde dann der fractionirten Destillation unterworfen.

Weitaus die Hauptmenge, 35 pCt. vom Gewichte des angewandten Allyljodürs, ging zwischen 173° — 174° über und bestand aus der von Pinner¹⁾ für das Nitril der β -Aethoxybuttersäure gehaltenen Verbindung $C_6H_{11}NO$.

Analyse: Ber. Procente: C 63.71, H 9.73, N 12.39.
Gef. » » 63.67, 63.66, » 9.78, 9.79, » 12.76, 12.81.

Der Siedepunkt stieg dann schnell auf 240° , indem jetzt bis gegen 260° das Brenzweinsäurenitril überging. Zweckmässiger ist es, dasselbe im luftverdünnten Raume (bei 20 mm Druck zwischen 130° und 140°) abzudestilliren. Die Ausbeute betrug auch hier nur etwa 5 pCt. vom Jodallylgewichte (400 g aus 8 kg C_3H_5J), war aber doch wesentlich besser als nach irgend einem anderen Verfahren.

2. Darstellung des β -Methyltetramethen-Diamins. Diese dem von Ladenburg²⁾ dargestellten Pentamethendiamin isomere Basis ist bereits von H. Oldach³⁾ als zwischen 172 und 173° siedende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit aus Brenzweinsäurenitril gewonnen worden. Ich habe mich im Wesentlichen derselben Methode der energischen Einwirkung von metallischem Natrium auf die absolut-alkoholische Lösung des Nitrils bedient, aber das sehr zerfliessliche Chlorwasserstoffsalz, welches Oldach nicht in analysenreinem Zustande zu gewinnen vermochte, rein dargestellt. Es gelingt dies ohne grosse Schwierigkeit, wenn man die nach dem Entfernen des Alkohols mit Wasserdampf überdestillirte milchig getrübe Flüssigkeit mit Salzsäure nahezu neutralisirt, zur Trockne abdampft und das röthlich gefärbte rohe Chlorhydrat im Mörser mit wenig kaltem absolutem Alkohol zerreibt. Das Ungelöste wird auf dem Saugfilter gesammelt und mit kleinen Mengen Alkohol gewaschen, bis es farblos

¹⁾ Diese Berichte 12, 2057.

²⁾ Diese Berichte 19, 780.

³⁾ Diese Berichte 20, 1654.

geworden ist. Es lässt sich dann aus heissem wasserfreien Alkohol umkristallisiren und bildet so zu Warzen gruppirte, sehr zerfliessliche Nadeln, welche in vollkommen trockenem Zustande bei 144—145° schmelzen und dann den der Formel $C_5H_{16}N_2Cl_2$ entsprechenden Chlorgehalt besitzen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 40.57.

Gef. » » 40.51, 40.36.

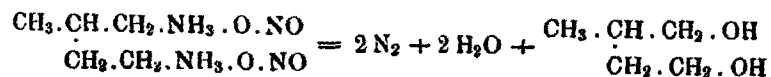
Aus 10 g Nitril erhielt ich im Durchschnitt 6 g reines Salz oder 32 pCt. der theoretischen Ausbeute.

3. Umwandlung des Diamins durch Salpetrigsäure. Das von Gustavson und Demjanoff¹⁾ für die Darstellung von Tetramethenglycol aus Tetramethendiamin ausgearbeitete Verfahren ist auch für das β -Methyltetramethendiamin verwendbar.

Je 50 g reines Chlorwasserstoff-Diamin wurden in wenig Wasser gelöst und allmählich unter Eiskühlung mit der äquivalenten Menge Silbernitrit vermischt. Die von dem sofort gebildeten Chlorsilber abfiltrirte Lösung wurde in einem geräumigen Kolben allmählich im Oelbade erwärmt und die zuerst bei 80° sich entwickelnden Gase und Dämpfe zunächst in eine von Eis umgebene Vorlage geleitet, von welcher aus sie eine mit Natronlauge gefüllte Flasche und dann eine mit Brom beschickte U-förmige Röhre passirten. Die Temperatur wurde allmählich bis 140° gesteigert. In der Vorlage sammelte sich eine widerlich riechende Flüssigkeit. Das durch das Brom unabsorbirt hindurchgehende Gas war Stickstoff.

Wie bei der Zersetzung des Tetramethendiamins geht auch hier der Process in sehr verwickelter Weise vor sich.

Das normale, eigentlich zu erzielende Product, das nach der Gleichung:



entstehende β -Methyltetramethenglycol befindet sich noch im Reactionsgefässe und wird durch Rectification dieses Rückstandes — am besten im Vacuum (20 mm Druck zwischen 115 und 140°) — als hellgelbliche, schwer bewegliche, mit Wasser mischbare Flüssigkeit erhalten, welche bei der Analyse nicht ganz stimmende Zahlen ergab. Formel $C_5H_{12}O_2$.

Analyse: Ber. Procente: C 57.69, H 11.54.

Gef. » » 56.80, 56.58, » 10.27, 10.08.

Da mir nicht ganz 20 g davon zu Gebote standen, verzichtete ich auf weitere Reinigung und wandelte den geringen Vorrath lieber

¹⁾ Diese Berichte 25, Ref. 912. Ausführlich Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1892, 346—355.

Dass der Alkohol ein ungesättigter ist, geht daraus hervor, dass seine Lösung in Chloroform Brom sofort entfärbt, und zwar fast genau die einem Molekül entsprechende Menge. Nach dem Abdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein schweres, etwas gefärbtes Oel, das mit Wasserdämpfen farblos überdestillirt und nun nach dem Trocknen genau die der Formel $C_5H_{10}Br_2O$ entsprechende Brommenge enthält.

Analyse: Ber. Procente:	Br 65.04.
Gef. » aus Alkohol der Fraction 70—100° »	64.83.
» » » » » » » 115—130° »	65.11.

Die Thatsache, dass für den Alkohol auch nach möglichst vollkommener Reinigung absolut kein constanter Siedepunkt erreicht werden konnte, spricht dafür, dass die beiden möglichen ungesättigten Verbindungen neben einander entstanden waren.

Das in der U-förmigen Röhre vorgelegte Brom hinterliess nach dem Abdunsten — zuletzt im Vacuum über Natronkalk — etwa 4 g eines schweren, nicht unzersetztes destillirbaren Oeles von hohem Bromgehalte.

Analyse: Gef. Procente: Br 79.38, 79.60.

Obgleich dieselbe die für die Formel $C_5H_8Br_4$ berechnete Zahl (82.47 pCt.) nicht ganz erreicht, spricht sie doch dafür, dass bei der Diazotirung zum Theil statt der ungesättigten Alkohole unter nochmaligem Wasseraustritte der Kohlenwasserstoff C_5H_8 , wahrscheinlich



entstanden ist, dessen Tetrabromüre sich nur etwas Dibromür des in geringen Mengen mit dem Stickstoffstrome in das Brom gelangten ungesättigten Alkohols beigemischt war.

4. Darstellung des β -Methyltetramethen-Dibromürs. Etwa 25 g des oben beschriebenen, nicht ganz reinen Glycols wurden bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt und im zugeschmolzenen Rohr 5—6 Stunden auf etwa 110° erhitzt. Das Reactionsproduct ist ein dunkles Oel, welches mit Wasserdampf leicht übergeht und dabei farblos gewonnen wird. Die Ausbeute betrug 23 g. Ganz rein war es indessen auch jetzt noch nicht, da der Bromgehalt nur zu 67.07 pCt. statt des für die Formel $C_5H_{10}Br_2$ berechneten Werthes von 69.56 gefunden wurde. Bei der geringen zur Disposition stehenden Menge verzichtete ich auf weitere Reinigung und liess die Verbindung direct mit Natriummalonsäureester reagiren.

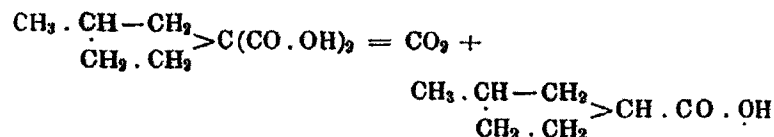
5. β -Methylpentamethendicarbonsäure. In einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben wurden 3.6 g Natrium in 43 g absolutem Alkohol gelöst, nach Wiederabkühlung 12.5 g Malonsäureester und 18 g des unreinen Dibromids hinzugegeben. Die Abscheidung

von Bromnatrium trat sofort ein, doch wurde schliesslich noch 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die jetzt fast neutral reagierende Flüssigkeit wurde dann mit Wasser versetzt bis alles Bromnatrium gelöst war, der Alkohol zunächst über freiem Feuer abdestillirt und die rückständige wässrige Lösung ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des ätherischen Auszuges hinterblieben 17 g des neuen Esters, welche bei 18 mm Druck rectificirt wurden. Von 75° bis 135° gingen etwas unverändertes Bromür und Malonsäureester über, während die Hauptmenge nun bis 155° und ein kleiner Rest bis 175° überging. Diese höher siedenden Antheile wurden mit 10procentiger wässrig-alkoholischer Aetzkalklösung verseift, der Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure neutralisirt und mit Bleinitrat ausgefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die filtrirte saure Lösung auf ein geringes Volumen verdampft und dann im Vacuum über Schwefelsäure weiter eingeeengt. Es schossen jetzt farblose Prismen an, die nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser ihren Schmelzpunkt nicht mehr änderten und die erwartete Zusammensetzung der β -Methylpentamethen-

dicarbonsäure,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}(\text{CO} \cdot \text{OH})_2 = \text{C}_8 \text{H}_{12} \text{O}_4, \text{ be-}$$
 sassen.

Analyse: Ber. Procente: C 55.81, H 6.97.
Gef. » » 55.79, » 7.12.

Die Säure ist in kaltem Wasser reichlich, in heissem sehr leicht löslich, krystallisirt sehr schön in farblosen glasglänzenden Prismen und schmilzt bei 140—142°, worauf sofort die Entwicklung von Kohlensäure beginnt. Dabei entsteht nach der Gleichung



die

6. β -Methylpentamethencarbonsäure, welche nahe um 220° als farbloses, ziemlich unangenehm riechendes Oel destillirt. Die Menge war so gering, dass ich von weiterer Reinigung durch Umdestilliren absehen und mich auf die Darstellung und Analyse einiger Salze beschränken musste.

β -Methylpentamethencarbonsaures Calcium wird leicht durch Neutralisiren der wässrigen Säure mit Calciumcarbonat gewonnen und krystallisirt bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung in langen, strahlig verwachsenen, glashellen Prismen von der Formel $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Analyse: Ber. Procente: H₂O-Verlust bei 100° 23.43, Ca 10.41.
 Gef. » » » » 23.28, » 10.66.

β -Methylpentamethencarbonsaures Silber fällt aus der Lösung des Calciumsalzes durch Silbernitrat als weisser Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen sich der Formel C₇H₁₁AgO₂ entsprechend zusammengesetzt erwies.

Analyse: Ber. Procente: C 35.74, H 4.68, Ag 45.96.
 Gef. » » » 35.71, » 4.79, » 46.11.

Leider standen mir nicht genügende Mengen der Säure zur Disposition, um entscheiden zu können ob die Säure eine einheitliche Substanz oder ein Gemenge zweier Isomerer, d. h. einer Cis- mit einer Trans- β -Methylpentamethencarbonsäure war, von denen die erstere die Methyl- und Carboxyl-Gruppen auf der gleichen, die zweite dagegen auf den beiden verschiedenen Seiten der Ebene des Pentamethenringes enthielt.

Leipzig, I. chemisches Universitätslaboratorium.

576. Richard Meyer und Heinrich Meyer: Studien in der Phtalein-Gruppe.

(Eingeg. am 13. November.)

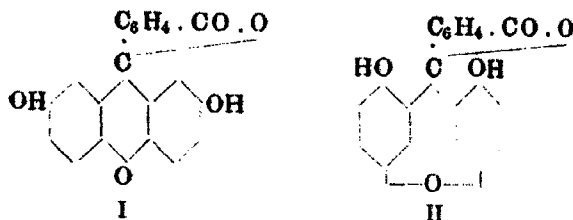
Während die Constitution des Fluoresceins — abgesehen von der Frage nach der chinoiden Structur — nun festgestellt ist, bleibt es noch immer unverständlich, weshalb das isomere Hydrochinon- und das homologe Orcinphtalein in ihren Eigenschaften von dem Fluorescein so völlig abweichen.

Wir haben deshalb diese beiden Körper zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Dabei ergab sich die überraschende Thatsache, dass bei der Condensation von Phtalsäureanhydrid und Orcin drei isomere Phtaleine entstehen, unter ihnen, neben dem längst bekannten, auch das wahre Fluorescein der Orcinreihe. Dasselbe giebt grün fluorescirende Alkalilösungen und wird durch Brom in ein Eosin übergeführt. Dieser Theil der Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen und soll in einer folgenden Abhandlung mitgetheilt werden.

Hydrochinonphtalein.

Das Hydrochinonphtalein muss nach seiner Bildungsweise eine der beiden folgenden Formeln haben¹⁾:

¹⁾ Eine unsymmetrische Combination aus I und II ist wohl auszuschliessen.



Die erste möchte man von vornherein für wahrscheinlicher halten; sie enthält den Pyronring und lässt das Hydrochinonphtalein, wie das Fluorescein, als ein Dioxyfluoran erscheinen. Aber das Hydrochinonphtalein ist offenbar kein Fluorescein; weit mehr als diesem schliesst es sich in seinen Eigenschaften dem Phenolphthalein an. Vor allem besitzen seine alkalischen Lösungen starke Färbung aber keine Spur von Fluorescenz.

Nach der zweiten Formel wäre das Hydrochinonphtalein kein Fluoranderivat, sondern das Anhydrid eines Tetraoxydiphenylphthalids; statt des sechsgliedrigen Pyronringes enthielte es einen Achtring. Von einem solchen Ringe wäre offenbar eine weit geringere Beständigkeit als von dem selbst gegen energische Eingriffe sehr widerstandsfähigen Pyronringe zu erwarten.

Wir haben einige Versuche angestellt, um diese Fragen womöglich zu beantworten. Eine bestimmte Entscheidung haben dieselben nicht gebracht; aber sie haben einige Beiträge zur Kenntniss des Hydrochinonphtaleins geliefert, welche im Folgenden mitgeteilt werden sollen.

Zunächst suchten wir darüber ins Klare zu kommen, ob vielleicht das Hydrochinonphtalein doch ein Fluoranderivat sei.

Aber weder liess sich nach dem, beim Fluorescein mit Erfolg angewandten Verfahren¹⁾ eine solche Beziehung nachweisen, noch führten Spaltungsversuche mit rauchender Salzsäure oder mit schmelzendem Aetzkali zum Ziele. In der Kalischmelze zeigt das Hydrochinonphtalein, selbst bei verhältnissmässig hohen Temperaturen, eine bedeutende Widerstandsfähigkeit. Erst beim Siedepunkte des *p*-Nitrotoluols (238°) konnte Abspaltung von Benzoesäure constatirt werden; daneben wurde in geringer Menge ein gelbes Harz erhalten, welches mit Kaliumchromat-Schwefelsäure Chinongeruch erkennen liess. Auch bei höheren Temperaturen wurden keine entscheidenden Resultate erzielt.

Es wurde nun versucht, krystallisierte Salze des Hydrochinonphtaleins zu erhalten. Ist dieses ein Dioxyfluoran, so darf man die Bildung zweiwerthiger Salze erwarten; enthält es aber einen achtgliedrigen Anhydridring, so konnte dieser bei der Salzbildung ge-

¹⁾ R. Meyer und H. Hoffmeyer, diese Berichte 25, 1385.

sprengt werden und die Salze als Derivate eines Tetraoxydiphenylphtalids vier Aequivalente Metall enthalten. Indessen gelang es nicht, Alkali- oder andere Salze des Hydrochinonphtaleins in krystallisirter Form darzustellen. Dagegen wurde bei der Einwirkung von Ammoniak die Bildung einer farblosen, schön krystallisirenden Verbindung beobachtet, welche sich bei der Untersuchung als

Imidohydrochinonphtalein, $C_{20}H_{13}NO_4$

erwies. Werden 10 g Hydrochinonphtalein (nach Ekstrand dargestellt) in 150 cem concentrirtem wässrigen Ammoniak gelöst und dann aufgeköcht, so verschwindet rasch die violette Farbe und ein pulveriger, durch eine geringe Beimengung hellroth gefärbter Niederschlag fällt aus. Unter dem Mikroskope zeigte sich, dass er aus kleinen linsenförmigen Krystallen besteht. Aus der Mutterlauge fallen Säuren noch eine gewisse Menge desselben Körpers. Durch Lösen in Alkohol, Kochen mit Thierkohle und Zusatz von Wasser zu der heiss filtrirten Flüssigkeit wird er in farblosen, stark glänzenden kleinen sechseckigen Tafeln erhalten.

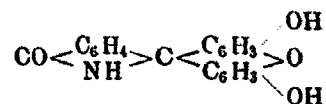
Die Verbrennung der im Xylolbade getrockneten Substanz gab nur bei innigem Mischen mit pulverigem Kupferoxyd stimmende Resultate:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{13}NO_4$.

Procente: C 72.51, H 3.92, N 4.23.

Gef. » » 72.64, » 4.12, » 4.05, 4.22.

Dies ist die Zusammensetzung eines Imidohydrochinonphtaleins von der muthmaasslichen Constitution



Hiernach reiht sich der Körper unmittelbar dem Imidophenolphtalein von G. Errera und G. Gasparini¹⁾ sowie dem Diimidophenolphtalein von Baeyer und Burkhardt²⁾ an, womit auch seine Eigenschaften übereinstimmen.

Das Imidohydrochinonphtalein schmilzt bei 310° noch nicht; bei weiterem Erhitzen zersetzt es sich unter Verkohlung und Abgabe von Ammoniak. In Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigäther ist es leicht löslich; schwer löslich in Benzol und Chloroform. Alkalien lösen es farblos; durch Säuren wird es aus dieser Lösung unverändert wieder ausgefällt. In diesem Zustand wird es von Aether leicht aufgenommen, während die Krystalle sich darin schwieriger lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe; Wasser scheidet es

¹⁾ Diese Berichte 27, Ref. 267.

²⁾ Ann. d. Chem. 202, 111.

wieder aus. Beim Kochen mit wenig verdünnter Schwefelsäure, mit rauchender Salzsäure oder mit concentrirter Natronlauge konnte keine Rückbildung von Phtalein beobachtet werden.

Auch das Imidohydrochinonphtalein konnte nicht in krystallisirte Salze übergeführt werden.

Schliesslich wurde dasselbe, aber gleichfalls ohne Erfolg, bei dem von Ekstrand¹⁾ beschriebenen Pentabromhydrochinonphtalein versucht; dasselbe war ganz nach Ekstrand's Vorschrift bereitet. Doch wurde die Gelegenheit benutzt, den Bromgehalt dieses Körpers zu bestimmen, was der Entdecker unterlassen hat.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_7Br_5O_2$.

Procente: Br 55.02.

Gef. » » 54.95, 54.91.

Der Körper zeigte die von Ekstrand angegebenen Eigenschaften; namentlich löst er sich in Alkalien farblos auf.

Nachdem die Versuche, das Hydrochinonphtalein oder seine Derivate in krystallisirbare Salze überzuführen, ergebnisslos verlaufen waren, bot sich noch die Möglichkeit, der Frage seiner Constitution durch Untersuchung der Acetyl- oder Benzoylderivate näher zu kommen. Ein Dioxyfluoran lässt nur die Bildung zweifach acylierter Verbindungen erwarten, während die zweite der in Betracht gezogenen Formeln auch die Existenz von Tetraacetyl- bzw. Tetrabenzoylderivaten als möglich erscheinen lässt.

Ekstrand erhielt durch Erhitzen des Phtaleins mit Essigsäureanhydrid das Diacetat, $C_{20}H_{10}O_6(C_2H_3O)_2$. Diese Thatsache kann aber zur Entscheidung zwischen den beiden Formeln nicht herangezogen werden, da unter den obwaltenden Bedingungen die Sprengung eines etwa vorhandenen Anhydridringes nicht zu erwarten ist. Ganz anders, offenbar günstiger für die Bildung eines Tetraderivates, liegen dagegen die Verhältnisse bei der Schotten-Baumann'schen Art des Operirens, bei welcher die Acylierung in wässrig-alkalischer Lösung ausgeführt wird. Der auf Grund dieser Erwägung ausgeführte Versuch führte indessen zu einem

Hydrochinonphtaleindibenzoat, $C_{20}H_{10}O_3(C_7H_5O)_2$.

7 g Phtalein werden in 300 ccm 10 procentiger Natronlauge gelöst, wobei die anfangs violette Farbe bald in eine bräunliche umschlägt. Man giebt nun 30 ccm Benzoylchlorid hinzu und versetzt darauf die Flüssigkeit durch einen Witt'schen Centrifugalrührer in lebhaftere Bewegung. Sofort erfolgt Trübung und Bildung eines weissen Niederschlages, der sich leicht absetzt. Man wäscht ihn mit

¹⁾ Diese Berichte 11, 713.

heissem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction und trocknet ihn scharf, wobei anhaftende, durch Waschen kaum zu entfernende Benzoesäure wegsublimirt. Umkrystallisiren aus Benzol und Waschen mit Alkohol liefert das Product bald rein weiss. Aus der ersten Mutterlauge fällt Zusatz von Alkohol noch eine weitere Menge reiner Substanz.

Das Hydrochinonphtaleindibenzoat krystallisirt in dicken, farblosen Nadeln vom Schmp. 252—253°. Es ist leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. In Alkalien ist es unlöslich und wird erst durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe, gleichfalls unter Verseifung.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{10}O_6(C_7H_5O)_4$.

Procents: C 75.21, H 3.91.

Ber. für $C_{20}H_{10}O_5(C_7H_5O)_3$.

Procents: C 75.55, H 3.74.

Gef. » » 75.76, 75.53, » 3.71, 3.65.

Die Analysen entscheiden für ein Dibenzoat; indessen beträgt der Unterschied der für die beiden Formeln berechneten Zahlen sowohl bei Kohlenstoff als bei Wasserstoff nur einige Zehntel Procent. Es erschien daher geboten, die Zusammensetzung der Verbindung noch anderweitig und sicherer zu controlliren. Ein Mittel hierzu bot die Molekulargewichtsbestimmung: die Molekulargrösse des Dibenzoates berechnet sich zu 540, diejenige des Tetrabenzoates zu 766.

Um die für Verbindungen wie die vorliegende geeigneten Versuchsbedingungen kennen zu lernen, wurde zunächst die Molekulargrösse des Fluoresceinbenzoates bestimmt. Diese Verbindung erhielt Baeyer durch Erwärmen von Fluorescein mit Benzoylchlorid in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 215°. Nach der Schotten-Baumann'schen Methode wurde derselbe Körper erhalten, jedoch in viel schlechterer Ausbeute als bei dem Hydrochinonphtalein. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 216—217°.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde durch Ermittlung der Gefrierpunkterniedrigung im Beckmann'schen Apparate ausgeführt. Bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel ergaben sich aber viel zu niedrige Werthe; die Löslichkeit des Körpers in kaltem Benzol ist, in Rücksicht auf die wegen des hohen Molekulargewichtes erforderliche grosse Menge der Substanz, zu gering. — Bessere Resultate wurden bei Anwendung von Naphtalin als Lösungsmittel erzielt:

Mol.-Gew.: Ber. für $C_{20}H_{10}O_5(C_7H_5O)_3$: 540.

» » $C_{30}H_{10}O_6(C_7H_5O)_4$: 766.

Gef. 490, 500.

Das Hydrochinonphtaleinbenzoat ergab folgende Zahlen:

Concentration auf 100 Naphtalin	Temperatur- erniedrigung	Molekular- gewicht
0.872	0.120°	509
1.83	0.253	507
2.667	0.338	553
3.655	0.461	555

Es liegt also auch hier unzweifelhaft das Dibenzoat vor.

Eine weitere Bestätigung erhielt dieses Ergebniss durch die directe Bestimmung der bei der Verseifung frei werdenden Benzoesäure (siehe die folgende Abhandlung). Auch hier wurde das Fluoresceindibenzoat zum Vergleiche herangezogen. Dieser Körper muss, ebenso wie Hydrochinonphtaleindibenzoat, bei der Verseifung 45.2 pCt. Benzoesäure liefern; die Tetrabenzoate dagegen 63.7 pCt. Es wurden erhalten:

aus Fluoresceindibenzoat . . . 45.6, 46.6 pCt.

» Hydrochinonphtaleindibenzoat 47.2, 46.9 46.1 pCt.

Die Versuche, über welche im Vorstehenden berichtet ist, führen zu dem Ergebnisse, dass der im Hydrochinonphtalein enthaltene Anhydridring eine sehr bemerkenswerthe Beständigkeit besitzt, so dass das Phtalein unter den eingehaltenen Bedingungen nicht in ein Tetraoxydiphenylphtalid übergeführt wird. Hiermit stimmen auch die Erfahrungen, welche Ekstrand¹⁾ an dem schon von Grimm²⁾ erhaltenen Hydrate des Hydrochinonphtaleins machte. Er glaubt, dass das Wasser als Krystallwasser und nicht unter Bildung eines Tetrahydrates ins Molekül eingetreten ist; insbesondere ist ihm die Darstellung eines Tetraacetylphaleins aus dem Hydrate nicht gelungen.

Das Hydrochinonphtalein aus diesen Gründen als ein Fluoranderivat und den in ihm enthaltenen Anhydridring als Pyronring zu betrachten, wäre offenbar zu weit gegangen. Sollte diese Auffassung richtig sein, so müsste der Mangel an Fluorescenz auf die Stellung der Hydroxylgruppen geschoben werden; ein Schluss, welcher im Hinblick auf die später mitzuthellenden Erfahrungen am Orciuphtalein nicht geradezu als unwahrscheinlich bezeichnet werden kann.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Laboratorium für analyt. u. techn. Chemie.

¹⁾ a. a. O. ²⁾ Diese Berichte 6, 506.

577. Richard Meyer und Heinrich Meyer:
 Ueber directe Bestimmung von Benzoyl- und Acetylgruppen.

(Eingegangen am 13. November.)

Es sind in der organischen Analyse bisher nur wenig Methoden zur quantitativen Bestimmung ganzer Atomgruppen bekannt. Als solche sind zu nennen: die Bestimmung von Methoxyl- und Aethoxylgruppen nach Zeisel¹⁾, diejenige von Acetylgruppen nach H. Schiff²⁾; die von C. Liebermann³⁾ bei der Untersuchung des Acetylquercetins ausgeführte Bestimmung des abgespaltenen Quercetins ist eine indirecte Acetylbestimmung.

In vielen Fällen kann aber gerade eine solche Bestimmung werthvolle Dienste leisten, da nicht selten, besonders bei Körpern von grossem Molekulargewichte, die Elementaranalyse keinen sicheren Aufschluss über die Zusammensetzung der fraglichen Verbindungen liefert. Ein derartiger Fall lag bei der Analyse des in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Hydrochinonphtaleinbenzoates vor: Die Formeln eines Di- und eines Tetrabenzoates weichen hier nur um etwa 0.3 pCt. im Kohlenstoff- und 0.17 pCt. im Wasserstoffgehalte von einander ab; die Menge der abzuscheidenden Benzoësäure würde dagegen eine Differenz von 18.5 pCt. ergeben.

Wir haben deshalb eine Methode zur directen Bestimmung von Benzoylgruppen ausgearbeitet. Sie ist der üblichen Methode zur Bestimmung flüchtiger Fettsäuren nachgebildet und kann auch zur Acetylbestimmung angewendet werden. Ihrer Natur nach setzt sie voraus, dass der zu untersuchende Körper sich durch alkoholisches Kali verseifen lässt und dabei ausser Benzoësäure bezw. Essigsäure keine sauren, mit Wasserdämpfen flüchtigen Bestandtheile abspaltet.

Nach zahlreichen Versuchen erwies sich die folgende Art zu operiren als zweckmässig.

Die gewogene Substanz (etwa 0.5 g) wird in einem Rundkolben von $\frac{1}{4}$ L Inhalt mit 30 bis 50 ccm Alkohol und überschüssigem Aetzkali unter Rückfluss erhitzt, bis vollständige Verseifung angenommen bezw. constatirt werden kann. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt durch Zusatz einer concentrirten Phosphorsäurelösung oder glasiger Phosphorsäure angesäuert⁴⁾ und darauf der Dampfdestillation unter Anwendung eines geeigneten Tropfenfängers unterworfen. Der Dampf wird zweckmässig in einer Zinkblechflasche entwickelt, welche

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 6, 989; 7, 406.

²⁾ Ann. d. Chem. 154, 11; diese Berichte 12, 1531.

³⁾ Diese Berichte 17, 1680.

⁴⁾ Phosphorsäure ist der Schwefelsäure vorzuziehen aus einem unten erhellenden Grunde.

mit Sicherheitsröhre versehen und zur grösseren Sicherheit mit Kalk oder Baryt beschickt ist. Während der Wasserdampf eingeleitet wird, erhitzt man den schief gestellten Kolben auf einem Sandbade oder Rabo'schen Trichter.

Es geht nun zuerst der Alkohol über, und das nicht flüchtige und in Wasser unlösliche Verseifungsproduct — z. B. Hydrochinonphalein oder Fluorescein — scheidet sich allmählich und krystallinisch aus. Letzterer Umstand ist von Wichtigkeit, weil plötzlich und daher amorph ausfallende Substanzen zuweilen harzige Beschaffenheit haben und dann die Benzoësäure einhüllen und ihre Uebertreibung durch die Wasserdämpfe erschweren. Wenn es nöthig ist, kann man die Bildung von solchen harzigen Ausscheidungen durch Anwendung grösserer Alkoholmengen und anfänglich langsamen Gang der Destillation vermeiden. Sobald je nach der zu erwartenden Benzoësäuremenge 1—1½ L Wasser übergegangen ist, werden 150 ccm frischen Destillates durch Titration auf einen Gehalt an Benzoësäure geprüft, und sobald dieser ausbleibt, die Destillation abgebrochen. Selbstverständlich werden die so resultirenden Theiltitrationen bei der Ermittlung des Gesamtergebnisses mit in Anrechnung gebracht.

Inzwischen dampft man das Destillat ein, nachdem man es mit einem Tropfen alkoholischer Rosolsäurelösung versetzt und mit einer gemessenen Menge $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge alkalisch gemacht hat. Das Eindampfen erfolgt am besten in grösseren Schalen aus Platin, Silber oder Nickel direct auf einer Spiritusflamme, z. B. der eines Barthel'schen Brenners. Die Anwendung von Leuchtgas verbietet sich wie weiter unten dargelegt wird. Sobald das ganze Destillat auf 100—150 ccm concentrirt ist, titrirt man das überschüssige Natron kochend mit $\frac{1}{10}$ Normalschwefel- oder Salzsäure zurück. Erst wenn nach 10 Minuten langem Kochen der Indicator sich nicht mehr roth färbt, ist die Titration zu Ende; man setzt nun noch einen Tropfen Alkalititer hinzu, so dass der Farbenschlag in Roth erfolgt, und kann dann ablesen.

Das ganze Verfahren erfordert etwa einen Arbeitstag. Zum Titriren verwendet man eine ungefähr $\frac{1}{10}$ normale Natronlauge, die man am besten auf frisch geschmolzene, eventuell durch Sublimiren gereinigte Benzoësäure einstellt. Als Indicator ist Rosolsäure oder Aurin zu verwenden; die anderen gebräuchlichen Indicatoren lassen keinen scharfen Farbenschlag mit Benzoësäure erkennen. Da die genannten Farbstoffe aber auch durch Kohlensäure afficirt werden, so ist längeres Kochen unbedingt erforderlich¹⁾.

¹⁾ Vergl. Scheiding, Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 79; Dobriner ebenda S. 259.

Die verwendete Phosphorsäure und das Kali müssen frei von salpetriger Säure und Salpetersäure sein. Ein Gehalt des Kalis an Chlorid, der in allen Handelssorten angetroffen wird, ist nicht schädlich, da die wässrige Phosphorsäure keine Salzsäure daraus frei macht; aus diesem Grunde ist die Anwendung von Schwefelsäure zu vermeiden.

Im Folgenden seien nun einige mit der beschriebenen Methode ausgeführte Analysen und Controlversuche angeführt.

0.4468 g Fluoresceindibenzoat wurden verseift und der Alkohol verdampft. Beim darauf folgenden Zusatz von Phosphorsäure schied sich das Fluorescein in dicken Flocken aus, welche sich im Verlaufe der Destillation zu harzigen Massen vereinigten. — Bei der Titration wurden gefunden: 0.1867 g Benzoëssäure = 41.8 pCt.; ber. 45.2 pCt. Das Deficit rührt von der harzigen Beschaffenheit des ausgeschiedenen Fluoresceins her, dessen schädlicher Einfluss oben erörtert wurde. Bei den folgenden Versuchen ist dieser vermieden.

Fluoresceindibenzoat.

1. 0.4556 g Substanz angewendet; verbraucht 17.22 ccm Natronlauge (1 ccm = 0.01206 g Benzoëssäure) = 0.2077 g Benzoëssäure = 45.6 pCt.
2. 0.4887 g Substanz; verbraucht 18.90 ccm Natronlauge = 0.2279 g Benzoëssäure = 46.6 pCt.

Hydrochinonphtaleindibenzoat.

1. 0.3641 g Substanz; verbraucht 14.24 ccm Natronlauge = 0.1717 g Benzoëssäure = 47.2 pCt.
2. 0.6082 g Substanz; verbraucht 23.63 ccm Natronlauge = 0.2850 g Benzoëssäure = 46.9 pCt.
3. 0.5440 g Substanz; verbraucht 20.80 ccm Natronlauge = 0.2508 g Benzoëssäure = 46.1 pCt.

Ber. für Dibenzoat 45.2 pCt., für Tetrabenzoat 63.7 pCt.

Wie man sieht, sind die gefundenen Werthe alle ein wenig zu hoch; der Zuvielverbrauch an Alkalititer beträgt bei den einzelnen Versuchen 0.2 bis 0.8 ccm.

Die Ursache dieses Fehlers wurde in der Aufnahme von salpetriger Säure während des Verdampfens der alkalischen Flüssigkeit erkannt. Diese stammt höchst wahrscheinlich aus den Verbrennungsgasen des angewendeten Brenners her. So gaben z. B. deutliche Reaction auf salpetrige Säure:

1. 15 ccm der zum Titiren verwendeten Natronlauge, nachdem sie mit nach und nach zugefügten 800 ccm destillirten Wassers in 9 Stunden auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft worden waren;

2. eine verdünnte Lösung reinsten, nitritfreien Aetzkalis, welche in reiner Laboratorium-Atmosphäre (während der Ferien) in einer

Platinschale mit directer Gasflamme in $1\frac{1}{2}$ Stunden auf ein kleines Volumen eingedampft waren;

3. eine gleiche Lösung wie unter 2. auf einem Barthel'schen Spiritusbrenner in $1\frac{1}{4}$ Stunden eingedampft.

Selbstverständlich waren die verwendeten Reagentien vor den Versuchen auf salpetrige Säure geprüft und frei davon befunden worden. — Die aufgenommene salpetrige Säure wurde mittels Jodkaliumstärke, ferner durch die Diphenylamin- und die Phenylen-diamin-Reaction nachgewiesen. Die Probe auf Wasserstoffsperoxyd fiel negativ aus.

Wird Leuchtgas als Heizstoff verwendet, so bedingt dessen Schwefelgehalt eine weitere Fehlerquelle, insofern aus den Verbrennungsproducten schweflige Säure bezw. Schwefelsäure aufgenommen wird. Hierauf ist schon mehrfach hingewiesen worden¹⁾, und wir haben uns durch einen directen Versuch von der Richtigkeit der Thatsache überzeugt. Aus diesem Grunde ist bei der Ausführung der Benzoylbestimmung die Anwendung des Spiritusbrenners vorgeschrieben.

Die Grösse des durch Aufnahme von Säure während der Verdampfung entstehenden Fehlers ergibt sich beispielsweise aus folgenden Versuchen.

1. 30.45 ccm $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge wurden in einer Platinschale auf dem Wasserbade mit nach und nach zugefügten 1400 ccm frisch destillirten Wassers in 8 Stunden eingedampft, eine Nacht stehen gelassen und wieder 1 Stunde lang concentrirt, darauf mit $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure zurücktitrirt. Verbraucht wurden 29.80 ccm. Demnach waren $30.45 - 29.80 = 0.65$ ccm $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge durch Aufnahme von Säure während des Eindampfens neutralisirt worden. Die Prüfung auf salpetrige Säure ergab starke Bläuung der Jodkaliumstärke.

2. 11.6 ccm $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge wurden unter stetem Nachfüllen reinen Wassers auf dem Wasserbade eingedampft und nun titrirt. Verbraucht 10.6 ccm $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure: es waren also $11.6 - 10.6 = 1$ ccm $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge während des Eindampfens neutralisirt worden. — Der Flüssigkeit wurde nun behufs directer Bestimmung der salpetrigen Säure der Indicator durch Aether entzogen, dieser weggedampft und darauf die salpetrige Säure mit Kaliumpermanganat titrirt. Es wurden 0.0022 g HNO_2 gefunden, während 1 ccm $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge 0.0047 g HNO_2 entsprechen. Die Differenz zwischen diesen beiden Bestimmungen ist offenbar der neben der salpetrigen Säure aufgenommenen Schwefelsäure zuzuschreiben.

¹⁾ E. v. Meyer, Journ. prakt. Chem. 42, 270; O. Binder, Ztschr. f. analyt. Chem. 26, 607; Priwoznik, diese Berichte 25, 2200, 2676.

O. Binder¹⁾ constatirte beim Abdampfen von 1 L Wasser in mit Trichter bedeckter Schale die Aufnahme von 0.021 bis 0.019 g SO₂ und empfiehlt zur Vermeidung dieses Fehlers, die Schale auf eine grosse Eisen- oder Thonplatte zu stellen, welche die Verbrennungsgase abhalten soll.

Ein Versuch mit einer 25 cm im Quadrat messenden Aebestplatte hatte aber nicht den gewünschten Erfolg, weshalb wir dem Abdampfen über Spiritus den Vorzug geben; die Aufnahme kleiner Mengen von salpetriger Säure wird dadurch freilich nicht vermieden.

Die Acetylbestimmung nach der beschriebenen Methode gestaltet sich noch einfacher: man braucht viel weniger Destillat überzutreiben und kann das Ende der Destillation mit Lakmuspapier constatiren. Als Indicator bei der Titration benutzt man Phenolphthalein (Rosolsäure giebt keinen scharfen Farbumschlag).

Bei der Analyse von Fluoresceindiacetat wurde folgendes Resultat erhalten: 0.2082 g Substanz erforderten 10.3 ccm Natronlauge (1 ccm = 0.00593 g Essigsäure) entsprechend 0.0611 g Essigsäure = 29.3 pCt.; berechnet 28.8 pCt.

Braunschweig, Techn. Hochschule.

Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

578. B. Nietzki: Ueber Amidoderivate des Diphenylamins und ihre Beziehungen zu den Indaminen und Azinen.

(Eingegangen am 23. November.)

I. R. Nietzki und Karl Almenräder:

Die Reduction des unsymmetrischen Dinitrodiphenylamins.

Das unsymmetrische Dinitrodiphenylamin von der Stellung NHNO_2NO_2 wurde von Clemm im Jahre 1870 durch Einwirkung von Dinitrobrombenzol auf Anilin, später von Willgerodt in gleicher Weise mittels des Dinitrochlorbenzols dargestellt. Die Reduction des Dinitrokörpers wurde schon früher im hiesigen Laboratorium von O. Ernst ausgeführt, doch bereitete die Isolirung des Reductionsproductes aus dem Zinn doppelsalz erhebliche Schwierigkeiten. Viel vortheilhafter bedienen wir uns der Eisenreductionsmethode. Eisenspäne wurden mit 2procentiger Salzsäure zum Brei angerührt und in die vorher angewärmte Masse der Nitrokörper in kleinen Mengen sehr allmählich eingerührt. Sobald die Reduction völlig beendet und der rothe Nitrokörper verschwunden ist, neutralisirt man bis zum Vorwalten eines Ueberschusses

¹⁾ a. a. O.

mit Soda und kocht die Masse wiederholt mit Wasser aus. Hauptbedingung ist, dass durch die Soda das Eisen völlig ausgefällt wird.

Aus der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten das Diamidodiphenylamin in kleinen, schwach bräunlich gefärbten Nadeln vom Schmp. 130°.

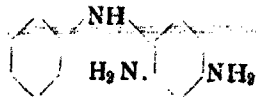
Die Analyse bestätigte die Formel eines Diamidodiphenylamins:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}N_3$.

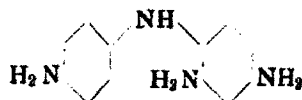
Procente: C 72.36, H 6.53, N 21.11.

Gef. » » 72.13, » 6.94, » 21.20.

Die Base bildet gut krystallisirende zweisäurige Salze, welche jedoch in der Luft viel weniger beständig sind, als die Base selbst. Letzterer kommt in Folge ihrer Bildung ohne Zweifel die folgende Constitutionsformel zu:



Da, wie Nietzki und Ernst beobachteten, das in der Parastelle des zweiten Kerns amidirte Triamidodiphenylamin von der Constitution:



sehr leicht durch Oxydation in ein Indamin und schliesslich in das Diamidophenazin übergeführt wird, so war es an und für sich wahrscheinlich, dass aus dieser, um eine Amidogruppe ärmeren Base sich das bekannte Monamidophenazin bilden müsse. Durch Oxydation des vorliegenden Diamidodiphenylamins entstand aber weder das durch Fischer und Hepp bekannt gewordene Amidophenazin noch eine den Indaminen zugehörige Substanz¹⁾.

Das Diamidodiphenylamin zeigt gegen salpetrige Säure und Diazokörper das Verhalten eines Meta-Diamins.

Durch Essigsäureanhydrid wird es in ein Diacetylderivat verwandelt, welches in feinen, farblosen, bei 188° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}N_3O_2$.

Procente: C 67.84, H 6.01, N 14.84.

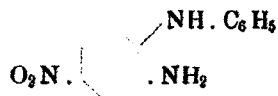
Gef. » » 67.68, » 6.17, » 15.08.

Das Imidwasserstoff scheint mithin nicht durch die Acetylgruppe ersetzt zu werden. Auch aus den früher beschriebenen Diamidodiphenylaminen konnten stets nur Diacetderivate erhalten werden.

¹⁾ Ueber ein entstehendes Oxydationsproduct werde ich weiter unten gemeinschaftlich mit Hrn. Simon berichten. R. N.

Wir haben ausserdem das Dinitrodiphenylamin einer partiellen Reduction unterworfen. Es zeigte sich, dass hierbei in allen Fällen die zum Imidstickstoff in Orthostellung befindliche Nitrogruppe angegriffen wurde, gleichviel ob man mit alkoholischem Schwefelammonium, oder nach Anschütz mit Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure reducirt.

Das entstehende Amidonitrodiphenylamin entspricht, wie das weiter unten angeführte Verhalten beweist, der nachstehenden Constitutionsformel:



Am besten leitet man in ein erwärmtes Gemisch von 50 g Dinitrodiphenylamin 500 g Alkohol und 50 g wässrige Ammoniakflüssigkeit so lange Schwefelwasserstoff, bis die rothen Krystalle des schwerlöslichen Nitrokörpers verschwunden sind und ein starker Schwefelwasserstoffüberschuss vorwaltet.

Durch Fällen mit Wasser und Krystallisation aus Weingeist wird der Nitroamidokörper in rothen, bei 125° schmelzenden Nadeln erhalten.

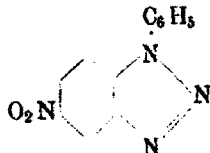
Derselbe löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, mit Säuren bildet er gelbe, schwer lösliche, durch Wasser zersetzliche Salze.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: C 62.88, H 4.80, N 18.34.

Gef. » » 62.56, » 5.28, » 18.38.

Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird der Körper in ein Monoacetylderivat vom Schmp. 163–164° verwandelt. Suspendirt man das Nitramidodiphenylamin in verdünnter Salzsäure und lässt allmählich Natriumnitritlösung hinzufliessen, so verwandeln sich die gelbrothen Krystalle der Substanz in fast farblose Flocken. Der entstandene neue Körper krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen, bei 107° schmelzenden Nadeln. Die Eigenschaften liessen kaum einen Zweifel, dass hier das entsprechende Azimid von der Formel:



vorliegt, und die Analyse bestätigte diese Annahme.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8N_4O_2$.

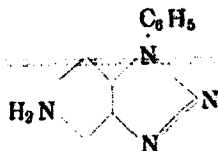
Procente: C 60.00, H 3.33, N 23.33.

Gef. » » 58.87, » 3.43, » 23.65.

Der Körper ist isomer mit dem zuerst von Willgerodt und Herrmann ¹⁾ dargestellten, später von Kehrman und Messinger ²⁾ untersuchten symmetrischen Nitrophenylazimidobenzol, dessen Schmelzpunkt von diesen Forschern zu 178° angegeben wird.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure lässt sich das Nitroazimid leicht reduciren.

Durch Entzinnen des leicht umzukrystallisirenden Zinndoppelsalzes und Zersetzen mit Ammoniak lässt sich das Amidophenylazimidobenzol



in farblosen Nadeln vom Schmp. 159° erhalten. Das symmetrische Amidophenylazimidobenzol von Kehrman und Messinger schmilzt bei 183° und zeigt starke Fluorescenz, eine Eigenschaft die der vorliegenden Base völlig abgeht.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{10}N_4$.

Procente: C 68.57, H 4.76, N 26.67.

Gef. » » 68.40, » 5.20, » 27.03.

Die Base bildet ein schwer lösliches einsäuriges Platindoppelsalz.

Analyse: Ber. für $(C_{17}H_{10}N_4 \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

Procente: Pt 23.70.

Gef. » » 24.53, 23.58.

Essigsäureanhydrid bildet ein Monacetylderivat, welches in farblosen, bei 266° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}ON_4$.

Procente: C 66.67, H 4.76, N 22.22.

Gef. » » 66.63, » 4.92, » 22.49.

Die Amidogruppe des Amidophenylazimids lässt sich leicht diazotiren und der erhaltene Diazokörper kuppelt sich mit Phenolen und Aminen. Die hier vorhandene Phenylazimidogruppe aber verhält sich mit Bezug auf den Charakter der entstehenden Farbstoffe ziemlich indifferent, letztere weichen in ihrer Nüance sehr wenig von den mit gleichen Componenten aus Diazobenzol erhaltenen ab ³⁾.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 40, 252. ²⁾ Diese Berichte 25, 896.

³⁾ Vergl. K. Almenröder, Inaug.-Diss., Basel.

II. R. Nietzki und Carl Simon:

Die Oxydationsproducte einiger Diphenylaminderivate.
Asymmetrisches Diamidodiphenylamin.

Wie in der vorstehenden Abhandlung erwähnt wurde, lässt sich das asymmetrische Diamidodiphenylamin (Schmp. 130°) nicht, wie wohl erwartet werden konnte, zum Amidophenazin oxydiren. Unter dem Einfluss der meisten Oxydationsmittel nimmt die Lösung der Base eine braungelbe Färbung an. Der entstandene Körper zeigt jedoch nicht die Reactionen der Amidophenazins.

Die Darstellung eines fassbaren Oxydationsproductes gelang erst, als wir die Oxydation in ammoniakalischer Lösung vornahmen. Wir verfahren dabei in folgender Weise:

5 g Diamidodiphenylaminbase wurden in 600 ccm Wasser gelöst mit 5 g concentrirtem Ammoniak und 17 g 60proc. Weldonbraunstein versetzt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und nach einstündigem Kochen heiss abfiltrirt. Beim Erkalten scheiden sich braunrothe glänzende Krystallblätter ab. Die gebildete Substanz, deren Menge etwa 50 pCt. der angewendeten Base betragen mochte, konnte durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol in gelbbraunen Blättern vom constanten Schmelzpunkt 152° erhalten werden.

Die Analyse zeigte, dass hier ein Stickstoffatom gegen Sauerstoff eingetauscht war. Sie ergab Zahlen, welche für die Formel $C_{12}H_{10}N_2O$ stimmten.

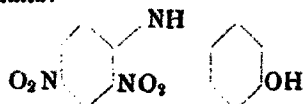
Ber. Procento: C 72.73, H 5.05, N 14.14.
Gef. » » 72.28, 72.52, » 5.27, 5.38, » 14.50.

Die um 2 Wasserstoffatome ärmere Formel eines Oxyphenazins verlangt C 73.47, H 4.08, N 14.29, also einen um 1 pCt. niedrigeren Wasserstoffgehalt.

Der Körper, über dessen Constitution wir bis jetzt nicht ins Klare kommen konnten, ist in Alkalien unlöslich, durch Essigsäureanhydrid wird er nicht verändert, sollte also weder ein Hydroxyl noch eine Amidogruppe enthalten. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit blaugrüner Farbe. Durch Zusatz von Wasser wird er unverändert abgeschieden.

p-Oxydiamidodiphenylamin.

Zur Darstellung dieser Base gingen wir von dem Condensationsproduct des *p*-Amidophenols mit Dinitrochlorbenzol aus. Dieses *p*-Oxydinitrodiphenylamin:



welches bis jetzt nicht beschrieben zu sein scheint, bildet schön rothe, bei

190° schmelzende Krystallblättchen, ist in Alkalien löslich und wird durch Essigsäureanhydrid in ein gelbes, bei 129° schmelzendes Monoacetylderivat übergeführt.

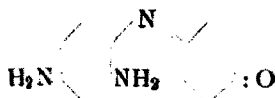
Durch Redaction mit Zinnchlorür und Salzsäure wird es in das entsprechende Diamidooxydiphenylamin verwandelt. Dasselbe konnte bisher nur in Form des ziemlich leicht oxydirbaren Chlorhydrats erhalten werden.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}N_3O \cdot HCl$.

Procente: C 50.00, H 5.21, N 14.58, Cl 24.65.

Gef. » » 23.54, » 5.55, » 14.82, » 24.73.

Wird die verdünnte Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak alkalisch gemacht, so färbt sie sich durch Oxydation der Oberfläche schnell prachtvoll blau und beim Durchleiten von Luft scheiden sich bald dunkle seideglänzende Nadeln ab, welche in Wasser und Weingeist mit blauer Farbe löslich sind. Es unterlag kaum einem Zweifel, dass wir hier das entsprechende Amidindophenol:



in Händen hatten.

Der Körper lässt sich nicht ohne Veränderung bei 100° trocknen. Die Krystalle enthalten Krystallwasser, welches sie schwer über Schwefelsäure unter Verwitterung theilweise verlieren.

Die Analyse der wasserhaltigen Substanz führte zu der Formel: $C_{12}H_{11}N_3O + 2H_2O$.

Ber. Procente: C 57.82, H 6.02.

Gef. » » 58.17, » 6.87.

In concentrirter Alkalilauge löst sich der Körper mit rother Farbe, welche beim Verdünnen in Blau übergeht. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz liegt bei 133°. Nimmt man die Oxydation des Diamidooxydiphenylamins in der Hitze unter ähnlichen Bedingungen vor, wie oben beim Diamidodiphenylamin beschrieben wurde, so findet die Bildung eines Azinderivates statt.

10 g des Chlorhydrats wurden in 300 g Wasser und 10 ccm Ammoniak gelöst und nach Zusatz von 10 g 60 proc. Weldonbraunstein so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die blaue Farbe einer braunen Platz gemacht hatte, und ein Tropfen auf Filtrirpapier keinen blauen Rand mehr zeigte. Man filtrirt heiss, kocht den Rückstand einige Male mit Wasser aus und säuert stark mit Salzsäure zu.

Beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat des gebildeten Azins in feinen, braunen Nadeln ab.

Die Ausbeute beträgt ca. 50 pCt. der Theorie. Zur Reinigung wurde das Chlorhydrat einige Male aus verdünnter Salzsäure um-

krystallisirt. Die Analyse zeigte, dass hier das Amidooxyphenazin von der Formel:



vorlag.

Analyse: Ber. für C₁₂H₉N₃O.

Procente: C 58.18, H 4.04, N 16.97.

Gef. » » 58.01, » 4.58, » 17.49.

Die aus dem Chlorhydrat durch Alkalicarbonat abgeschiedene Base sublimirt in gelben, bei 268° schmelzenden Nadeln. In Alkohol und Aether löst sie sich mit grüner Fluorescenz. Sie ist ferner in Alkalilauge löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit violetter Farbe auf, die der einsäurigen Salze ist röthl.

Durch Essigsäureanhydrid wird der Körper in ein Diacetyl-derivat verwandelt, dessen Analyse die obige Constitution des Azins bestätigte.

Analyse: Ber. für C₁₆H₁₃N₃O₂.

Procente: C 65.08, H 4.40, N 14.25.

Gef. » » 64.88, » 4.77, » 14.92.

Dieses Diacetylderivat bildet grünlich-gelbe, bei 258° schmelzende Nadeln.

o-Oxydiamidodiphenylamin.

Zur Darstellung dieser Base diente mir das von Schöpf¹⁾ durch Condensation von Dinitrochlorbenzol mit *o*-Amidophenol dargestellte Dinitrooxydiphenylamin²⁾.

Obwohl sich dieser Körper leicht und glatt mit Zinnchlorür und Salzsäure reduciren lässt, konnte aus der Reducionsflüssigkeit kein krystallisirtes Zinndoppelsalz erhalten werden; es blieb daher nichts anderes übrig, als eine Ausfällung des ganzen Zinngehaltes mit Schwefelwasserstoff vorzunehmen.

Da das *o*-Oxydiamidodiphenylamin keine schwer löslichen Salze bildet, Base sowohl als Salze sich an der Luft äusserst schnell oxydiren, so wurde auf Reindarstellung der Verbindung verzichtet, und wir haben uns nur auf ein Studium über Oxydationsproducte beschränkt.

Die entzinnte Reducionsflüssigkeit von 15 g Nitrokörper wurde mit Ammoniak schwach übersättigt und mit 30 g Weldonbraunstein 2 Stunden lang gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich nach Zusatz des

¹⁾ Diese Berichte 22, 900.

²⁾ Bei Gelegenheit einer mit Hrn. Schündelen gemeinschaftlich publicirten Arbeit (diese Berichte 24, 3588) hatte ich leider übersehen, dass dieser Körper bereits von Hrn. Schöpf beschrieben wurde. R. N.

Braunsteins direct rothbraun; die Bildung eines intermediären Indamins ist hier nicht wahrnehmbar.

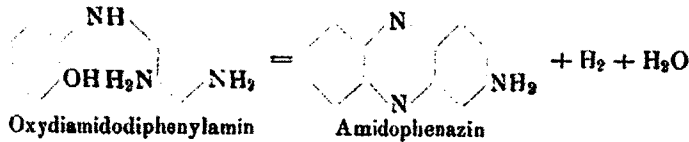
Nach dem Abfiltriren befand sich die grössere Menge des Oxydationsproductes im Rückstand. Man extrahirt letzteren zweckmässig mit Aetheralkohol und erhält nach theilweisem Abdestilliren desselben grünschillernde Krystallblättchen, die sich in Säuren mit rother Farbe lösen. Beim Erhitzen sublimirt der Körper in centimeterlangen Nadeln vom Schmp. 265°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9N_3$.

Procente: C 73.85, H 4.62, N 21.53.

Gef. » » 73.70, » 4.72, » 21.61.

Zusammensetzung und Eigenschaften zeigen, dass die Substanz nichts anderes ist als das zuerst von O. Fischer und C. Hepp beschriebene Amidphenazin. Es konnte aus dem Oxydiamidodiphenylamin nur unter Oxydation und Wasseraustritt nach dem Schema:



entstanden sein.

Es wurden aus 15 g des Nitrokörpers 2.5 g Amidphenazin erhalten.

III. R. Nietzki und Otto Baur:

Ueber die Constitution des Witt'schen *o*-Dinitrodiphenylamins.

Im Jahre 1878 stellte Witt¹⁾ aus dem Diphenylamin zwei Dinitroderivate dar, von welchen die eine (gelbe) Modification von ihm, gemeinschaftlich mit dem Einen von uns, als Diparaverbindung erkannt wurde, während die Constitution der anderen (rothen), gewöhnlich als »Ortho« bezeichneten Modification bis jetzt noch unbekannt war.

Gleichwohl lagen einige Anhaltspunkte für diese Constitution vor. Wenn das Paranitrodiphenylamin, welches Witt bei gemässigerer Nitrirung erhielt, das einzige entstandene Monoderivat war, so konnte daraus neben einer Dipara- keine Diortho- Verbindung entstehen und die Vermuthung lag daher nahe, dass hier eine Para-Orthoverbindung vorlag. Die Verschiedenheit derselben von dem Clemm'schen Dinitrodiphenylamin liess ferner vermuthen, dass hier die Nitrogruppen auf beide Kerne vertheilt seien.

¹⁾ Diese Berichte 11, 758.

Zunächst haben wir das nach Witt's Methode dargestellte Dinitrodiphenylamin einer partiellen Reduction unterworfen. Durch Behandlung mit alkoholischem Schwefelammonium nach bekannter Methode erhielten wir ein Reductionsproduct, welches sich von dem ursprünglichen Dinitrokörper durch seine grössere Löslichkeit in Alkohol, sowie durch die Fähigkeit, mit Mineralsäuren Salze zu bilden, unterschied. Der erhaltene Körper krystallisirt aus Weingeist in rothbraunen blauschimmernden Nadeln vom Schmp. 144°.

Die Analyse ergab ein Nitroamidodiphenylamin.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}O_2N_2$.

Procente: C 62.88, H 4.80, N 18.34.

Gef. » » 62.50, » 5.23, » 18.27.

Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird der Körper in ein gelbes, ziemlich schwer lösliches Chlorhydrat verwandelt. Essigsäureanhydrid führt ihn in ein Monacetylderivat über, welches gelbe, bei 178° schmelzende Blättchen bildet.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}O_3N_3$.

Procente: C 61.99, H 3.80, N 15.50.

Gef. » » 61.76, » 5.08, » 15.72.

Es scheint ein allgemein gültiges Gesetz zu sein, dass bei partieller Reduction mit alkalischen Sulfiden stets die zu einem Ammoniakrest in Orthostellung stehende Nitrogruppe zuerst angegriffen wird. Auch der vorliegende Körper erwies sich als Orthoamidoderivat.

Ein Versuch nach der von Anschütz und Heusler¹⁾ angegebenen Methode, mittels alkoholischem Zinnchlorür die andere Nitrogruppe zu reduciren, schlug fehl und führte zu demselben Product. Beweisend für die Orthostellung der Amidogruppe ist die Bildung eines Azimids bei der Einwirkung von salpetriger Säure. Suspendirt man das Nitramin in verdünnter Salzsäure und setzt 1 Mol. Natriumnitrit hinzu, so verwandelt sich der anfangs rothbraune Körper in hellgelbe Flocken.

Die abfiltrirte und getrocknete Substanz krystallisirt aus Eisessig in goldglänzenden Krystallen vom Schmp. 239°.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{12}H_8O_2N_4$.

Analyse: Ber. Procente: C 60.00, H 3.33, N 23.33.

Gef. » » 59.84, » 3.79, » 23.68.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure lässt sich das Nitroazimid leicht reduciren und das Reductionsproduct bildet ein schön krystallisirendes Zinndoppelsalz. Durch Entzinnen und Fällen mit Ammoniak wird eine Base erhalten, welche aus verdünntem Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 134.5° krystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte 19, 2161.

Dieses Amidophenylazimidobenzol ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_4$.

Procente: C 68.09, H 4.76, N 26.67.

Gef. » » 68.34, » 5.21, » 26.80.

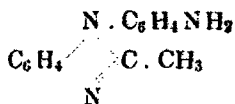
Durch Essigsäureanhydrid wird dasselbe in ein bei 200° schmelzendes Acetylderivat übergeführt.

Durch vollatändige Reduction des Dinitrodiphenylamins wurde schon von O. N. Witt und dem Einen von uns die Diamidoverbindung dargestellt. Dieses Diamidodiphenylamin hat nun, wie sich jetzt herausstellte, ein eigenthümliches Schicksal gehabt. In der vor 17 Jahren publicirten Abhandlung¹⁾ befindet sich die Angabe, dass das Diamidodiphenylamin sich, sowohl an der Luft, als unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln, in einen rothen Farbstoff verwandele, dass es diese Eigenschaft aber völlig verliere, wenn es acetylirt und die gereinigte Acetylverbindung mit Salzsäure verseift wurde. Die Annahme, dass die Rothfärbung bei der Oxydation an die Gegenwart einer Verunreinigung gebunden sei, erschien damals um so glaubwürdiger, als der Eine von uns fast zur selben Zeit ein ähnliches Verhalten an dem *p*-Diamidotoluol beobachtete und diese Beobachtung zur Entdeckung der Indamine geführt hatte.

Es hat sich jetzt herausgestellt, dass das Acetylderivat durch Salzsäure nicht zu dem ursprünglichen Diamidodiphenylamin, sondern zu einer Anhydrobase verseift wurde, welche die rothe Reaction nicht giebt, dass aber das Diamin unter allen Umständen den rothen Körper bildet und letzterer nichts anderes ist als das Amidophenazin von O. Fischer und E. Hepp.

Auch jetzt gelang es nicht, das Diamidodiphenylamin anders als in Form seines Zinndoppelsalzes zu erhalten. Nach dem Entzinnen machte sich die Oxydirbarkeit des Productes zu sehr geltend.

Wir stellten das schon beschriebene Acetylderivat dar und verseiften dasselbe mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei 120° . Aus dem entstandenen Chlorhydrat wurde wie früher das Platindoppelsalz dargestellt, und eine vollständige Analyse desselben ergab jetzt mit Sicherheit, dass hier kein Diamidodiphenylamin, sondern ein Aethenylderivat desselben von der Formel



vorlag.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3(\text{HCl})_2\text{PtCl}$.

Procente: C 26.70, H 2.38, N 6.67, Pt 30.81.

Gef. » » 26.84, » 2.69, » 6.99, » 30.72.

¹⁾ Nietzki und Witt, diese Berichte 12.

Erhitzt man das Chlorhydrat der Aethenylbase mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so geht es in ein bei 219° schmelzendes Acetylderivat über.

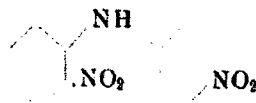
Wird das Zinndoppelsalz des Diamidodiphenylamins mit Schwefelwasserstoff entzint, so fällt Salzsäure aus der Lösung ein farbloses Chlorhydrat, welches sich jedoch an der Luft schnell roth färbt. Die Lösung desselben wurde mit Kreide neutralisirt und unter Zusatz von Weldonbraunstein gekocht. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und dieser verdampft. Es hinterblieb ein bronceglänzender krystallinischer Rückstand, aus welchem bei vorsichtigem Erhitzen lange rothe Nadeln vom Schmp. 265° sublimirten. Die Substanz konnte unschwer als das Amidophenazin von Fischer und Hepp erkannt werden.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_2$.

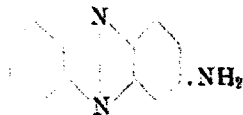
Procente: N 21.53.

Gef. » » 21.57.

Wenn die Bildung von Azimiden und der Aethenylbase beweisen, dass das rothe Dinitrodiphenylamin eine Nitrogruppe in der Orthostellung zur Imidgruppe enthält, so weisen alle übrigen Thatsachen darauf hin, dass die zweite Nitrogruppe im anderen Kern in Para zur Imidgruppe steht, seine Constitution mithin der Formel:



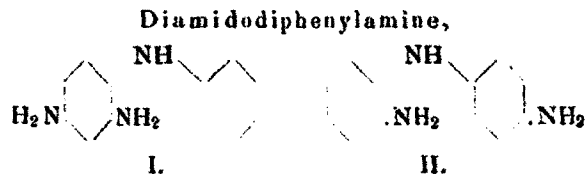
entspricht. Für die Parastellung der zweiten Nitrogruppe spricht die Bildung aus dem Para-(mono)-Nitrodiphenylamin, für die Vertheilung der Gruppen die Bildung von Amidophenazin:



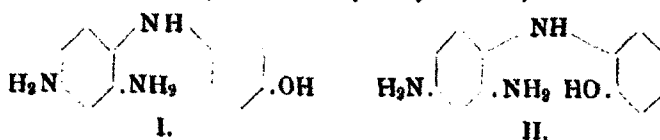
sowie die Nichtidentität mit dem Clemm'schen Dinitrodiphenylamin.

IV. Theoretisches.

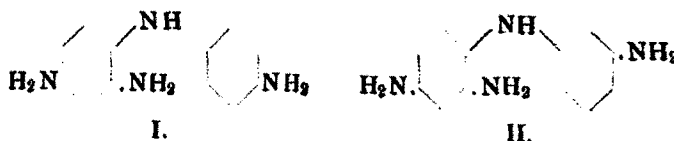
In den vorstehenden drei Abhandlungen wurden nachstehende Amido- und Amidoxyderivate beschrieben:



Oxydiamidodiphenylamine,



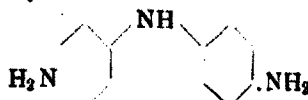
Ausserdem wurden nachstehende beiden Triamidophenylamine, I von Nietzki und Ernst¹⁾, II von Lindgaard²⁾ dargestellt:



Untersucht man diese Körper auf die Indamin- und Azinbildung, so findet man zunächst, dass von den beiden Diamidoderivaten keins ein Indamin zu bilden im Stande ist. Aus II lässt sich dagegen leicht ein Azin erhalten. Von den beiden Oxydiamidodiphenylaminen bildet nur I ein Indamin (bezw. Indophenol), beide dagegen Azine.

Triamidophenylamin I bildet Indamin und Azin, II dagegen keins von beiden. Daraus ergibt sich folgende Regel.

I. Für die Indaminbildung ist es nöthig, dass in beiden Kernen des Diphenylamins die Parastellen besetzt sind — nach dem Typus des Paradiamidodiphenylamins:



II. Azinbildung tritt ein, wenn in beiden Kernen je eine Para- und eine Orthostelle besetzt ist, also im Typus:



in diesem Fall ohne vorherige Bildung eines Indamins. Ist der eine Kern frei, oder nur in meta substituiert wie bei Diamidodiphenylamin I oder Triamidodiphenylamin II, so findet weder Indamin- noch Azinbildung statt.

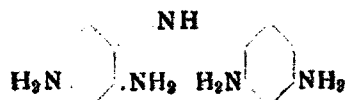
III. Sind in beiden Kernen die Orthostellen wie in Oxydiamidodiphenylamin II besetzt, so wird eines der vorhandenen Radicale ausgeschieden. So entsteht nach Lindgaard³⁾ aus dem Tetramido-

¹⁾ Diese Berichte 23, 3323.

²⁾ Inauguraldissertation Basel.

³⁾ loc. cit.

diphenylamin von Gnehm, welchem ohne Zweifel die Constitution:



zukommt, das Diamidophenazin, gerade wie aus Triamidodiphenylamin I, hier aber unter Austritt einer Amidogruppe, während beim Oxydiamidodiphenylamin II das Hydroxyl ausgeschieden wird.

Basel, November 1895.

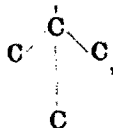
579. J. W. Brühl: Ueber das Benzolproblem.

(Eingegangen am 27. November.)

Dass die Versuche zur Erschliessung der Constitution des Benzols mittels chemischen Eingriffs in den Kern wenig Aussicht auf Erfolg haben, dürfte wohl jetzt aus den monumentalen Arbeiten v. Baeyer's mit einiger Wahrscheinlichkeit zu folgern sein. Aus diesem Grunde haben sich die Herren V. Meyer und G. Heyl¹⁾ die interessante Aufgabe gestellt, die Structur des Benzolkerns auf chemischem Wege zu prüfen, ohne diesen Kern zu verändern. Da ich mich mit dem Benzolproblem wiederholt beschäftigt habe, so möchte es mir wohl gestattet werden, zu den Ergebnissen der genannten Autoren Einiges zu bemerken.

V. Meyer und G. Heyl haben nachgewiesen, dass Triphenylacrylsäure sich mit Alkohol und Salzsäure leicht esterificiren lasse, Triphenylessigsäure dagegen schwer. Sie folgern hieraus, dass die

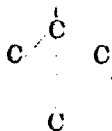
Gruppierung $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$, welche in der ersteren Säure enthalten ist, der Esterificirung keinen Widerstand leiste, wohl aber die Gruppierung



die in der anderen Säure vorkommt. Hieraus schliessen sie dann weiter, dass in den bekanntlich schwer esterificirbaren biorthosubstituirten Benzolcarbonsäuren (und daher auch im Benzolkern überhaupt)

¹⁾ Diese Berichte 28, 2776.

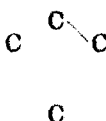
die Gruppierung $\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \end{array}$ nicht vorkomme, sondern die Anordnung



Mit anderen Worten, sie halten ihre Befunde für ein Argument gegen die Kekulé'sche und für die Diagonalformel des Benzols¹⁾. Diese Verallgemeinerung dürfte doch wohl nicht ganz unbedenklich sein, und zwar aus folgenden Gründen.

Der Vergleich jener beiden Säuren mit den aromatischen scheint mir schon deshalb nicht einwandfrei, weil jenen beiden die charakteristischen Hauptmerkmale aller Benzolverbindungen vollständig abgehen, nämlich die cyclische und die symmetrische Structur, während doch das eigenartige Verhalten aller Benzolverbindungen unzweifelhaft im Wesentlichen gerade auf diesen beiden Factoren beruht.

Ferner ist der in erwähnter Uebertragung implicite enthaltene Analogieschluss, dass die Aethylenbindung in der Triphenylacrylsäure mit den Aethylenbindungen des Benzols, oder die nach unten gerichtete Bindung in der Gruppe

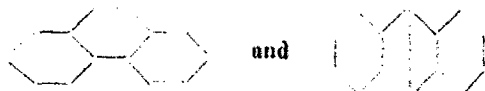


den Diagonalbindungen ohne Weiteres zu vergleichen sei, nicht wohl zulässig. Denn darüber herrscht heute kein Zweifel mehr, dass die eventuellen Aethylenbindungen des Benzols ganz erheblich verschieden sind von den Aethylenbindungen in der Acrylsäure oder in anderen olefinischen Körpern, und ebenso die eventuellen Diagonalbindungen erheblich verschieden von gewöhnlichen einfachen, paraffinischen Bin-

¹⁾ Dem fügen sie hinzu (S. 2790): »Es braucht wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, dass dies auf so ganz anderer experimenteller Basis erlangte Ergebniss in Uebereinstimmung steht mit den Resultaten, welche A. von Baeyer in seinen monumentalen Untersuchungen über die Constitution des Benzols erhalten hat«. — Hiergegen ist zu erinnern, dass v. Baeyer's letzte Resultate von ihm selbst dahin zusammengefasst worden sind: »dass der Benzolkern in zwei Zuständen existiren kann, die als tautomer zu betrachten sind, in dem Sinne, dass jedem einzelnen Derivat eine bestimmte Constitution zukommt«. Das Phloroglucin bezeichnete er als einen Abkömmling des Kekulé'schen Benzols mit drei doppelten Bindungen, die Phlalsäure dagegen und die Benzoësäure als Derivate eines drei Parabinungen enthaltenden Sechsrings (Ann. d. Chem. 269, 188 [1892]).

dungen. Nicht nur spricht dafür das ganze chemische Verhalten, sondern namentlich auch das thermodynamische, wie ich dies in meiner letzten Arbeit über das Benzol¹⁾ eingehend nachgewiesen habe.

Ich erinnere hier nur an das Phenanthren und Anthracen, von denen v. Baeyer²⁾ bemerkt: »Die Ortho- und die Parabindung im Phenanthren und im Anthracen besitzen Eigenschaften, die sich nahezu gleich und den sprengbaren Bindungen im Benzol sehr ähnlich sind.« Diese Gleichheit erstreckt sich nicht nur auf das chemische Verhalten, sondern auch auf das thermodynamische, während das spectrometrische und wahrscheinlich auch das volumetrische Verhalten verschieden sind, wie dies a. a. O. von mir gezeigt und auch erklärt worden ist³⁾. Gleichgiltig, welche der beiden hier in Frage kommenden Auffassungen in Bezug auf die Constitution des Benzols zutrifft, die Kekulé'sche oder die Diagonalformel, kommen den genannten Körpern die Symbole



zu und es ergibt sich, dass weder die Aethylenbindung des Phenanthrens mit der olefinischen, noch die Parabindung des Anthracens mit der paraffinischen identisch, d. h. in Bezug auf Stabilität und Reactionsfähigkeit äquivalent ist.

Dass die Triphenylacrylsäure mit einer aromatischen Carbonsäure nicht wohl vergleichbar ist, wird auch daraus hervorgehen, dass die erstere wahrscheinlich Halogenwasserstoff addiren und unzweifelhaft Permanganat entfärben wird⁴⁾. Dass die aromatischen Körper weder das eine noch andere thun, beweist aber ebenso wenig wie das Esterificirungsergebnis, dass sie keine Aethylenbindungen enthalten, sondern höchstens, dass diese in den Benzolverbindungen stabiler, weniger reaktionsfähig sind. Das ist bereits von Baeyer betont worden, welcher wörtlich sagt⁵⁾: »Man kann aus der Beständigkeit des Benzols gegen Permanganat nicht den Schluss ziehen, dass darin keine doppelten Bindungen vorkommen.« Zu diesem Satze gelangte er durch die Beobachtung:

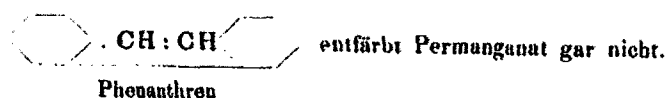
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 49, 201 (1894).

²⁾ Ann. d. Chem. 269, 189 (1892).

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 49, 212 und 266.

⁴⁾ Die Additionsfähigkeit gegenüber Halogenwasserstoff ist nicht bestimmt vorauszusagen, da bekanntlich manche olefinischen und olecyolischen Körper Halogenwasserstoff oder Halogen nicht oder nicht in der ihren Aethylenbindungen entsprechenden Anzahl addiren.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 251, 287 (1889).



Er fügt hinzu, »dass die Beständigkeit des Phenanthrens nicht der Ringschliessung allein, sondern zugleich auch *einem anderen uns unbekanntem Umstande* zuzuschreiben ist, der ebenso gut die drei doppelten Bindungen in der Kekulé'schen Benzolformel gegen Permanganat widerstandsfähig machen kann, wie er dies bei der einen im Phenanthren thut.

Diesen »unbekannten Umstand« — von fundamentaler Bedeutung für das Benzolproblem — habe ich in meiner citirten Abhandlung klargestellt¹⁾ und er darf nicht ausser Acht gelassen werden:

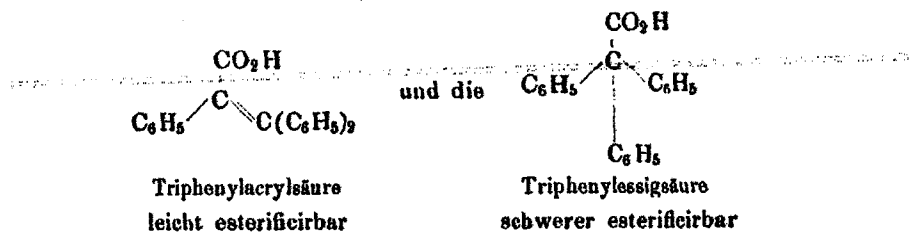
Bei Umwandlung von Dibenzyl in Stilben verliert nämlich die Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ durch Uebergang in $\text{CH} : \text{CH}$ 45.6 Cal., bei der Umwandlung von Dibenzyl in Phenanthren ist aber der entsprechende Energieverlust derselben $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ -Gruppe viel grösser, nämlich 58.9 Cal. Daher ist die Aethylenbindung des Stilbens eine labilere und energiereichere, diejenige des Phenanthrens eine stabilere und weniger reaktionsfähige. Ganz Aehnliches ergab sich bei dem »Benzolwerden« der hydrierten monocyclischen Körper. Ebenso wenig wie ein Grund vorliegt im mittleren Phenanthrenring die Aethylenbindung zu leugnen, ist es also bei dem einfachen Benzolring der Fall.

Es war früher eine zwar allgemein verbreitete, aber deshalb nicht minder irrige Meinung, dass die geringe Reactionsfähigkeit des Benzolkerns mit der Anwesenheit von Aethylenbindungen unvereinbar sei. Die Stabilität und Reactionsfähigkeit der Aethylenbindungen ist eben in den verschiedenen Körperklassen eine sehr verschiedene, auch innerhalb der Reihen olefinischer und olecyclischer Verbindungen findet eine auffallende Variabilität statt, und das Nämliche ist in Bezug auf die parallel gehende Wärmeenergie unumstösslich nachgewiesen. Der grosse Abfall in der Wärmeenergie, welcher mit dem »Benzolwerden« ausnahmslos verbunden ist, erklärt also in einfacher und vollkommen zureichender Weise die geringe Reactionsfähigkeit der benzolischen Aethylenbindungen.

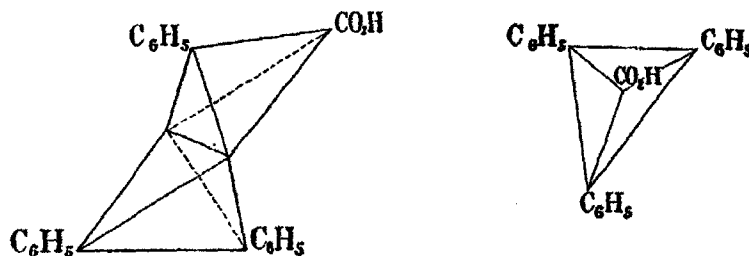
Wenn ich daher, das Vorstehende zusammenfassend, mich zu einigem Zweifel berechtigt glaube, dass die Eingangs erwähnten

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 49, 284.

Esterificierungsversuche V. Meyer's und G. Heyl's zur Begründung irgend einer Strukturformel des Benzols geeignet sind, so soll damit selbstverständlich keineswegs das Interesse an dem experimentellen Resultate dieser Arbeit vermindert werden. Im Gegentheil, ich halte die Thatsache, dass die Triphenylacrylsäure sich leicht (zu 96 pCt.), die Triphenylessigsäure aber auffallend schwerer (zu 20 pCt.) esterificiren lässt, für sehr werthvoll. Und dies um so mehr, als diese merkwürdige Thatsache mir geeignet scheint, die von V. Meyer ersonnene glückliche Hypothese über die Ursache der Erschwerung des Esterificirens biorthosubstituirtter aromatischer Carbonsäuren in erfreulicher Weise zu bestätigen. Denn der Grund, weshalb die



ist, wird sofort ersichtlich, wenn man diese Gebilde sterisch betrachtet:



Im letzteren sind nämlich die drei Phenylgruppen um die Carboxylgruppe dicht gedrängt und erschweren daher den Eintritt des Alkyls mehr als in dem anderen Körper, in welchem sie weit auseinander stehen.¹⁾

¹⁾ Es ist bei dieser Auffassung natürlich irrelevant, ob die sterische Hinderung den Phenylresten als solchen, oder dem tertiären Kohlenstoffatom des Radicals $-\text{C} \equiv (\text{CH})_3$, oder endlich dem Atomecomplex $(\text{CH})_3$ zukommt. Ich betone dies, weil Hr. V. Meyer S. 2792—2793 sich nachzuweisen bemüht, dass es nicht den drei Phenylgruppen an sich, welche in der Triphenylessigsäure mit dem Carboxyl an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, zuzuschreiben sei, wenn diese Säure sich schwer esterificiren lasse.

Aehnlich verhält sich ja auch Fumarsäure und Maleinsäure. Fumarsäure lässt sich mit Alkohol und Chlorwasserstoff glatt esterificiren, Maleinsäure aber nicht, sondern diese lagert sich dabei eher in Fumarsäure um, als dass sie sich esterificiren lässt¹⁾.

Heidelberg, im November 1895.

580. Franz Lustig: Ueber einige Amidoderivate des *p*-Xylols.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. November.)

Ich habe einige Amidoderivate des *p*-Xylols dargestellt, in der Absicht, sie in Abkömmlinge des Chinazolins zu verwandeln. Dieses Ziel wurde nicht erreicht; ich begnüge mich daher, die von mir gewonnenen Körper im Folgenden zu beschreiben.

p-Xylylphthalimid.

Für die Darstellung dieser Xylylverbindung habe ich die von Gabriel²⁾ angegebene Methode der Umsetzung des *p*-Xylylbromids mit Phthalimidkalium benutzt, beim Bromiren des Xylols bin ich den Vorschriften von Schramm³⁾ gefolgt, der im directen Sonnenlicht Brom in kaltes *p*-Xylol eintropfen liess. Ich erhielt hierbei durchschnittlich 50 pCt. Monobromid und gegen 10 pCt. Dibromid, $C_2H_4(CH_2Br)_2$ auf das angewandte Xylol berechnet. Da mir beide Bromverbindungen als Ausgangsmaterial dienen sollten, ihre Trennung durch Fractioniren oder Umkrystallisiren jedoch nicht ohne beträchtliche Verluste zu bewerkstelligen ist, so wurde das Gemisch beider in die entsprechenden Phthalimidverbindungen übergeführt, weil diese sich leichter trennen liessen. Am geeignetsten erwies sich hierbei folgendes Verfahren:

¹⁾ In Bezug auf das von Hrn. V. Meyer (S. 2775) zur Prioritätsdebatte zwischen Hrn. Wegscheider und mir Bemerkte, nehme ich Gelegenheit, hier das Folgende nochmals festzustellen: Der Parallelismus zwischen Esterificirungs- und Verseifungsfähigkeit bei den aliphatischen Säuren ist keineswegs von Conrad und Brückner (Zeitschr. physikal. Chem. 7, 290 [1891]) entdeckt worden, sondern war schon aus den von Menschutkin 1880—1883 und von Reicher 1885 durchgeführten Untersuchungen bekannt, wie ich dies ja auch ausdrücklich hervorgehoben habe (diese Berichte 25, 1812 [1892]). Conrad und Brückner haben dieser Kenntniss etwas wesentlich Neues nicht hinzugefügt. Dass aber bei der Esterificirung einer cyclischen asymmetrischen Bicarbonensäure mit Chlorwasserstoff und Alkohol dasjenige Carboxyl zuerst esterificirt wird, welches bei der Verseifung des neutralen Esters zuerst verseift wird — diese neue Erscheinung ist von mir (1892) aufgefunden worden.

²⁾ Diese Berichte 20, 2221.

³⁾ Diese Berichte 18, 1227.

Das rohe Gemisch von $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ und $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Br})_2$ wird zunächst durch Einleiten von Kohlensäure von anhaftendem Bromwasserstoff befreit, sodann mit der auf das angewandte Brom berechneten Menge Phtalimidkalium innig gemengt und im Oelbade auf $180\text{--}200^\circ$ erhitzt. Nach $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde färbt sich die Schmelze gelb; vollständiges Erstarren einer herausgenommenen Probe zeigt das Ende der Reaction an. Die Masse wird nun mit Wasser ausgekocht, mit kalter verdünnter Natronlauge gewaschen und getrocknet. Darnach zieht man das Product 3—4 Mal mit kaltem Schwefelkohlenstoff aus, der nur die Monophtalimidverbindung aufnimmt. Beim langsamen Verdunsten der filtrirten Lösung scheiden sich grosse rhombische, bernsteingelbe Krystalle ab, die leicht in Alkohol und Eisessig löslich sind und bei 117° schmelzen. Sie bestehen den Analysen zufolge aus

p-Xylylphtalimid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{N} : (\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$.

Procente: C 76.49, H 5.18, N 5.58.

Gef. » » 76.54, » 5.29, » 5.73.

Die eingangs ausgesprochene Absicht sollte in der Weise verwirklicht werden, dass man in das genannte Imid eine Nitrogruppe in *o*-Stellung zur Phtalimidgruppe einführt; aus dem Product sollte durch Spaltung mit Salzsäure *o*-Nitro-*p*-xylylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2 \text{NO}_2$ hervorgehen und dieses analog dem *o*-Nitrobenzylamin¹⁾ zu Chinazolinien umgesetzt werden. Es gelang mir jedoch nicht, in die Phtalimidverbindung lediglich eine Nitrogruppe einzuführen: trotz mannigfach abgeänderter Versuchsbedingungen erhielt ich stets Gemische von Mono- und Dinitroxylylphtalimid, die sich nicht trennen liessen. Ich versuchte deshalb zunächst das Amin aus der Phtalylverbindung abzuspalten, und alsdann dessen Acetyl- oder Benzoylderivat zu nitriren.

Wird *p*-Xylylphtalimid mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, so tritt bald vollständige Lösung ein; nach etwa 10 Minuten ist die Reaction beendet. Dampf man nun die klare Flüssigkeit ziemlich stark ein und verdünnt mit viel Wasser, so wird durch Zusatz von Salzsäure ein grauweisses Pulver ausgefällt, das, aus Alkohol umkrystallisirt, sich bei 147° zersetzt. Eine Stickstoffbestimmung deutete auf die erwartete

¹⁾ Gabriel und Jansen, diese Berichte 23, 2807; 24, 3091; C. Wolff, ebend. 25, 3030.

p-Xylylphthalaminsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{N}(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2)$.Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$.

Procento: N 5.20.

Gef. » » 5.15.

Ihr Silber Salz wird erhalten, indem man die Säure in concentrirtem Ammoniakflöst, das überschüssige Ammoniak über Schwefelsäure abdunstet und zur verdünnten Lösung Silbernitrat zusetzt. Das sich ausscheidende weisliche Salz bräunt sich beim Erhitzen und zersetzt sich bei ca. 190° , ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{Ag}$.

Procento: Ag 28.72.

Gef. » » 28.66.

p-Xylylamin, $\text{NH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

Da entgegen den bisherigen Erfahrungen die genannte Phthalaminsäure sich gegen kochende Salzsäure ebenso beständig zeigte, wie die Phthalimidverbindung, so führt man die letztere zweckmässig direct durch Phthalsäureabspaltung in das Amin über. 5 g Xylylphthalimid werden zu diesem Zweck mit 5 ccm Eisessig und 5 ccm rauchender Salzsäure 2–3 Stunden im Einschlussrohr auf $150\text{--}160^\circ$ erhitzt. Den Inhalt des Rohres verdünnt man mit viel Wasser, filtrirt die ausgeschiedene Phthalsäure ab und verdampft das Filtrat zur Trockne. Zur Entfernung der letzten Spuren von Phthalsäure wird der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen, filtrirt und wieder zur Trockne verdampft. Die Ausbeute an salzsaurem *p*-Xylylamin ist quantitativ.

Dieser Körper ist bereits wiederholt dargestellt worden: zuerst von Paternò und Spica¹⁾, welche das Chlorhydrat und Platin-Doppelsalz, dann von Bamberger und Lodter²⁾, welche die freie Base beschrieben haben; genauer untersucht wurde das Amin von Kröber³⁾.—Bei der Bestimmung der Schmelzpunkte einiger Derivate habe ich Abweichungen von den Kröber'schen Angaben beobachtet, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

<i>p</i> -Xylylamin:	Lustig	Kröber
Pikrat	204°	$194\text{--}199^\circ$
Acetyl-Verbindung	$107\text{--}108^\circ$	106.5°
Benzoyl-Verbindung	137°	125°

Für den beabsichtigten Nitrirungs-Versuch wurde die Benzoyl-Verbindung wegen der wesentlich besseren — fast quantitativen — Ausbeuten der Acetyl-Verbindung vorgezogen.

¹⁾ Diese Berichte 8, 441.²⁾ Diese Berichte 20, 1710.³⁾ Diese Berichte 23, 1030.

Nitro-*p*-Xylylamin.

Man nitrirt das Benzoyl-*p*-Xylylamin vom Schmp. 137° am besten in der Weise, dass man es unter gelinder Kühlung in concentrirter Schwefelsäure löst und eine Lösung der berechneten Menge Salpeter in concentrirter Schwefelsäure eingiesst. Die Mischung wird in Eiswasser geträpelt, wobei sich ein weisser, zäher, alsbald erstarrender Körper ausscheidet. Diesen erhält man aus Alkohol oder Eisessig in Nadeln vom Schmp. 145—147°. Es ist das erwartete

Nitro-*p*-Xylylbenzamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2\text{NH}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 66.67, H 5.19, N 10.37.

Gef. » » 66.36, » 5.16, » 10.49.

Dass die Nitrogruppe im Xylylkern und nicht im Benzoylrest haftet, zeigte sich, als der Körper durch zweistündiges Erhitzen mit Salzsäure auf 150—160° gespalten wurde; der Rohrinhalt enthielt ausser Benzoesäure ein Chlorhydrat, das aus Alkohol oder concentrirter Salzsäure in Nadeln vom Schmp. 213—214° krystallisirte und auf Grund der Analysen der beiden folgenden Salze salzsaures Nitro-*p*-xylylamin darstellt.

Auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates fällt das Platindoppelsalz, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, als orangegelbes Krystallpulver aus, das sich bei 231° zersetzt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{PtCl}_6$.

Procente: Pt 26.58.

Gef. » » 26.44.

Das Pikrat, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7)$, krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen, hellgelben Nadeln, die bei 211° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_8$.

Procente: C 42.53, H 3.30, N 17.72.

Gef. » » 42.34, » 3.32, » 17.45, 17.62.

Amido-*p*-Xylylamin.

Die Reduction des Nitroxylbenzamids führte ich nach der Vorschrift aus, die Gabriel und Jansen¹⁾ beim Nitrobenzylbenzamid befolgt haben. 5 g der Benzoylverbindung werden in 50 ccm 96 pCt. Alkohol gelöst, und zu der nur noch lauwarmen Lösung 50 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 zugesetzt, worauf der grössere Theil der Substanz sich in fein vertheilten Krystallen wieder abscheidet. Darauf werden Zinkschnitzel eingetragen und das Ganze über Nacht bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die resultirende, klare, schwach gefärbte Lösung wird von dem überschüssigen Zink abge-

¹⁾ Diese Berichte 23, 2807.

gossen, mit 150 ccm Wasser verdünnt, und eine durch basische Zinksalze hervorgerufene Trübung durch wenige ccm Salzsäure fast ganz zum Verschwinden gebracht. Hierauf schüttelt man die Flüssigkeit mit viel Natronlauge, bis zur Wiederlösung des Zinkoxyds. Die Emulsion wird mit Aether ausgezogen, welcher beim Verdunsten einen dicken, schwach grünlich gefärbten Syrup zurücklässt, der beim Reiben zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt. Die Ausbeute an Rohproduct betrug ca. 4 g. Der Körper ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich und wird am besten aus Benzol oder sehr viel Wasser umkrystallisirt. Er bildet weisse Nadeln, schmilzt bei 113 bis 115° zu einer blasigen Masse und besteht den Analysen zufolge aus

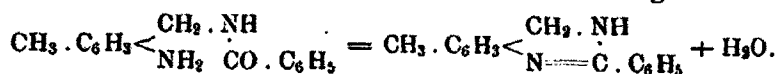
Amido-*p*-xylylbenzamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{NH}(\text{CO}\text{C}_6\text{H}_5)$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$.

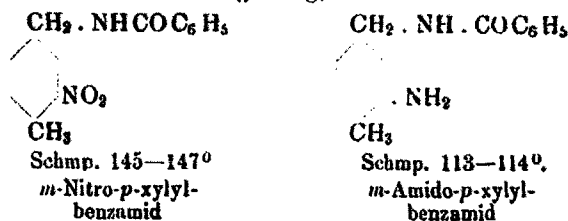
Procento: C 75.00, H 6.67, N 11.67.

Gef. » » 74.65, » 6.75, » 11.87.

Befanden sich in diesem Körper die Amido- resp. Benzamido-Gruppen in *o*-Stellung zu einander, so war es wahrscheinlich, dass eine Anhydrisirung unter Bildung eines Dihydrochinazolin-Derivats sich bewerkstelligen lassen werde, im Sinne der Gleichung:



Eine Wasserabspaltung war jedoch weder durch Erhitzen des Körpers auf 300° noch durch Destillation zu erreichen. Da analoge Verbindungen, deren Amido-Gruppen in *o*-Stellung zu einander stehen, unter denselben Bedingungen in Chinazoline oder Dihydrochinazoline übergehen¹⁾, so darf geschlossen werden, dass die beiden genannten Gruppen nicht die *o*-Stellung zu einander einnehmen; somit bleibt für sie, da der Körper durch Nitrirung des *p*-Xylylbenzamids entstanden ist, nur die *m*-Stellung übrig; man hat also



Das Chlorhydrat des *m*-Amido-*p*-xylylbenzamids krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in schönen, silberglänzenden Nadeln, die sich bei ca. 230° bräunen und bei ca. 237° unter Zersetzung schmelzen.

¹⁾ Gabriel und Jansen, diese Berichte 23, 2808, 24, 3991; Wolff, diese Berichte 25, 3030.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}N_3OCl$.

Procente: Cl 12.84.

Gef. » » 12.54.

Platinchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung des Chlorhydrats nur eine Trübung.

Das Pikrat, $C_{15}H_{16}N_3O \cdot C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt aus heissem Wasser in hellgelben Nadeln, die zu kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Es schmilzt unter starker Bräunung bei $170-171^\circ$.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{19}N_5O_8$.

Procente: C 53.73, H 4.05, N 14.93.

Gef. » » 53.58, » 4.36, » 14.98.

Auf Zusatz von Kaliumbichromat-Lösung zur kalten wässrigen Lösung des Chlorhydrats fällt das Chromat, $(C_{15}H_{16}N_3O)_2H_2Cr_2O_7$, in gelbrothen Nadeln aus, die bei 80° , allmählich auch bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{34}N_4O_9Cr_2$.

Procente: Cr 14.86.

Gef. » » 14.35.

Um die Benzoyl-Gruppe abzuspalten, wurden 2 g der Base mit 20 ccm rauchender Salzsäure 2 Stunden lang auf 150° erhitzt. Die mit viel Wasser verdünnte und von der ausgeschiedenen Benzoëssäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und das zurückbleibende Chlorhydrat aus hinreichend verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet feine farblose Nadeln, die sich bei ca. 260° bräunen und bei 285° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen. Der Körper ist das erwartete

m-Amido-*p*-Xylylaminchlorhydrat,

$CH_3 \cdot C_6H_3(CH_2NH_2 \cdot HCl)(NH_2 \cdot HCl)$.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_2Cl_2$.

Procente: Cl 33.97.

Gef. » » 33.84.

Das Pikrat bildet lange hellgelbe Nadeln, die unter Zersetzung bei 285° schmelzen. Wässriges Platinchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung des Chlorhydrats keinen Niederschlag.

Nachdem das Gemisch der Mono- und Diphtalimidverbindung, wie oben (S. 2987) beschrieben, mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen ist, wird der Rückstand durch Auskochen mit Alkohol gereinigt. Es verbleibt ein in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig ganz unlösliches Pulver, das aus heissem Nitrobenzol in sehr feinen weissen bis gelben Nadelchen krystallisirt. Der Körper schmilzt bei $279-280^\circ$ und ist das erwartete

p-Xylylendiphtalimid, $C_6H_4(CH_2N \cdot C_6H_4O_2)_2$.Analyse: Ber. für $C_{24}H_{18}N_2O_4$.

Procente: C 72.73, H 4.04, N 7.07.

Gef. » » 72.70, » 4.24, » 7.38.

Die *p*-Xylylendiphtalaminsäure $C_6H_4(CH_2NHCOC_6H_4CO_2H)_2$ wird analog der oben beschriebenen Monaminsäure erhalten; sie ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und bildet, aus ihrer Lösung in Alkali durch Salzsäure gefällt, ein grauweisses Pulver von der Formel $C_6H_4(CH_2NH \cdot C_6H_4O_2)_2$. Bei 279° , dem Schmelzpunkt des Xylylendiphtalimids, spaltet die Säure Wasser ab unter Rückbildung jenes Körpers.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_6$.

Procente: N 6.48.

Gef. » » 6.74.

Das Silbersalz wird gleichfalls analog dem der Monaminsäure erhalten, nur muss die Fällung in der Hitze vorgenommen werden. Das Salz bräunt sich beim Erhitzen und schäumt bei 266° auf.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{18}N_2O_6Ag_2$.

Procente: Ag 33.44.

Gef. » » 33.35.

Zur Bereitung von Nitro-*p*-Xylylendiphtalimid werden 3 g der Diphtalimidverbindung unter Eiskühlung in 15 ccm rauchende Salpetersäure langsam eingetragen, die Flüssigkeit in die fünffache Menge Eiswasser gegossen und das in feinen weissen Flocken ausgeschiedene Product abfiltrirt. Der Körper krystallisirt aus Nitrobenzol in feinen weissen Nadeln vom Schmp. $253-255^\circ$ und ist das erwartete

Nitro-*p*-Xylylendiphtalimid $NO_2 \cdot C_6H_3(CH_2N \cdot C_6H_4O_2)_2$.

Die Ausbeute beträgt etwa 85 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{15}N_3O_6$.

Procente: C 65.31, H 3.40, N 9.52.

Gef. » » 65.69, » 3.52, » 9.80.

p-Xylylen-Diamin, $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$.

5 g Xylylen-Diphtalimid wurden mit 5 ccm Eisessig und 5 ccm rauchender Salzsäure 2 Stunden lang auf $150-160^\circ$ erhitzt, die Flüssigkeit mit viel kaltem Wasser verdünnt, die ausgeschiedene Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Das so erhaltene Chlorhydrat gewinnt man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln. Es besitzt die Formel $C_6H_4(CH_2NH_2HCl)_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ und wird bei 140° wasserfrei.

Analyse: Ber. für $C_8H_{17}N_2Cl_2O_{1\frac{1}{2}}$.Procente: Cl 30.08, N 11.87, H_2O 11.44.

Gef. » » 29.81, » 12.04, » 11.46.

Platinchlorid fällt aus der wässrigen Lösung das Chloroplatinat, $C_6H_4(CH_2NH_2HCl)_2PtCl_6$, das sich bei ca. 250° zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_6H_{14}N_2PtCl_6$.

Procente: Pt 36.07.
Gef. » » 35.86.

Das Pikrat, $C_6H_4(CH_2NH_2 \cdot C_6H_3N_3O_7)_2$, krystallisirt in langen, prachtvoll orangefarbigen Nadeln, die sich bei 232° zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N_6O_{14}$.

Procente: C 40.40, H 3.03, N 18.85.
Gef. » » 40.35, » 3.38, » 18.55.

Zur Darstellung der Acetylverbindung wurden 2 g salzsaures Salz mit 3 ccm Essigsäureanhydrid und 2 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von kaltem Wasser schied sich ein feines Pulver aus, das aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 194° krystallisirte. Wegen Materialmangels konnte nur eine Stickstoffbestimmung gemacht werden, der zufolge ein Tetracetylderivat $C_6H_4(CH_2N(COCH_3)_2)_2$ vorliegt.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}N_2(C_2H_3O)_4$ Procente: N 12.73.
» » $C_6H_8N_2(C_2H_3O)_4$ » » 9.21.
Gef. » » 9.24.

Die Dibenzoylverbindung der Base $C_6H_{10}N_2(C_7H_5O)_2$ wird in üblicher Weise aus dem Chlorhydrat, Benzoylchlorid und Natronlauge erhalten, ist in Alkohol, Eisessig und Benzol löslich und krystallisirt in Nadeln, die bei $193-194^\circ$ schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O_2$.

Procente: C 76.74, H 5.81, N 8.14.
Gef. » » 76.34, » 5.91, » 7.91.

Nitro-*p*-Xylylendiamin.

Man erhitzt 3 g Nitro-Xylylendiphtalimid (s. oben) mit 3 ccm Eisessig und 3 ccm rauchender Salzsäure $2\frac{1}{2}$ Stunden im Rohr auf 160° . Der Rohrinhalt wird mit viel kaltem Wasser verdünnt, die Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Das resultirende Chlorhydrat $NO_2C_6H_4(CH_2NH_2)_2 \cdot 2HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in derben, farblosen Octaëdern, die treppenförmig angeordnet sind. Bei langsamem Erhitzen schäumt der Körper erst bei 258° auf, zersetzt sich aber bei längerem Erwärmen bereits bei 160° .

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}N_2Cl_2O_{3\frac{1}{2}}$.

Procente: N 14.95, Cl 25.27.
Gef. » » 14.98, » 25.51.

Eine directe Wasserbestimmung konnte nicht vorgenommen werden, da der Körper selbst in der Nähe seiner Zersetzungstemperatur sein Krystallwasser noch nicht völlig abgegeben hatte.

Das Chloroplatinat, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$, zersetzt sich bei 295° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3\text{PtCl}_6$.

Procente: Pt 33.33.

Gef. » » 33.21.

Das Pikrat, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7)_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen, dicken, hellgelben Säulen. Das Salz schäumt bei 237° lebhaft auf.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{N}_9\text{O}_{16}$.

Procente: N 19.72.

Gef. » » 19.77.

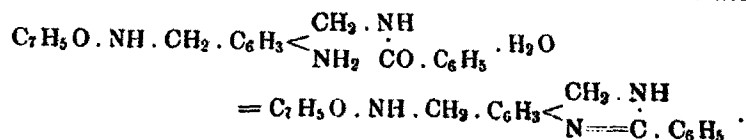
Nitro-*p*-Xylylendibenzamid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, wird wie üblich aus der Nitrobase durch Benzoyliren erhalten. Es ist in Alkohol, Chloroform und Benzol nur wenig löslich und krystallisirt in feinen weissen Nadeln, die bei $210.5 - 211^\circ$ schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: C 67.87, H 4.88, N 10.80.

Gef. » » 67.69, » 5.09, » 11.11.

Da dieser Körper die Nitrogruppe zu einer der beiden Nitramidogruppen in *o*-Stellung enthält, so wird er bei der Reduction ein *o*-Amido-*p*-Xylylendibenzamid liefern, welches sich durch Wasserabspaltung in ein Dihydrochinazolinderivat überführen lassen sollte:



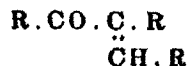
Dieser Versuch konnte wegen Materialmangels nicht mehr vorgenommen werden.

581. E. Knoevenagel und W. Renner: Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzalacetessigester.

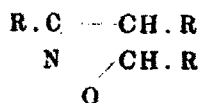
(Eingegangen am 27. November.)

Die in dem letzten Hefte der Berichte S. 2731 von R. Schiff veröffentlichte Abhandlung über »Darstellung des Oxims des Acetessigesters und davon sich ableitender Verbindungen«, veranlasst uns zur Mittheilung der folgenden Versuche, welche unter anderen zu dem von Schiff beschriebenen »Benzylidenketomethylisoxazolone« führten. Der Weg, auf welchem wir zu der Verbindung gelangten, weicht indessen ab von denjenigen, welchen Schiff beschrieb, so dass die beiderseitigen Versuche sich in gewisser Weise ergänzen.

Den Ausgangspunkt unserer Versuche bildete die Erwägung, dass nach Untersuchungen von verschiedenen Seiten ungesättigte Ketone von der allgemeinen Formel:

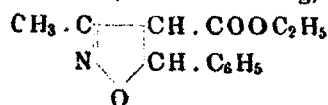


bei der Oximierung unter Ringschliessung Körper von folgender Structur liefern:

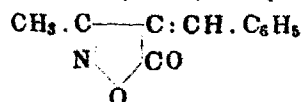


die als Dihydroisoxazole angesprochen werden können. So erhielten Gattermann und Stockhausen ¹⁾ durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Cinnamylphenetol ein Phenylmethoxyphenyldihydroisoxazol; ferner Knoevenagel und Weissgerber ²⁾ aus Benzylidendesoxybenzoin und Hydroxylamin ein Triphenyldihydroisoxazol, und schliesslich Garelli ³⁾ bei der Oximierung des Dimethyl-1-3-benzyliden-4-cyclohexanon-5 gleichfalls ein Dihydroisoxazolderivat.

Um diesen wenigen Fällen, in denen solche Körper gebildet wurden, noch weitere anzureihen, liessen wir Hydroxylamin auf Benzalacetessigester einwirken, in der Hoffnung, den Körper:



zu erhalten, überzeugten uns dabei jedoch, dass die Reaction unter anderer aber ähnlicher von Claisen und Zedel ⁴⁾ und von Hantzsch ⁵⁾ mehrfach beobachteter Ringachliessung — unter Bildung des von Schiff zuerst bereiteten β -Benzyliden- γ -methylisoxazolons ⁶⁾ verläuft:



wenn man nämlich den Benzalacetessigester mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung erwärmt.

Lässt man das Hydroxylamin unter veränderten Bedingungen auf Acetessigester einwirken, so entstehen verschiedene andere Producte, die zum Theil noch der näheren Aufklärung bedürfen.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3536.

²⁾ Diese Berichte 26, 443.

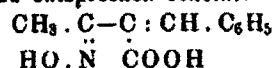
³⁾ Diese Berichte 26, Ref. 603 vergl. auch Knoevenagel, Ann. Chem. Pharm. 281, 119.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 140.

⁵⁾ Diese Berichte 24, 495.

⁶⁾ Das Benzylidenmethylisoxazolon ist in der Arbeit von Schiff vermuthlich in Folge eines Versehens als Benzylidenketoisoxazolon bezeichnet.

Hervorheben möchten wir noch, dass es uns (wahrscheinlich in Folge des Einflusses der Benzalgruppe) gelang, eine Säure darzustellen, welche der bisher nur in wenigen Fällen¹⁾ beobachteten labilen Form der β -Ketoximsäuren zu entsprechen scheint:



Salzsaures Hydroxylamin und Benzalacetessigester.

a) In der Wärme.

10 g Benzalacetessigester werden mit 4 g salzsaurem Hydroxylamin innig verrieben, und das Gemenge mit 20 ccm absolutem Alkohol 30 Minuten unter Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei löst sich die Masse allmählich zu einer braunrothen Flüssigkeit. Bleibt etwas salzsaures Hydroxylamin ungelöst, so giesst man durch ein Filter. Beim Erkalten krystallisiren gelbe Nadeln (von 137–141° Schmp.), die nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bei 142° schmelzen. (Nach Schiff Schmp. 139–141°) aus 10 g Benzalacetessigester erhält man durchschnittlich 5 g des β -Benzyliden- γ -methylisoxazolons.

Analyse:

Ber. Procente: C 70.59, H 4.80, N 7.48.
Gef. » » 70.24, 70.67, 70.86, » 5.30, 5.04, 5.13, » 7.33, 7.53.

Der Körper ist in Uebereinstimmung mit Schiff's Angaben in Aether und Wasser fast unlöslich. Dagegen ist er leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig und in heissem Alkohol, aus dem er beim Erkalten gut krystallisirt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Isoxazon in der Kälte und scheidet es selbst nach gelindem Erwärmen beim Eingiessen in Wasser unverändert ab. Concentrirte Salzsäure löst es sogar beim Erwärmen nicht, zersetzt es aber beim Erhitzen im Rohr auf 150–160°, wobei unter starker Gasentwicklung Producte entstehen, welche nicht krystallisiren. Alkalien lösen den Körper und zersetzen ihn beim Erwärmen vollständig.

b) In der Kälte.

Man löst 5 g Benzalacetessigester in 20 ccm Alkohol und setzt zu dieser Lösung 5 g salzsaures Hydroxylamin in 5 ccm Wasser. Entsteht beim Mischen ein Niederschlag, so erwärmt man, um ihn zu lösen, ganz kurze Zeit im Wasserbade von ca. 50°. Kühlt man alsdann das Gemisch mit Eiswasser, so erstarrt es nach etwa 10 Minuten zu einem weissen Krystallbrei.

Das Rohproduct schmilzt unscharf von 112–121°. Krystallisirt man es aus verdünntem Alkohol um, so schmilzt es scharf von

¹⁾ Vergl. Hantzsch u. Miolati, diese Berichte 26, 1689 und Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 737.

133—134°. Der Körper ist sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Alkohol, Benzol und Eisessig; fast unlöslich in Wasser und Ligroin. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich selbst in gelinder Wärme ohne Veränderung auf. Durch Analyse und Reactionen wurde er als das Chlorhydrat des eben beschriebenen Benzylidenmethylisoxazolons erkannt.

Analyse: Ber. Procente: N 6.23, Cl 15.78.
Gef. » » 6.13, 6.04, » 15.45.

Er spaltet ausserordentlich leicht Salzsäure ab und geht in das Benzylidenmethylisoxazon über. Diese Umwandlung vollzieht sich schon, wenn man das Chlorhydrat mit ungefähr der gleichen Gewichtsmenge absoluten Alkohols übergiesst und bei Zimmertemperatur 48 Stunden stehen lässt. Die weissen Krystalle des Chlorhydrats färben sich dabei gelb und das Lösungsmittel roth, während der anfangs neutral reagirende Alkohol stark saure Reaction annimmt. Die gelb gewordenen Krystalle schmelzen bei 142° und zeigen in ihren Eigenschaften Uebereinstimmung mit dem oben beschriebenen Benzylidenmethylisoxazon.

An welcher die Salzsäure im Chlorhydrat des Benzylidenmethylisoxazolons angelagert ist, ob an der Kohlenstoff-Stickstoffdoppelbindung, oder an der Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindung, entschieden die bisherigen Versuche noch nicht unzweideutig.

Uns scheint es freilich aus unten folgenden Gründen wahrscheinlicher, dass die Salzsäure an die Kohlenstoff-Stickstoffdoppelbindung angelagert ist.

Verhalten des Benzylidenmethylisoxazonchlorhydrats gegen Alkalien.

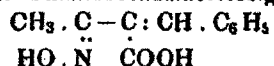
10 g des Benzylidenmethylisoxazonchlorhydrats wurden mit 40 ccm 10 procentiger Natronlauge übergossen und eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt¹⁾. Die Flüssigkeit wurde abgekühlt und mit Salzsäure übersättigt. Es schied sich eine weisse Säure ab, die im rohen Zustande von 176—181° schmolz.

Wird sie aus verdünntem Alkohol oder besser noch aus Eisessig umkrystallisirt, so zeigt sie den scharfen Schmelzpunkt 186°. Der Körper war stickstoffhaltig aber chlorfrei.

Analyse: Ber. Procente: C 64.39, H 5.36, N 6.83.
Gef. » » 64.64, 64.48, » 5.44, 5.51, » 7.37, 7.27.

¹⁾ Ein kleiner Theil des Chlorhydrats wurde dabei völlig zersetzt unter Entwicklung eines brennbaren, ammoniakartig riechenden Gases. Die Concentration der Natronlauge scheint dabei ohne wesentliche Einwirkung zu sein. Erhitzt man aber länger als die angegebene Zeit, so greift die tiefergehende Zersetzung weiter um sich, und man erhält schlechte Ausbeute.

Wir glauben aus seinen Eigenschaften schliessen zu sollen, dass er die labile Form der Oximidobenzalacetessigsäure darstellt:



Der Körper löst sich in Alkalien. In Wasser, Benzol und Ligroin ist er fast unlöslich, dagegen löslich in Aether, Alkohol und Eisessig. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn ohne Veränderung, selbst wenn man gelinde erwärmt.

Aus dem Benzylidenmethylisoxazolon konnte die besprochene Säure durch Erhitzen mit Alkalien nicht erhalten werden, vielmehr findet dabei, wie oben erwähnt, vollständige Zersetzung statt.

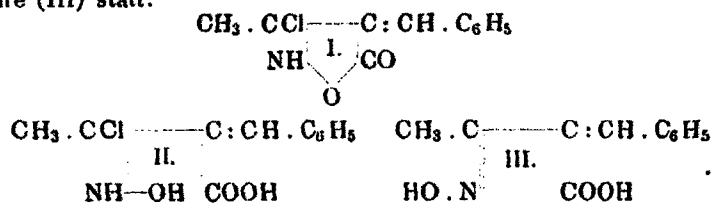
In einem Falle wurde die Säure auch auf andere Weise gebildet, als nämlich das Benzylidenmethylisoxazolochlorhydrat in alkoholischer Lösung 14 Tage stehen gelassen wurde. Die Ausbeute war jedoch in diesem Falle sehr gering.

Ammoniaksalz der Säure. Leitet man in die alkoholische Lösung der Säure unter Kühlung trocknes Ammoniak ein, so scheidet sich ein dicker Brei von weissen Krystallen ab, die bei 194 — 196° schmelzen. Das Salz ist in Wasser löslich, dagegen unlöslich in Aether, Ligroin, Benzol und Alkohol. Aus seiner wässrigen Lösung wird durch verdünnte Mineralsäuren die Säure vom Schmp. 186° wieder ausgefällt.

Von besonderem Interesse ist es, dass die Säure durch Salzsäure unter Wasserabspaltung in das Benzylidenmethylisoxazolon zurückverwandelt wird. Dies geschieht entweder, wenn man die Säure mit alkoholischer Salzsäure übergiesst und bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen lässt, oder wenn man sie mit concentrirter wässriger Salzsäure im Rohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Man erhält — am glattesten im ersten Falle und weniger gut auch im zweiten — gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 142°, die völlig identisch mit dem oben beschriebenen Benzylidenmethylisoxazolon sind.

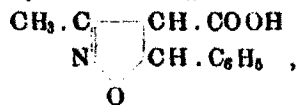
Die beschriebenen Reactionen deuten wir in folgender Weise:

Der Uebergang des Benzylidenisoxazolochlorhydrats (I) in die labile Form der Oximidobenzalacetessigsäure (III) erfolgt unter dem Einfluss von Alkalien in der Weise, dass zunächst Aufspaltung des Ringes erfolgt (II) und dann findet unter Drehung und gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure die Bildung der labilen Oximido- β -ketonsäure (III) statt:



Lässt man umgekehrt Salzsäure auf die Oximidobenzalacetessigsäure einwirken, so finden diese Reactionsphasen in rücklaufender Reihenfolge statt.

Wir möchten indessen nicht unerwähnt lassen, dass ausser dieser Deutung noch eine zweite möglich erscheint: Die fragliche Säure (III) könnte auch einen Dihydroisoxazolring enthalten:



dessen Synthese die Arbeit ursprünglich gegolten hatte. Ueber diese Möglichkeit werden weitere Versuche entscheiden müssen. Unwahrscheinlich wird diese Annahme freilich schon dadurch, dass ein solcher Ring nach den bisher darüber vorliegenden Erfahrungen durch Salzsäure (und besonders durch alkoholische Salzsäure bei niedriger Temperatur) kaum gespalten wird, während die Säure nach unseren oben mitgetheilten Erfahrungen durch Salzsäure sehr leicht in einen anderen Ringkörper (ein Isoxazol) übergeht.

Hydroxylamin und Benzalacetessigester.

Schliesslich erhielten wir bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Benzalacetessigester noch einen weiteren Körper, über dessen Constitution uns die wenigen bisher angestellten Versuche noch ganz im Dunkel gelassen haben.

4 g Benzalacetessigester wurden in 16 ccm Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade auf 35° erwärmt. Zu dieser Lösung wurde eine 35° warme Lösung von 4 g salzsaurem Hydroxylamin in 4 ccm Wasser gegeben und die Mischung sogleich mit einer auf 35° erwärmten concentrirten Sodafösung genau neutralisirt. Lässt man alsdann bei Zimmertemperatur stehen, so trennt sich die Flüssigkeit bald in zwei Schichten unter Abscheidung von Kochsalz. Lässt man nach ¼—½ stündigem Stehen die Flüssigkeit durch ein Filter unter fortwährendem Umrühren in Kochsalzlösung einfließen, so scheidet sich ein weisser flockiger Niederschlag aus, der nach dem Abpressen und Auswaschen mit Wasser, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Er schmilzt selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren unscharf bei 104—106°. Er ist löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin und fast unlöslich in Wasser und Aether. Seine Analyse ergab folgende Resultate:

Procente: C	62.32,	63.18,	62.5,	63.15,	63.42.
» H	7.05,	7.37,	7.34,	7.40,	6.79.
» N	5.54,	6.04,	6.05.		

Unter gewissen Bedingungen scheint er auch in die oben beschriebenen Producte der Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzal-

acetessigester übergöhen zu können. Zum Beispiel lässt er sich durch alkoholische Salzsäure oder durch Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung in das Benzylidenmethylisoxazolchlorhydrat überführen.

Weitere Versuche müssen über seine Constitution erst entscheiden.
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

582. Chr. Winther: Zur Theorie der Spaltungen der racemischen Formen.

(Köngegangen am 23. November.)

Im Laufe seiner Untersuchungen über den Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme hat E. Fischer¹⁾ nachgewiesen, dass sich ein ganz bestimmtes Verhalten zwischen der Configuration und dem Spaltungsvermögen der Enzyme findet. Er spricht die Ansicht aus²⁾, dass Hefe und Enzyme nur diejenigen Körper spalten können, mit welchen sie eine verwandte Configuration besitzen. »Um ein Bild zu brauchen, will ich sagen, dass Enzym und Glucosid wie Schloss und Schlüssel zu einander passen müssen, um eine chemische Wirkung auf einander ausüben zu können«³⁾. Er macht den weiteren Schluss, dass diejenigen Modificationen verschiedener Körper, die von demselben Enzym angegriffen werden, unter sich analoge Configurationen besitzen müssen⁴⁾, und sagt demnächst: »Dass man die zunächst nur für die complicirten Enzyme festgestellten Thatsachen bald auch bei einfacheren asymmetrischen Agentien finden wird, bezweifle ich ebenso wenig wie die Brauchbarkeit der Enzyme für die Ermittlung der Configuration asymmetrischer Substanzen⁵⁾.

Durch systematische Bearbeitung des bis jetzt vorliegenden Materials über die Spaltungen racemischer Formen findet man alsbald, dass diese Anschauung sich in der That erweitern lässt, um auch für die Spaltung mit activen Basen Geltung zu finden. Es lässt sich weiter zeigen, dass wenigstens zwei der bekannten Spaltungsmethoden unter einem einheitlichen Gesichtspunkt angesehen werden können,

¹⁾ Diese Berichte 27, 2985, 3479; 28, 1429.

²⁾ Fischer und Thierfelder, diese Berichte 27, 2036.

³⁾ Diese Berichte 27, 2992.

⁴⁾ Es soll hier erwähnt werden, dass auch Le Bel eine ähnliche Ansicht gehabt hat. Er sagt (Bull. soc. chim. [3] 7, 552): »l'action des moisissures qui séparent dans une même série des corps actifs dans le même sens permet, dans quelques cas, où les procédés ordinaires échouent, de vérifier la constitution des corps actifs«.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 2993.

woraus die oben angedeuteten Regelmässigkeiten sich ableiten und begründen lassen. Ich will hier zunächst die Hypothese entwickeln und darnach die daraus gezogenen Schlussfolgerungen und ihre Anwendung auf das vorliegende Material besprechen.

Theorie der Spaltungen.

Zur Durchführung dieser Betrachtungen will ich mich zunächst, um eine concrete Basis zu haben, auf diejenigen Verbindungen beschränken, die am asymmetrischen Kohlenstoffatom Wasserstoff und Hydroxyl besitzen. Betrachten wir einen solchen Körper, z. B. die Aepfelsäure in fester Form. Hier ist wohl die Annahme complexer Molekeln zulässig, und es ergiebt sich dann, dass in der racemischen Säure sich Wasserstoff an Wasserstoff, Hydroxyl an Hydroxyl lagert, während in den complexen Molekeln einer der activen Säuren sich Wasserstoff an Hydroxyl und umgekehrt anlagert.

Ich nehme nun an, dass diese Anlagerungen von Wasserstoff an Wasserstoff u. s. w. durch besondere Anziehungen oder Kräfte bewerkstelligt sind, und dass die Grösse dieser Anziehungen derart bestimmt ist, dass diejenige Anziehung die grösste ist, durch welche eine zur Bildung complexer Molekeln am meisten befähigte Doppelmolekel entsteht. Diese Fähigkeit, complexe Molekeln zu bilden, hängt offenbar nahe mit der Configuration zusammen. Andererseits wird nun angenommen, dass diese Fähigkeit in der Löslichkeit ihren Ausdruck findet, wodurch eine Verknüpfung zwischen Configuration und Löslichkeit zu Stande gekommen ist, die sich späterhin als sehr fruchtbar erweisen wird. Die Existenz der Beziehung zwischen der Stabilität und der Fähigkeit zur Bildung complexer Molekeln gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man sich daran erinnert, dass z. B. Wallach¹⁾ ganz allgemein eine Contraction bei der Bildung der stabilen racemischen Terpene durch Mischen der activen Formen nachgewiesen hat, gleichwie, nach van't Hoff²⁾, das Natriumammoniumracemat ein grösseres spec. Volumen besitzt als die stabileren Doppeltartrate; ausserdem haben die stabileren Formen durchgehends höhere Schmelzpunkte als die entsprechenden labilen Formen.

Der Kürze wegen bezeichne ich in der Folge die Anziehungen H—H und OH—OH als »racemische«, die Anziehung H—OH als »conträre«, während ich beide unter der Bezeichnung »secundäre« zusammenfasse.

Es muss hier scharf betont werden, dass die Annahme dieser »secundären« Anziehungen und Kräfte nur für feste Körper und

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 134 u. f. Siehe auch Marchlewski, diese Berichte 28, 1611.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 173.

gesättigte und übersättigte Lösungen gilt. In verdünnten Lösungen kommen ganz andere Verhältnisse ins Spiel, und die aus der Hypothese abgeleiteten Schlussfolgerungen haben hier keine Geltung. Die Spaltungen durch Krystallisation und mit activen Basen sind aber immer mit übersättigten Lösungen ausgeführt, sodass die genannten Anziehungen hier angenommen werden dürfen. Nur von diesen zwei Spaltungen wird also in der Folge die Rede sein, obwohl die gezogenen Schlüsse mit gewissen Modificationen sicher auch auf die Spaltung mit Organismen anwendbar sind, wie es im letzten Theil dieses Aufsatzes besprochen werden soll. —

Wenn in obigem Beispiel die racemische Aepfelsäure sich nicht durch Krystallisation spalten lässt, dann beruht dies nach der Hypothese darauf, dass die »racemischen« Anziehungen grösser als die »conträren« sind ¹⁾. Um eine Spaltung herbeizuführen, ist es also nothwendig, eine Energiemenge zuzuführen, um dabei die Grössenordnung der beiden »secundären« Kräfte umzukehren. Dies gilt für alle Körper, die unter den gegebenen Bedingungen als racemische Form am stabilsten sind. Bei denjenigen, die als enantiomorphe Form am stabilsten sind, muss dagegen Energie abgeführt werden, um die Spaltung zu ermöglichen.

Diese Energiemenge, die also zu- oder abgeführt werden muss, kann verschiedenen Ursprungs sein. Für das vorliegende Beobachtungsmaterial haben jedoch nur zwei Energieformen, thermische und chemische Energie, einiges Interesse. Sie sollen jede für sich besprochen werden.

1) Thermische Energie. Die Anziehungskräfte, um welche es sich hier handelt, erleiden wie alle anderen eine Aenderung mit der Temperatur, und diese Aenderung kann, da die Kräfte unter sich verschieden sind, derart sich steigern, dass die Grössenordnung der beiden Kräfte umgekehrt wird. Wenn die Kräfte sich nun mit der Temperatur continuirlich ändern, was wohl das Wahrscheinlichste ist, so muss es einen Punkt geben, an welchem sie gleich sind. Dies entspricht der Umwandlungstemperatur. Die Existenz dieses Punktes bei Spaltungen ist vielfach nachgewiesen worden ²⁾, und es soll nicht näher hierauf eingegangen werden. Hier zeigt sich die Beziehung zwischen Stabilität und Löslichkeit ganz deutlich, indem, wie van't Hoff ³⁾ gezeigt hat, die Umwandlungstemperatur auch als der Schnitt-

¹⁾ Dass gesättigte Atomgruppen derselben Art sich stärker anziehen können, als solche verschiedener Arten, ist nichts Neues. A. v. Bayer hat z. B. dargethan (Ann. d. Chem. 258, 180), dass Methyl stärker von Methyl angezogen wird, als Carboxyl von Methyl.

²⁾ z. B. Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 173; 17, 49, 505.

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 173.

punkt der Löslichkeitscurven der racemischen und enantiomorphen Formen bestimmt ist.

2) Chemische Energie. Die Art der ausser Wasserstoff und Hydroxyl am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftenden Atome und Atomgruppen übt selbstverständlich einen Einfluss aus auf die Grösse und damit auf das gegenseitige Verhältniss der »conträren« und »racemischen« Anziehungen. Als Bekräftigung hierfür kann angeführt werden, dass z. B. Traubensäure und die Einzelracemate als solche sehr stabil sind, während die Spaltung bei Natriumammonium- und Natriumkaliumracemat leicht vor sich geht. Das Verhältniss, dass die Spaltung bei ersteren durch Temperaturerniedrigung, bei den zweiten durch Temperaturerhöhung vor sich geht, ist als eine Combination der chemischen und thermischen Einwirkungen auf die Grösse der »secundären« Kräfte anzusehen.

Betrachten wir in der Folge nur diejenigen Säuren, die am asymmetrischen Kohlenstoffatom Carboxyl, Hydroxyl und Wasserstoff enthalten, und versuchen wir, eine solche Säure mit Hülfe einer Base zu spalten. Solange es sich um eine inactive Base handelt, wird dann der Unterschied zwischen dem *d*- und *l*-Salz¹⁾ nicht grösser bleiben können als z. B. zwischen *d*- und *l*-Natriumammoniumtartrat. Denken wir uns nämlich eine inactive Base, die an dem Kohlenstoffatom, das in Reaction tritt, zwei Hydroxyle oder zwei Wasserstoffatome besitzt, dann wird sich allemal, sowohl bei *d*- als bei *l*-Säure, eine »racemische« und eine »conträre« Bindung bilden, und die Salze bleiben Spiegelbilder wie die freien Säuren.

Handelt es sich aber um eine active Base, so stellt sich die Sache ganz anders. Stellen wir uns eine solche vor, die z. B.

NH₂

die Gruppe NH-|H enthält, und lassen sie mit einer racemischen Säure in Reaction treten, die also die Gruppen I) OH- -H und

COOH

II) H- -OH besitzt²⁾. Tritt nun die Base mit I) zusammen, dann lagert sich zuerst Amid an Carboxyl (chemische Bindung) und darnach Wasserstoff an Hydroxyl und Hydroxyl an Wasserstoff, d. h. es entstehen zwei »conträre« Bindungen, wie man sich mit Hülfe eines Modells leicht überzeugen kann. Die Verbindung der Base mit II)

¹⁾ Mit *d*- und *l*-Salz bezeichne ich hier und in der Folge die Salze, die den activen rechts- bzw. linksdrehenden Säuren entsprechen.

²⁾ Ich bezeichne hier, dem Vorschlage E. Fischer's gemäss, das asymmetrische Kohlenstoffatom durch den Schnittpunkt der vier im Plan des Papiers projecirten Affinitätsrichtungen.

wird aber zwei »racemische« Bindungen enthalten. Die zwei gebildeten Verbindungen können hiernach weder identische noch enantiomorphe sein. Der Unterschied beruht auf der Verschiedenheit der beiden »secundären« Bindungen, und da diese durch die Configuration hindurch mit der Löslichkeit verknüpft sind, kann man folgern, dass die beiden Salze verschiedene Löslichkeit besitzen müssen, und damit ist die Möglichkeit der Spaltung gegeben.

Diejenige Bindungsart, die durch die Wirkung der »conträren« Anziehungen charakterisirt ist, nenne ich »Antibindung«, während die andere als »partielle Racemie« bezeichnet wird¹⁾. Diese zwei Bindungsarten sind also begründet auf die Wirkungen der »conträren« und »racemischen« Anziehungen, also Kräfte, die nicht gleich sein können. Nehmen wir nun an, dass in der Lösung 1 Mol. Base und 2 Mol. Säure, d. h. 1 Mol. *d*- und 1 Mol. *l*-Säure, zugegen sind, dann können diese zwei Molekeln Säure mit Rücksicht auf die verschiedene Anziehung zu der Base als eine stärkere und eine schwächere Säure betrachtet werden, und da zwei solche Säuren immer eine Base zwischen sich in einem bestimmten Verhältniss theilen, so muss dasselbe offenbar auch hier stattfinden.

Bekräftigung dieses Schlusses findet man bei jedem Schritt bei Durchgehen der Spaltungsliteratur. Liebermann macht ausdrücklich darauf aufmerksam, dass bei der Ausscheidung immer ein Gleichgewichtszustand eintritt.

Der Hypothese zufolge steht die Grössenordnung der beiden »secundären« Kräfte in enger Beziehung zur Löslichkeit. Wenn nun diese »secundären« Kräfte einen Gleichgewichtszustand erzeugen und die Spaltung in übersättigter Lösung geschieht, ist es ersichtlich, dass dieser Gleichgewichtszustand sich in der ausgeschiedenen Salzmenge wiederfinden muss, dass man also aus der Zusammensetzung der Salzmengung auf die relative »Avidität« der beiden Säuren schliessen kann. Man kann also hier die bekannte Gleichgewichtsgleichung

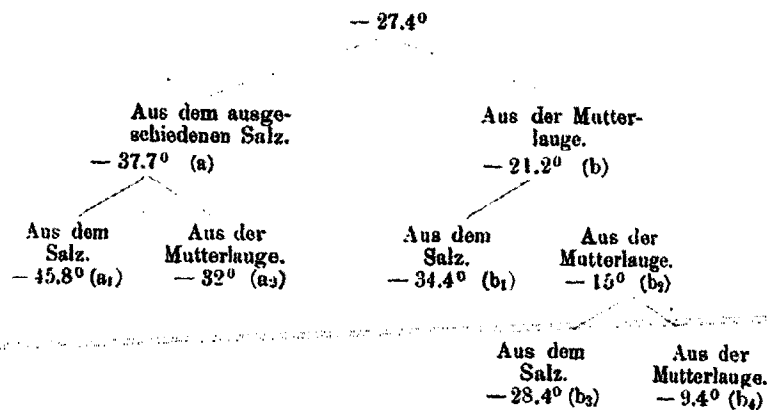
$$\frac{(p-x)(q-x)}{(p_1+x)(q_1+x)} = k.$$

benutzen. Um diese Gleichung prüfen zu können, habe ich eine Versuchsreihe Liebermann's²⁾ in dieser Hinsicht bearbeitet. Er

¹⁾ E. Fischer hat (diese Berichte 27, 3226) die Möglichkeit einer partiellen Racemie discutirt; seine negativen Resultate beweisen jedoch, wie er auch selbst bemerkt, nichts gegen die Existenz der partiellen Racemie, besonders da es sich um zwei unter einander analoge Körper, wie Mannonsäure und Gluconsäure handelt. Ausserdem spielt, wie aus der Hypothese hervorgeht, die Temperatur eine grosse Rolle für die Bildung solcher Verbindungen.

²⁾ Diese Berichte 26, 249.

erhält durch successive Einführung von Strychnin folgende Fractionen von activer Phenylidibrompropionsäure:



Durch Berechnung des Procentgehalts von *d*- und *l*-Säure in diesen Fractionen findet man, unter Zugrundelegung des Werthes 67.5° für die reine Säure:

	pCt. <i>d</i> -Säure	pCt. <i>l</i> -Säure
a	22.07	77.93
b	34.29	65.71
a ₁	16.07	83.93
a ₂	26.29	73.71
b ₁	24.52	75.48
b ₂	38.89	61.11
b ₃	28.96	71.04
b ₄	43.03	65.97

Durch Zusatz des Strychnins wird sich das *d*-Salz, das am stabilsten ist, im Ueberschuss bilden. Durch die grosse Menge der *l*-Säure wird sich aber beim Einlegen eines Krystalles des *l*-Salzes mehr von diesem bilden und ausscheiden können. Nennt man die Concentration des bei Gleichgewicht vorhandenen *d*-Salzes A, die der *l*-Säure B, die der *d*-Säure C und die des *l*-Salzes D, so lautet die Gleichungsgleichung:

$$\frac{AB}{CD} = k.$$

Berechnet man nach obigen Daten die Constante k, so findet man für:

Fractionirung	k
a — b	0.5427
a ₁ — a ₂	0.5368
b ₁ — b ₂	0.5105
b ₃ — b ₄	0.5397

Die Uebereinstimmung ist weit besser als man erwarten konnte bei Versuchen, die gar nicht mit Rücksicht auf diesen Punkt angestellt sind.

Die Umwandlungstemperatur bei der Spaltung mit activen Basen lässt sich ganz wie die früher besprochene, für Krystallisationspaltungen geltende, definiren, als denjenigen Punkt, an welchem die »conträren« und »racemischen« Anziehungen einander gleich bleiben. Bei der Krystallisationspaltung sind die »conträren« Anziehungen im activen, die »racemischen« im inactiven Salz vorhanden, während bei der Spaltung mit activen Basen die »secundären« Anziehungen in den beiden activen Salzen sich geltend machen. Hieraus folgt, dass während bei erstgenannter Spaltung die active Form unterhalb, die inactive oberhalb (oder umgekehrt) der Umwandlungstemperatur am stabilsten ist, es bei letztgenannter Spaltung die beiden activen Salze sind, die unter- und oberhalb dieser Temperatur mit verschiedener Stabilität auftreten. Da die Stabilität, wie mehrfach hervorgehoben ist, mit der Löslichkeit in engster Beziehung steht, ergibt sich hieraus, dass unterhalb der Umwandlungstemperatur das eine, oberhalb derselben das andere active Salz das schwerlöslichste sein muss¹⁾. Es ergibt sich weiter, dass das inactive Salz nur bei der Umwandlungstemperatur selbst bestehen kann, aber weder unter- noch oberhalb derselben, wie Ladenburg zu glauben scheint. Bei Gelegenheit der Spaltungsversuche mit β -Pipicolin²⁾ erhielt er in der Wärme nur inactives Salz und sagt deshalb: »... und die Temperatur zu hoch war, d. h. die Umwandlungstemperatur niedriger liegt, als diejenige, bei der die Ausscheidung der Krystalle erfolgte«. Er hat hier offenbar die Umwandlungstemperatur selbst getroffen.

Die obigen Ausführungen beziehen sich auf das Verhältnis: 1 Mol. Säure zu 1 Mol. Base, wo also die beiden activen Salze sich bilden und keine freie Säure übrig bleibt. Wendet man aber das Verhältniss: 2 Mol. Säure zu 1 Mol. Base an, so soll Gleichgewicht bestehen zwischen den »secundären« Anziehungen der beiden Salze (die nicht in gleicher Menge gebildet worden) einerseits und den »secundären« Anziehungen der freien Säuren andererseits. Dass hier ein ganz anderer Gleichgewichtszustand eintreten wird, als im obigen Beispiel, ist selbstverständlich, und dieser Unterschied kann auf die Spaltung derart einwirken, dass die Umwandlungstemperatur verrückt wird. Liegt also die Temperatur, bei der die Spaltung ausgeführt wird, zwischen den beiden Umwandlungstemperaturen, so erhält man in den beiden besprochenen Fällen verschiedene Salze ausgefällt. Ein

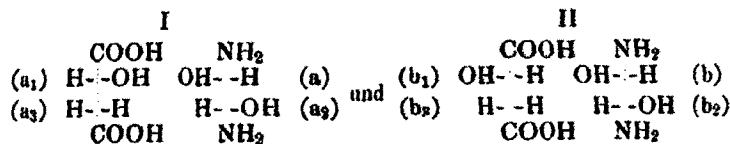
¹⁾ Siehe z. B. Erlenmeyer jun., diese Berichte 26, 1659.

²⁾ Diese Berichte 27, 76.

derartiges Beispiel bietet uns die Spaltung der Phenylidibrompropionsäure. Loth. Meyer jun.¹⁾ hat mit Strychnin (Verhältniss 1:1) das *l*-Salz ausgefällt erhalten, während Liebermann²⁾ mit Strychnin (Verhältniss 2:1) das *d*-Salz ausgefällt erhielt. Da indessen die letztere Spaltung weit vollständiger als die erste verlief, und da ausserdem Phenylidichlorpropionsäure³⁾ mit Strychnin in allen Verhältnissen das *d*-Salz als schwerlösliches ergibt, so darf man dieses als charakteristisch auch für die Phenylidibrompropionsäure ansehen. Derartige Fälle werden jedoch nur selten vorkommen können, da ja die Bedingung ihrer Entstehung diejenige ist, dass die Spaltungstemperatur zwischen den beiden Umwandlungstemperaturen liegen soll und ein solches Zutreffen wohl eine Seltenheit sein wird. —

Dagegen wird die Art der Säure viel häufiger das Resultat der Spaltung beeinflussen können. Handelt es sich um einbasische Säuren, so kann nur ein Salz das schwerlöslichste sein, da es hier nur auf die Grössenordnung der »conträren« und »racemischen« Anziehungen ankommt. Bei zweibasischen Säuren stellt sich die Sache etwas anders. Die Säure kann entweder symmetrisch oder unsymmetrisch sein. Ist sie symmetrisch, wie z. B. die Weinsäure, dann bleibt alles ganz wie bei den einbasischen. Bei den sauren Salzen kommt eine »conträre« und eine »racemische« Anziehung in Betracht, bei den normalen zwei »conträren« und zwei »racemischen«. Es lässt sich nicht denken, wie man mit Hilfe eines Modelles leicht sehen kann, dass die eine Hälfte der Molekel durch »conträre«, die andere durch »racemische« Anziehungen zu Stande gekommen ist. Ist also z. B. die »racemische« Anziehung die stärkste, dann wird sich sowohl bei den sauren wie bei den normalen Salzen am meisten von der Form bilden, für welche die »partielle Racemie« charakteristisch ist.

Ganz anders stellt sich die Sache beim unsymmetrischen Säuremolekül. Stellen wir uns eine solche Säure vor, z. B. die Aepfelsäure. Die Bildung der sauren Salze folgt hier ganz denselben Gesetzen, wie bei den oben besprochenen Säuren. Die Bildung der beiden normalen Salze kann folgendermassen angedeutet werden:



¹⁾ Diese Berichte 25, 3121.

²⁾ Diese Berichte 26, 245; Liebermann und Hartmann, diese Berichte 26, 829, 1665.

³⁾ Liebermann und Finkenbeiner, diese Berichte 26, 833; Finkenbeiner, diese Berichte 27, 889.

I. (a) bildet mit (a₁) zwei »racemische« und (a₂) mit (a₃) eine »racemische« und eine »conträre« Bindung. Aber auch (a₁) und (a₂) wirken auf einander ein mit »conträren« Anziehungen, und analog (a) auf (a₃) mit einer »conträren« und einer »racemischen« Anziehung¹⁾. Es bleiben dann

1. Racemische Anziehungen: 3 nahewirkende, 1 fernwirkende.
2. Conträre Anziehungen: 1 nahewirkende, 3 fernwirkende.

II. Bei derselben Behandlung dieses Falles findet man:

1. Racemische Anziehungen: 1 nahewirkende, 3 fernwirkende.
2. Conträre Anziehungen: 3 nahewirkende, 1 fernwirkende.

Man sieht hieraus, dass es bei Bildung solcher Salze nicht ausschliesslich auf die Grössenordnung der beiden »secundären« Anziehungen in Bezug auf das nächstliegende Kohlenstoffatom ankommt, sondern dass auch Fernwirkungen ins Spiel kommen, die in beiden Fällen verschieden sind und somit sehr gut einen grossen Einfluss auf die Festigkeit der gesammten Configuration, und damit auf die Löslichkeit, ausüben können. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit (nicht die Nothwendigkeit), dass die schwerlöslichsten Salze solcher Säuren unter sich verschiedene Configurationen besitzen können, sodass z. B. das saure *d*-Salz und das normale *l*-Salz die schwerlöslichsten sein können.

Derartige Beispiele finden sich mehrfach in der vorliegenden Literatur.

Bremer²⁾ hat die durch Reduction der Traubensäure³⁾ erhaltene Aepfelsäure mit Cinchonin gespalten. Das ausgefällte Cinchoninsalz wurde in saures Ammonsalz verwandelt, und dieses zeigte ein spec. Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D = + 6.316^\circ.$$

Die Rotation wurde in einer Lösung von 2.267 g Salz in 25.65 g Wasser gemessen, was einer Concentration von 7.935 pCt. entspricht. Nach Schneider⁴⁾ hat nun eine 7.935 procentige Lösung des sauren Ammonsalzes der gewöhnlichen *d*-Aepfelsäure⁵⁾ ein spec. Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D = - 6.606^\circ.$$

Es ist also offenbar, dass die Bremer'sche Säure *l*-Aepfelsäure gewesen ist. Bei dieser Spaltung kamen zur Anwendung 1 Mol. Säure

¹⁾ Bei den zuvor besprochenen symmetrischen Säuren müssen auch solche fernwirkende Anziehungen angenommen werden. Sie heben sich aber gegenseitig auf, was eben auf der Symmetrie des Moleküls beruht.

²⁾ Diese Berichte 13, 351.

³⁾ Bull. soc. chim. [2] 25, 6.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 207, 274.

⁵⁾ Ich bezeichne hier und in der Folge, dem Vorschlag Ladenburg's gemäss, die gewöhnliche Säure aus Vogelbeeren als *d*-Aepfelsäure.

zu 1 Mol. Base, und die Möglichkeit ist also vorhanden, dass sich normales Salz ausgeschieden hat¹⁾.

Weiter hat Bremer²⁾ die von Loyd³⁾ aus Fumarsäure dargestellte Aepfelsäure mit Cinchonin gespalten, und es wird angegeben⁴⁾, dass das ausgeschiedene Salz ein linksdrehendes Ammonsalz gegeben hat. Hiernach entspricht das ausgeschiedene Salz der *d*-Aepfelsäure. Leider ist es mir nicht möglich gewesen, die betreffende Abhandlung zu bekommen, und in dem Referat wird nicht angegeben, welches Verhältniss zwischen Säure und Base angewandt worden ist. Nach dem oben Entwickelten ist es aber am wahrscheinlichsten, dass der Unterschied der beiden Resultate darauf beruht, dass Bremer bei den zwei Spaltungen verschiedene Salze, das saure und das normale, erhalten hat. Welchem von diesen eine bestimmte Spaltung zukommt, lässt sich aber auf diesem Weg nicht entscheiden. Nur giebt Bremer⁵⁾ an, dass die von ihm durch Reduction der *d*-Weinsäure erhaltene Aepfelsäure in wässriger Lösung Rechtsdrehung besitzt. Da er aber gleichzeitig angiebt, dass die Säure aus Vogelbeeren eine gleich grosse Linksdrehung besitzt, so ist es offenbar, dass die aus *d*-Weinsäure erhaltene Säure *l*-Aepfelsäure gewesen ist. Pasteur⁶⁾ giebt an, dass das gewöhnliche Malamid, das also der *d*-Aepfelsäure entspricht, mit *d*-Tartramid eine schwerer lösliche Verbindung eingeeht, als mit *l*-Tartramid. Hiernach sollte also, mit obigem Resultat der Weinsäure-Reduction übereinstimmend, unter Annahme von partieller Racemie⁷⁾ die *d*-Weinsäure und die *l*-Aepfelsäure einander entsprechen. Nun hat Bremer bei derselben Spaltung, wo er *l*-Aepfelsäure bekam, auch *l*-Weinsäure als schwerlösliches Salz erhalten. Diese Spaltung sollte also die abnorme sein, d. h. die Aepfelsäure sollte als normales (und nicht als das charakteristische saure) Salz ausgeschieden sein, wie oben angedeutet ist.

Ein anderes Beispiel bietet die von Purdie und Williamson⁸⁾ neulich ausgeführte Spaltung der Aethoxylbernsteinsäure mit Strychnin. Purdie und Bolam⁹⁾ haben gefunden, dass Methoxyl- und Propoxylbernsteinsäure mit Strychnin zuerst das *l*-Salz ausscheiden; es darf also geschlossen werden, dass die zwischen beiden liegende Aethoxylbernsteinsäure dasselbe Verhalten zeigen wird. Purdie und Williamson finden aber, dass das normale *d*-Salz der letztgenannten Säure das schwerlöslichste ist, welches abnorme Verhalten, da die Säure

¹⁾ Leider hat Bremer keine Analyse angegeben.

²⁾ Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas 4, 180.

³⁾ Ann. d. Chem. 192, 82.

⁴⁾ Bischoff: Handbuch der Stereochemie 1894, 208.

⁵⁾ Bull. soc. chim. [2] 25, 6.

⁶⁾ Ann. chim. phys. [3] 38, 437.

⁷⁾ Die Begründung dieser Annahme soll später gegeben werden.

⁸⁾ Journ. chem. Soc. 67, 957.

⁹⁾ Journ. chem. Soc. 67, 944.

zweibasisch und unsymmetrisch ist, sehr leicht von der Hypothese erklärt werden kann, wie oben dargelegt.

Am angeführten Orte sprechen die zwei Forscher die Möglichkeit aus, dass die *d*-Methoxybernsteinsäure der Links- (also *d*-) Aepfelsäure entspricht. Das Resultat der obigen Ueberlegungen in Beziehung auf die Aepfelsäure bestätigt völlig diese Annahme. Es wurde gezeigt, dass die *d*-Aepfelsäure der *l*-Weinsäure entspricht, und dasselbe gilt, wie nachher gezeigt werden soll, auch für die *l*-Weinsäure und die *d*-Methoxybernsteinsäure. —

Wir werden nun, mit diesen Erfahrungen bereichert, eine charakteristische Spaltungstafel für die Säuren aufstellen. (Siehe die Tabelle II am Schluss dieser Abhandlung.)

A. Wässrige Lösung.

Base	Ausgefällte Form
Chinin	<i>d</i> -Tropasäure
	<i>d</i> -Weinsäure
Chininin	<i>d</i> -Weinsäure
Strychnin	<i>l</i> -Milchsäure
	<i>d</i> -Dihydro- <i>o</i> -phtalsäure
	<i>d</i> -Galactonsäure
	<i>d</i> -Pyroweinsäure
	<i>d</i> -Methoxybernsteinsäure
	<i>l</i> -Aethoxybernsteinsäure (?)
Cinchonin	<i>l</i> -Propoxybernsteinsäure
	<i>l</i> -Weinsäure
	<i>d</i> -Aepfelsäure (?)
	<i>d</i> -Methoxybernsteinsäure
	<i>d</i> -Mandelsäure
Cinchonidin	<i>d</i> -Aethoxybernsteinsäure
Cinchonicin	<i>l</i> -Weinsäure
Morphin	<i>d</i> -Mannonsäure

B. Alkoholische Lösung.

Chinin	<i>d</i> -Weinsäure
	<i>l</i> -Isopropylphenylglycolsäure
Conchinin	<i>d</i> -Phenyldibrompropionsäure
Strychnin	<i>d</i> -Phenyldibrompropionsäure
	<i>d</i> -Phenyldichlorpropionsäure
	<i>l</i> -Mannonsäure
Brucin	<i>d</i> -Phenyldibrompropionsäure
	<i>d</i> -Phenyldibrombuttersäure
	<i>d</i> -Weinsäure
Cinchonin	<i>l</i> -Phenyldibrompropionsäure
	<i>d</i> -Phenylbrommilchsäure
	<i>l</i> -Weinsäure
	<i>d</i> -Isopropylphenylglycolsäure

C. Benzolische Lösung.

Base	Ausgefällte Form
Cinchonidin	<i>l</i> -Phenyldibrompropionsäure

Ueberblickt man nun diese Tafel, so stösst man auf verschiedene Regelmässigkeiten.

Chinin (B)	fällt <i>d</i> -Weinsäure <i>l</i> -Isopropylphenylglycolsäure
Cinchonin (B)	» <i>l</i> -Weinsäure <i>d</i> -Isopropylphenylglycolsäure
Brucin (B)	fällt <i>d</i> -Weinsäure <i>d</i> -Phenyldibrompropionsäure
Cinchonin (B)	» <i>l</i> -Weinsäure <i>l</i> -Phenyldibrompropionsäure
Cinchonidin (C)	fällt <i>l</i> -Phenyldibrompropionsäure
Cinchonidin (A)	» <i>d</i> -Aethoxybernsteinsäure
Cinchonin (A)	» <i>d</i> -Methoxybernsteinsäure <i>l</i> -Weinsäure
Cinchonin (B)	» <i>l</i> -Weinsäure <i>l</i> -Phenyldibrompropionsäure.

In letzterem Beispiel gehen wir von *l*-Phenyldibrompropionsäure aus und kommen durch eine logisch zusammengeknüpfte Reihe zu derselben zurück.

Wir können noch einen Schritt in dieser Richtung weiter machen. Chinin und Chinicin fällen beide *d*-Weinsäure (A). Hieran reiht sich das Conchinin (B), indem die obigen Analogien zeigen, dass die *d*-Phenyldibrompropionsäure der *d*-Weinsäure entspricht. Andererseits gehört nach (A) Cinchonin und Cinchonicin, nach (B) Cinchonin und Cinchonidin zusammen. Wir erhalten sodann die zwei entgegengesetzten Reihen:

I Chinin — Chinicin — Conchinin.

II Cinchonin — Cinchonidin — Cinchonicin,

Reihen, die von der Chemie der Alkaloide her wohlbekannt sind. An I schliesst sich (siehe die Tafel) Strychnin und Brucin, an II Morphin.

Durch Ueberlegen der hiernach unzweifelhaft vorhandenen Regelmässigkeiten liegt es sehr nahe, diese zu erweitern, in der Richtung, dass eine Reihe von Modificationen (*d*- oder *l*-Formen), die bei einer Spaltung unter sich analoges Verhalten aufweist, sich auch bei jeder anderen Spaltung wiederfinden muss, entweder als ausgefällte oder aufgelöste Form. Eine auf dieser Basis erweiterte Spaltungstafel wird sich folgendermassen aufstellen lassen:

(Lösungsmittel gleichgültig).

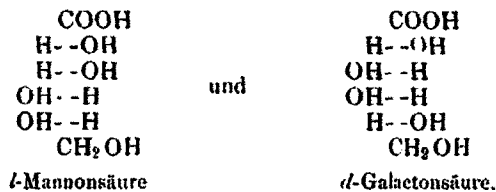
Chinin, Chinicin, Conchinin, Strychnin und Brucin fällt:

<i>l</i> -Weinsäure	<i>l</i> -Mannonsäure
<i>l</i> -Milchsäure	<i>l</i> -Mandelsäure
<i>l</i> -Äpfelsäure (?)	<i>l</i> -Phenylbrommilchsäure
<i>l</i> -Methoxybernsteinsäure	<i>l</i> -Isopropylphenylglycolsäure
<i>l</i> -Äthoxybernsteinsäure	<i>d</i> -Phenyldibrompropionsäure
<i>l</i> -Propoxybernsteinsäure	<i>d</i> -Phenyldibrombuttersäure
<i>d</i> -Pyroweinsäure	<i>d</i> -Phenyldichlorpropionsäure
<i>l</i> -Galactonsäure	<i>d</i> -Tropasäure

Wegen: Cinchonin, Cinchonidin, Cinchonin und Morphin die entgegengesetzten Modificationen ausfallen werden.

Die Bemerkung »Lösungsmittel gleichgültig« soll nur andeuten, dass es sich gezeigt hat, dass, insofern eine Spaltung sich in zwei Lösungsmitteln, wie Alkohol und Wasser, ausführen lässt, auch das Ergebniss dasselbe bleibt. Die Tabelle gilt natürlich nur, insofern es überhaupt gelingt, mit der betreffenden Base eine Spaltung herbeizuführen. Die Frage, worauf die verschiedene Spaltungsfähigkeit der Basen den Säuren gegenüber beruht, wird später behandelt werden.

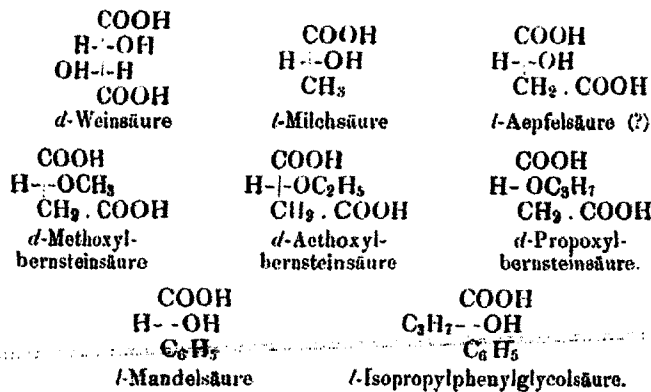
Es ist, wie man leicht einsieht, eine notwendige Folge der Theorie, dass zwei Säuren, die von derselben Base ausgefällt werden, unter sich analoge Configurationen besitzen müssen, und wir kommen damit zu der in der Einleitung angedeuteten Erweiterung der Anschauungen E. Fischer's. Es ist nun möglich geworden, die Configurationen der oben angeführten Säuren zu bestimmen. Zu diesem Zwecke gehen wir von *d*-Galactonsäure und *l*-Mannonsäure aus, die sich ja nach obiger Tabelle analog verhalten. Diese zwei Säuren haben nach E. Fischer ¹⁾ die Configurationen:



Nach der Hypothese muss es die Gruppe $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{H-OH} \end{matrix}$ sein, die für die Salzbildung charakteristisch ist. Beide Säuren enthalten wirklich diese Gruppe in derselben Ordnung, was selbstverständlich wiederum eine Stütze für die Theorie ist. Aus dem oben entwickelten folgt nun, dass alle Säuren, die sich, activen Basen gegenüber, wie die *l*-Mannonsäure und die *d*-Galactonsäure verhalten, diese (oder

¹⁾ Diese Berichte 27, 3213.

eine ähnliche) Gruppe in derselben Ordnung besitzen müssen, wodurch die folgende Configurationstafel aufgestellt werden kann:



Die Configuration der übrigen in der Spaltungstafel erwähnten Säuren lässt sich auf diesem Wege nicht mit Sicherheit bestimmen.

Es ist bisher gar nicht die Frage berührt worden, welche von den beiden möglichen Anziehungen für die Entstehung der schwererlöslichen Salze charakteristisch ist. Dass die verschiedenen Säuren sich in dieser Hinsicht analog verhalten, zeigen die oben dargestellten Regelmässigkeiten genügend; aber daraus lässt sich nicht ersehen, ob die schwererlöslichen Salze durch »partielle Racemie« oder durch »Antibindungs« gebildet sind. A priori sind beide Möglichkeiten gleich wahrscheinlich. Die Antwort auf diese Frage lässt sich aber aus dem Begriff der »partiellen Racemie« ableiten.

Die Rotation der verdünnten Lösung eines activen Salzes, das aus zwei activen Componenten gebildet ist, hat, wie vielfach nachgewiesen worden ist, additiven Charakter (Oudemann's Gesetz¹⁾), indem sie aus den Rotationen der activen Ionen zusammengesetzt ist. Für die Rotationen der nichtdissociirten Moleküle kommen aber constitutive Einflüsse in Betracht; die folgenden Ausführungen beziehen sich daher nur auf solche Moleküle.

Die Rotation, die das Mittel von denjenigen der beiden Componenten ist, nenne ich die »normale«. Es kann nun die Rotation der Verbindung entweder gleich der »normalen« oder numerisch grösser oder kleiner als dieselbe sein.

Die »normale« Rotation findet sich im Allgemeinen nur bei Verbindungen, deren Componenten unter sich gleichartig sind, d. h. bei der allgemeinen oder vollständigen Racemie (Traubensäure). Die Rotationen der Componenten sind hier numerisch gleich, haben

¹⁾ Die hierher gehörige Literatur ist von P. Walden (Zeitschr. physikal. Chem. 15, 196 [1894]) zusammengestellt.

aber entgegengesetzte Richtungen, und die »normale« Rotation wird null sein.

Sobald aber die Componenten von verschiedenen Arten sind, wird die Rotation der Verbindung von der normalen abweichen. Die partielle Racemie ist, wie der Name aussagt, gleichbedeutend mit dem Eintritt einer theilweisen Racemie innerhalb des Moleküls. Hierbei steigt die Symmetrie am betreffenden Orte, und wie die totale Racemie, d. h. der Eintritt vollständiger Symmetrie, die Activität, ganz vernichtet, so muss auch die partielle Racemie einen Rückgang (numerisch) der Activität herbeiführen. Die Rotation der durch partielle Racemie charakterisirten Verbindung muss also kleiner als die »normale« sein.

Leider steht mir nur ein einziger Fall zu Gebote, wo diese Verhältnisse untersucht werden können, nämlich die Untersuchung von Pfeff¹⁾ über die Spaltung der Isopropylphenylglycolsäure mit Chinin und Cinchonin.

	$[\alpha]_D$ gefunden	$[\alpha]_D$ normal
Chinin	ca. -161°	
<i>l</i> -Chininsalz . .	-118°	-148°
<i>d</i> -Chininsalz . .	$-79,4^{\circ}$	-13°
active Säure . .	$\mp 135^{\circ}$	
<i>l</i> -Cinchoninsalz .	$+83,4^{\circ}$	$+45,5^{\circ}$
<i>d</i> -Cinchoninsalz .	$+136,8^{\circ}$	$+180,5^{\circ}$
Cinchonin	ca. $+226^{\circ}$	

Man sieht hieraus, dass die Rotationen des *l*-Chininsalzes und des *d*-Cinchoninsalzes numerisch kleiner als die »normalen« sind. Diese beiden Salze müssen also durch partielle Racemie charakterisirt sein. Sie sind beide die schwerlöslichsten, und vermittelt der Analogie zwischen der Isopropylphenylglycolsäure und den anderen gespaltenen Säuren ist es hiernach wahrscheinlich, dass bei allen diesen das ausgefällte Salz durch partielle Racemie charakterisirt ist.

Fragt man nun, von welchen Verhältnissen es abhängt, ob eine bestimmte active Base eine gegebene racemische Säure spalten kann oder nicht, so lässt sich mit dem vorliegenden Material nur wenig darüber sagen. Doch lässt sich beim systematischen Durchgang der verschiedenen Spaltungen und Nichtspaltungen eine Andeutung von der Richtung geben, in welcher die Antwort gesucht werden muss.

Bischoff²⁾ sagt gelegentlich seiner Versuche, die symmetrische Diäthylbernsteinsäure zu spalten, Folgendes: »Beruht nun das Drehungsvermögen auf dem specifischen Unterschied der am asymmetrischen

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 560.

²⁾ Diese Berichte 24, 1069. Vergl. auch Mandelsäure: Lowkowitsch, diese Berichte 16, 1574.

Kohlenstoffatom angelagerten Reste, so ist es klar, dass z. B. in der Combination



dieser Unterschied grösser sein wird, als in



Ist daher für die Diäthylbernsteinsäure schon ein geringeres Drehungsvermögen als für die Weinsäure zu erwarten, so wird auch der Unterschied in der Löslichkeit der Salze mit activen Basen geringer sein, als bei den Weinsäuren und folglich die Trennung durch fractionirte Krystallisation weit schwieriger eintreten oder bei den zur Zeit bekannten Methoden überhaupt nicht zu erreichen sein.

Dass derartige Einflüsse bei der Spaltung eine Rolle spielen, ist vom Begriff der »secundären« Anziehungen ausgehend selbstverständlich. Es lässt sich nun dieser Gedanke weiter führen, und für die Alkaloide: Cinchonin, Cinchonidin, Chinin die Reihe

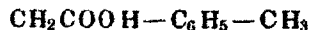


aufstellen, womit gemeint ist, dass die genannten Alkaloide diejenige Säure am besten spalten, die Hydroxyl enthält, während die Spaltung am schlechtesten vor sich geht, wenn die Säure, das übrige gleich, Aethoxyl am asymmetrischen Kohlenstoff besitzt. Ein solche Reihe bildet z. B. die Aepfelsäure, die Methoxyl- und die Aethoxylbernsteinsäure. Ferner ist Brom besser als Chlor, wie sich beim Cinchonin und Cinchonidin zeigt.

Aber auch andere Einflüsse können nachgewiesen werden. Vergleichen wir z. B. die Säuren, die die Gruppe $H.OH.CO\text{O}H$ am asymmetrischen Kohlenstoff enthalten, so zeigt es sich, dass die Art der vierten Gruppe von grossem und bestimmt gerichtetem Einfluss ist. Es lässt sich hier, wie oben, für die Alkaloide Strychnin und Cinchonin die folgende Reihe aufstellen:



was wieder bedeutet, dass z. B. in der Reihe Aepfelsäure, Mandelsäure, Milchsäure, Glycerinsäure die Aepfelsäure am besten, die Glycerinsäure am schlechtesten von diesen zwei Alkaloïden gespalten wird. Dieses Verhalten muss sicher auf die Wirkung der »secundären« Anziehungen zurückgeführt werden, und es ist in diesem Zusammenhange bemerkenswerth, dass die Reihenfolge



ganz dieselbe ist, wie sie Hantzsch ¹⁾ für die Anziehung zum Hydroxyl in den asymmetrischen Oximen aufgestellt hat.

Die in den zwei angeführten Reihen ausgedrückten Einflüsse der am asymmetrischen Kohlenstoffatom angelagerten Gruppen werden

¹⁾ Diese Berichte 25, 2164.

sich selbstverständlich ergänzen. Es zeigt sich nun, dass während z. B. Strychnin die Milchsäure, aber nicht die Glycerinsäure spalten kann, Cinchonin nur die Fähigkeit besitzt, Apfelsäure, aber weder Milchsäure noch Glycerinsäure, zu spalten, und ein ähnliches Verhalten zeigt sich in anderen Reihen.

Es scheint also, dass für jedes Alkaloid eine bestimmte »Spaltungsgrenze« besteht. Wenn künftige Untersuchungen die Reihen completirt haben, kann diese Grenze für jedes Alkaloid bestimmt werden, womit die Möglichkeit gegeben ist, nicht bloß voraussagen zu können, welche Form einer gegebenen Säure ein bestimmtes Alkaloid ausfällen wird, sondern auch, ob die Spaltung überhaupt ausführbar ist, was ja eine grosse praktische Bedeutung haben wird.

Es versteht sich von selbst, dass alle Folgerungen auch für die Spaltungen racemischer Basen mit Weinsäure gelten. (Tab. III.)

Spaltungen mit Hilfe von Organismen. Die oben dargelegte Theorie und die daraus gezogenen Schlüsse sind nur für übersättigte Lösungen abgeleitet, und ihre Resultate können somit nicht unmittelbar auf die Spaltungen mit Organismen übertragen werden, da diese Spaltungen immer in verdünnten Lösungen vor sich gehen. Es zeigt sich jedoch, dass letztgenannte Spaltungen denselben Gesetzen folgen, wie die früher behandelten. Speciell lassen sich hier ähnliche Regelmässigkeiten nachweisen, wie sie aus den früher gegebenen Spaltungstafeln hervorgehen.

Cinchonin fällt *l*-Weinsäure,
d-Methoxybernsteinsäure,
d-Mandelsäure.

Penicillium glaucum zerstört *d*-Weinsäure,
l-Aethoxybernsteinsäure,
l-Mandelsäure.

Der Schizomycet Lowkowitsch's zerstört *l*-Weinsäure,
d-Mandelsäure.

Strychnin fällt *l*-Milchsäure,
l-Aethoxybernsteinsäure.

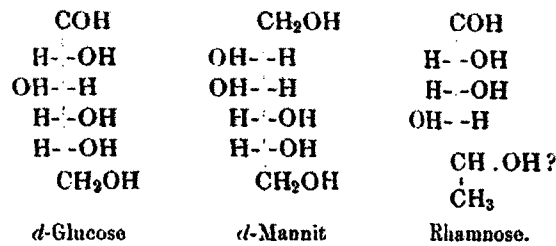
Penicillium glaucum zerstört *l*-Milchsäure,
l-Aethoxybernsteinsäure.

Die Regelmässigkeiten sind dieselben wie früher, und es kann nicht angezweifelt werden, dass auch die Ursache eine ähnliche sein muss. Hier kann uns die Anschauung E. Fischer's¹⁾ behülflich sein, dass »Enzym und Glucosid wie Schloss und Schlüssel zu einander passen müssen, um eine chemische Wirkung aufeinander ausüben zu

¹⁾ Diese Berichte 27, 2992.

können.« Das active Molekül des Pilzkörpers wird sich zwei activen Formen gegenüber ganz wie ein Alkaloid verhalten, nur dass es sich hier nicht um eine Ausscheidung, sondern um den weiteren Aufbau des Moleküls handelt¹⁾. Die Erklärung muss auch hier auf die »centrären« und »racemischen« Anziehungen sich stützen, aber diese Anziehungen sind hier intermediäre; sie wirken nur, um eine Wirkung herbeizuführen. Sobald diese eingetreten ist, wird das active Molekül zerstört, und seine Asymmetrie geht verloren. Die Bruchstücke des Moleküls betheiligen sich dann an dem weiteren Aufbau des activen Moleküls des Pilzkörpers.

Es ist ganz interessant, dass man auf dieser Grundlage eine der oben aufgestellten Configurationen, die der Milchsäure, ableiten kann. Tate²⁾ hat ein Bacterienwachstum beobachtet, durch welches aus Glucose und Mannit *l*-Milchsäure; aus Rhamnose *r*-Milchsäure gebildet wird. Nach E. Fischer³⁾ haben diese Körper folgende Configurationen:

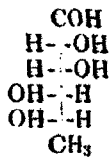


Da nun die Bacterie aus 9 Mol. Glucose 7–8 Mol. *l*-Milchsäure, aus 9 Mol. Rhamnose 4 Mol. *r*-Milchsäure bildet, so liegt der Gedanke nahe, dass sie sich nur mit der einen Hälfte des Moleküls zum Gebrauch des Stoffwechsels verbindet, während sie die andere Hälfte loslässt, die dann als Milchsäure austritt. Von dem Begriffe der »secundären« Anziehungen ausgehend, ist es dann ersichtlich, dass in der einen Hälfte des Moleküls eine Gruppe zugegen sein muss, die für die drei genannten Körper gemeinsam ist. Durch Betrachtung der oben angegebenen Configurationen sieht man alsbald, dass alle drei Körper die Gruppe $\begin{matrix} \text{H} - - \text{OH} \\ \text{H} - - \text{OH} \end{matrix}$ enthalten. Nun giebt aber Rhamnose 4 Mol. *r*-Milchsäure. Hier muss also bald die eine, bald die andere Hälfte des Moleküls mit dem Organismus in Reaction treten. Dies ist nur möglich, wenn in dem Moleküle zwei solche Gruppen zugegen sind, d. h. wenn Rhamnose die Configuration

¹⁾ Fischer, diese Berichte 27, 3231.

²⁾ Journ. chem. Soc. 63, 1283.

³⁾ Diese Berichte 27, 3213.



besitzt. Bei Abspaltung der unteren Hälfte des Moleküls geht natürlich die Gruppe CH_3 als solche in die Milchsäure über. Diese Säure

wird also $\text{OH}-\text{H}$ sein. Damit nun gleiche Molekeln *d*- und *l*-Säure

entstehen können, muss bei Abspaltung der oberen Hälfte des Moleküls

eine Säure $\text{H}-\text{OH}$ sich bilden, woraus folgt, dass die Bacterie die

~~Aldehydrgruppe zu Carboxyl oxydirt. Wenden wir uns nun mit diesen~~

Resultate an die Glucose, so sieht man, dass hier eine Säure $\text{H}-\text{OH}$

abgespalten wird. Nun bildet sich aus Glucose *l*-Milchsäure, folglich muss diese die angegebene Configuration besitzen, was völlig mit dem früher erhaltenen Resultate übereinstimmt. Wenn nun Mannit auch *l*-Milchsäure geben soll, dann muss die Gruppe CH_2OH zu Methyl reducirt werden. Es können sich dann, wie aus der Configuration hervorgeht, aus jedem Moleküle Mannit zwei Molekeln *l*-Milchsäure bilden. Thatsächlich hat Tate aus 9 Mol. Mannit 12 Mol. der Säure erhalten. Dass bei anderen Gährungen¹⁾ aus Mannit sich *i*-Säure bildet, kann nicht als Beweis diesem Schluss gegenüber angesehen werden. Erstens tritt nämlich die hierbei gebildete Milchsäure immer nur in minimaler Menge auf, und zweitens kann aus Mannit, wie aus der Configuration ersichtlich, je nach der Stelle, an welcher die Spaltung erfolgt, sowohl *d*- als *l*-Säure gebildet werden. Uebrigens ist es sehr wahrscheinlich, dass andere Organismen, als der von Tate beobachtete, eine so stark oxydirende Wirkung ausüben können, dass die Gruppe CH_2OH in Carboxyl übergeht. Hierdurch ist offenbar die Möglichkeit gegeben, aus 1 Mol. Mannit 2 Mol. *d*-Milchsäure zu erhalten. — Dass auch bei diesen Spaltungen eine Spaltungsgrenze sich findet, ist nach obigen Ausführungen sehr wahrscheinlich.

Die oben dargelegte Entwicklung soll nur als ein Versuch aufgefasst werden, welcher zeigen soll, dass die bei Spaltungen racemischer Verbindungen beobachteten Eigenthümlichkeiten unter ein einheitliches System sich bringen lassen, und sie darf wohl als solcher einiges Interesse beanspruchen. Zur weiteren Durchführung und Controlirung der aufge-

¹⁾ Vergl. z. B. Berthelot, Jahresberichte der Chemie 1856, 664; Fritz, diese Berichte 11, 43: 15, 876.

gestellten Sätze und Andeutungen von solchen wäre es sehr zu wünschen, dass die auf diesem Felde arbeitenden Chemiker allemal auch die für die Spaltung als solche unwesentlichen Nebenumstände publiciren wollten, also z. B. die misslungenen und halb gelungenen Versuche, die specifischen Drehungen der beiden activen Salze, das angewandte Verhältniss von Säure zu Base, Lösungsmittel, der Verlauf der Fractionirung in optischer Hinsicht, Temperatur u. s. w., kurz alles, was zur Festlegung der Gesetze für die bei den Spaltungen obwaltenden Verhältnisse dienen kann. Ich zweifle nicht daran, dass sich aus einem in allen Richtungen reichhaltigeren Material, als es bisher vorliegt, allgemeine Gesetze ableiten lassen, und die Zukunft muss zeigen, ob es die von mir aufgestellten oder andere sein werden.

I. Spaltung durch Krystallisation:

Racemische Verbindung	Literatur
Natriumammoniumracemat	Pasteur: Ann. Chim. Phys. [3] 24, 442; 28, 56; 33, 437; Compt. rend. 23, 535; Bull. soc. chim. [2] 41, 215.
Natriumkaliumracemat	Jungfleisch: Bull. soc. chim. [2] 41, 222. Wyruboff: Bull. soc. chim. [2] 41, 212; 45, 52; Compt. rend. 102, 627; Ann. Chim. Phys. [6] 9, 221. Soacchi: Rendiconti di Napoli 1865. van't Hoff und van Deventer: Zeitschr. physikal. Chem. 1, 173. Meyerhoffer: Zeitschr. physikal. Chem. 5, 118. van't Hoff, Goldschmidt und Jorissen: Zeitschr. physikal. Chem. 17, 49. van't Hoff und Goldschmidt: Zeitschr. physikal. Chem. 17, 505.
Zinkammoniumlactat	Purdie and Marschall: Journ. Chem. Soc. 61, 761.
Asparagin	Purdie: Journ. Chem. Soc. 63, 1148. Piutti: Compt. rend. 103, 134. Körner und Menozzi: Diese Berichte 21, Ref. 87.
Gulonsäurelacton	E. Fischer: Diese Berichte 25, 1025.
Camphersäure	Friedel: Compt. rend. 108, 982. Jungfleisch: Compt. rend. 110, 792; Bull. soc. chim. [2] 41, 222.
Glutaminsäure	Menozzi und Appiani: Atti d. R. Acc. d. Lincei Roma [5] 2, II, 415; Chem. Centralbl. 1894, I, 463.
Homoasparaginsäure	Körner und Menozzi: Atti d. R. Acc. d. Lincei Roma [5] 2, II, 368; Chem. Centralbl. 1894, I, 462.
Dimethyldioxyglutarsäure	Zelinsky: Diese Berichte 24, 4006.

II. Spaltung mit activen Basen.
A. Wässrige Lösung.

Base	Säure Ausgefällte Form	Verhältnis Säure: Base	Literatur
Chinin	<i>d</i> -Tropasäure	1:1	Ladenburg und Handt: Diese Berichte 22, 2590.
	<i>d</i> -Weinsäure	1:1	Pasteur: Ann. Chim. Phys. [3] 38, 437.
	<i>d</i> -Weinsäure	1:1	Pasteur: Compt. rend. 37, 162.
	<i>l</i> -Milchsäure	1:1	Pardie and Walker: Journ. Chem. Soc. 61, 754,
	<i>d</i> -Dihydro- <i>o</i> -phthalsäure	1:1	Proost: Diese Berichte 27, 3155.
	<i>d</i> -Galactonsäure	1:1	E. Fischer: Diese Berichte 25, 1956.
	<i>d</i> -Pyroweinsäure	1:1	Ladenburg: Diese Berichte 28, 1170.
	<i>l</i> -Methoxybernsteinsäure } <i>l</i> -Propoxybernsteinsäure }	1:1	Pardie and Bolam: Journ. Chem. Soc. 67, 944.
	<i>l</i> -Weinsäure	1:1	Bremer: Diese Berichte 13, 351.
	Äpfelsäure	1:1	Bremer: Diese Berichte 13, 351; Recueil des travaux chim. des Pays-Bas 4, 1-0.
Cinchonin	<i>d</i> -Methoxybernsteinsäure	1:1	Pardie and Marschall: Journ. Chem. Soc. 63, 217.
	<i>d</i> -Mandelsäure	1:1	Lewkowsch: Diese Berichte 16, 1568, 2721.
Cinchonidin	<i>d</i> -Äthoxybernsteinsäure	1:1	Purdie and Walker: Journ. Chem. Soc. 63, 229,
	<i>l</i> -Weinsäure	1:1	Pasteur: Compt. rend. 37, 162.
	<i>d</i> -Mannonsäure	1:1	E. Fischer: Diese Berichte 23, 373,
Cinchonin			
Morphin			

B. Alkoholische Lösung.

Base	Säure Ausgefällte Form	Verhältnisse Säure : Base	Literatur
Chinin Conchinin Strychnin	<i>d</i> -Weinsäure	1 : 1	Pasteur: Ann. Chim. Phys. [3] 38, 437.
	<i>l</i> -Isopropylph. nylglycolsäure	2 : 1, 1 : 1	Fileti: Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 560.
	<i>d</i> -Phenyldibrompropionsäure <i>d</i> -Phenyldibrompropionsäure	2 : 1	Hirsch: Diese Berichte 27, 883. Loth. Meyer jun.: Diese Berichte 25, 3121.
Brucin	<i>d</i> -Phenyldichlorpropionsäure	2 : 1, 1 : 1	Liebermann: Diese Berichte 26, 245. Liebermann und Hartmann: Diese Berichte 26, 829, 1665. Liebermann und Finkenbeiner: Diese Berichte 26, 833.
	<i>l</i> -Mannonsäure	1 : 1	Finkenbeiner: Diese Berichte 27, 889.
	<i>d</i> -Phenyldibrompropionsäure	2 : 1	E. Fischer: Diese Berichte 23, 379.
	<i>d</i> -Phenyldibrombuttersäure	2 : 1, 1 : 1	Hirsch: Diese Berichte 27, 883.
	<i>d</i> -Weinsäure	1 : 1, 1 : 2	Loth. Meyer jun. und Stein: Diese Berichte 27, 890.
Cinchonin	<i>l</i> -Phenyldibrompropionsäure	2 : 1, 1 : 1	Pasteur: Ann. Chim. Phys. [3] 38, 437.
	<i>d</i> -Phenylbrommilchsäure	2 : 1, 1 : 1	Erlenmeyer jun.: Ann. d. Chem. 271, 159; Diese Berichte 26, 1659. Liebermann: Diese Berichte 26, 1663.
	<i>l</i> -Weinsäure	1 : 1	Hirsch: Diese Berichte 27, 883.
	<i>d</i> -Isopropylphenylglycolsäure	2 : 1, 1 : 1	Erlenmeyer jun.: Ann. d. Chem. 271, 159; Diese Berichte 26, 1659. 2830; 26, 1659. Pasteur: Ann. Chim. Phys. [3] 38, 437. Fileti: Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 560.

C. Benzolische Lösung.
Cinchonidin | *l*-Phenyldibrompropionsäure | 1 : 1 | Hirsch: Diese Berichte 27, 883.

III. Spaltung mit Weinsäure.

Base Ausgefällte Form	Verhältniss Base:Weinsäure	Literatur
<i>l</i> -Propylendiamin	2:1	Baumann: Diese Berichte 28, 1179.
<i>l</i> -1.5-Tetrahydro- naphtylendiamin	1:1	Bamberger: Diese Berichte 28, 291.
<i>d</i> - α -Pipicolin	1:1	Ladenburg: Ann. d. Chem. 247, 64.
<i>l</i> - β -Pipicolin	1:1	Ladenburg: Diese Berichte 27, 76.
<i>d</i> -Aethylpiperidin	1:1	Ladenburg: Ann. d. Chem. 247, 71.
<i>d</i> -Coniin	1:1	Ladenburg: Ann. d. Chem. 247, 85.
<i>d</i> -Tetrahydro- chinaldin	1:1	Ladenburg: Diese Berichte 27, 76.
<i>d</i> -Copellidin <i>l</i> -Isocopellidin	1:1	Levy und Wolfenstein: Diese Be- richte 28, 2270.

IV. Spaltung mit Enzymen.

Enzym	Gespaltene Form	Literatur
Maltase	α -Methylglucosid	E. Fischer: Diese Berichte 27, 2985, 3479; 28, 1429.
Emulsin	Methylfructosid	
	β -Methylglucosid	
	β -Benzylglucosid	
	β -Glycerinlucosid	
	Phenylglucosid	
	β -Methylgalactosid	

V. Spaltung mit Organismen.

Pilz	Gespaltene Form	Literatur
<i>Penicillium glaucum</i>	<i>d</i> -Weinsäure	Le Bel: Diese Berichte 12, 2163.
	<i>l</i> -Milchsäure	Pasteur: Compt. rend. 46, 615; 51, 298.
	<i>l</i> -Mandelsäure	Lewkowitsch: Diese Berichte 16, 2720.
	<i>d</i> -Glycerinsäure (?)	Linossier: Bull. soc. chim. [3] 6, 10.
	<i>d</i> -Glutaminsäure	Lewkowitsch: Diese Berichte 15, 1505; 16, 1568.
		Lewkowitsch: Diese Berichte 16, 2720.
	Schulze und Bosshard: Zeitschr. f. phy- siol. Chemie 10, 143.	
	Menozi und Appiani: Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 8, I, 38: Chem. Centrabl. 1894, I, 674.	
	<i>l</i> -Aethoxylbernstein- säure	Purdie and Walker: Jour. chem. Soc. 63, 229.

Pilz	Gespaltene Form	Literatur
Penicillium glaucum	<i>l</i> -Mannonsäure (?) <i>d</i> -Loucin	E. Fischer: Diese Berichte 23, 379. Schulze: Zeitschr. f. physiol. Chem. 10, 138; Diese Berichte 24, 671; 26, 57.
	<i>d</i> -Methyläthylcarbinol	Le Bel: Notice sur les travaux scientiff. Paris 1881, p. 23. Combes et Le Bel: Bull. soc. chim. [3] 7, 552; 9, 676.
	<i>d</i> -Methylpropylcarbinol	Le Bel: Compt. rend. 89, 312; Bull. soc. chim. [2] 33, 106, 147; [3] 9, 676.
	<i>d</i> -Methylbutylcarbinol	Combes et Le Bel: Bull. soc. chim. [3] 7, 552.
	<i>l</i> -Aethylpropylcarbinol	Combes et Le Bel: Bull. soc. chim. [3] 7, 551; 9, 676.
Aspergillus mucor	<i>l</i> -Mandelsäure	Lewkowitsch: Diese Berichte 15, 1505.
Aspergillus niger	<i>d</i> -Methylpropylcarbinol	Le Bel: Bull. soc. chim. [3] 9, 677.
Aspergillus fumigatus	<i>l</i> -Phenyldibrompropionsäure	Stavenhagen und Finkenbeiner: Diese Berichte 27, 457.
Schimmelpilze (ohne besondere Angabe der Gattung)	<i>l</i> -Amylalkohol	Le Bel: Compt. rend. 87, 213; Bull. soc. chim. [2] 31, 104.
	<i>d</i> -Methylpropylcarbinol	Le Bel: Bull. soc. chim. [3] 9, 677.
	<i>l</i> -Asparaginsäure	Engel: Compt. rend. 106, 1734.
	<i>d</i> -Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid	Le Bel: Compt. rend. 112, 725.
Hefe	<i>d</i> -Propylenglycol	Le Bel: Bull. soc. chim. [3], 9, 678.
	<i>d</i> -Glucose	E. Fischer: Diese Berichte 23, 2621.
	<i>d</i> -Mannose	E. Fischer: Diese Berichte 23, 382.
	<i>d</i> -Galactose	E. Fischer und Hertz: Diese Berichte 25, 1259.
	<i>d</i> -Fructose	E. Fischer: Diese Berichte 23, 389. E. Fischer und Thierfelder: Systematische Untersuchungen: Diese Berichte 27, 2031.
Weinhefe	<i>l</i> -Phenyldibrompropionsäure	Stavenhagen und Finkenbeiner: Diese Berichte 27, 458.
Bacillus ethaceticus	<i>d</i> -Mandelsäure	Lewkowitsch: Diese Berichte 16, 1568.
	<i>l</i> -Glycerinsäure	Frankland and Frew: Journ. chem. Soc. 59, 96.
Bacterium termo	<i>l</i> -Mandelsäure	Lewkowitsch: Diese Berichte 15, 1505.
	<i>d</i> -Propylenglycol	Le Bel: Compt. rend. 92, 533; Bull. soc. chim. [2] 34, 129.
»Käsebakterien« Bakterien (ohne Angabe der Gattung)	<i>d</i> -Propylenglycol	Le Bel: Bull. soc. chim. [3] 9, 678.
	<i>l</i> -Milchsäure	Frankland and Mac Gregor: Journ. chem. Soc. 63, 1023.
»Schizomycet«	<i>l</i> -Methylamylcarbinol	Le Bel: Bull. soc. chim. [3] 9, 676.
	<i>d</i> -Mandelsäure } <i>l</i> -Weinsäure }	Lewkowitsch: Diese Berichte 16, 1568 2720.

Kopenhagen, November 1895.

583. Emil Fischer: Ueber die Isomaltose.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 25. November.)

Unter den Producten, welche durch Einwirkung von starker Salzsäure auf Traubenzucker bei niedriger Temperatur entstehen, befindet sich, wie ich vor 5 Jahren gezeigt habe¹⁾, ein Disaccharid, welches sich in Form seines Osazons isoliren liess. Ich habe dasselbe Isomaltose genannt, weil es mir der Maltose sehr ähnlich constituirt erschien. Sein Osazon unterschied sich von dem Maltosazon durch den niedrigeren Schmelzpunkt und die viel grössere Löslichkeit sowohl in Alkohol wie in warmem Wasser. Scheinbar dasselbe Osazon war gleichzeitig von Scheibler und Mittelmeier aus dem unvergärbaren Theil des käuflichen Traubenzuckers erhalten worden. Etwas später theilte C. J. Lintner mit, dass er die Isomaltose im Bier gefunden habe, und bald nachher beschrieb er die Entstehung desselben Zuckers bei der Hydrolyse der Stärke. Seitdem ist eine weitläufige Litteratur über die Isomaltose entstanden, deren Zusammenstellung hier zwecklos wäre. Da die Eigenschaften des reinen synthetischen Zuckers unbekannt blieben, so begnügten sich alle Autoren damit, denselben durch den Schmelzpunkt und das Aussehen des krystallisirten Osazons zu kennzeichnen.

In neuerer Zeit ist nun eine umfangreiche Arbeit von Brown und Morris²⁾ erschienen, worin dieselben die Anwesenheit der Isomaltose unter den Spaltungsproducten der Stärke leugnen. Sie erklären dieselbe für unreine Maltose und liefern den Nachweis, dass dieses Disaccharid, wenn es durch die unvergärbaren, dextrinähnlichen Spaltungsproducte der Stärke verunreinigt ist, ein Osazon liefert, welches den niedrigen Schmelzpunkt und das Aussehen des Isomaltosazons besitzt. Ueber den von mir synthetisch erhaltenen Zucker sprechen sich die Autoren nicht näher aus. Kühner ist in diesem Punkte Hr. Ost vorgegangen. In seinen »Studien über die Stärke«³⁾, welche einige Zeit nach der Arbeit von Brown und Morris erschienen, behauptet derselbe, dass auch die synthetische Isomaltose nur unreine Maltose sei, und dass mithin der von mir ausgeführte, aber unrichtig gedeutete Versuch in Wirklichkeit eine Synthese des natürlichen Disaccharids bedeute. Leider hat Hr. Ost sich damit begnügt, ein synthetisches I-omaltosazon, welches zudem noch Glucosazon enthielt, auf Schmelzpunkt und optisches Drehungsvermögen zu prüfen und obschon die optischen Bestimmungen mit verschiedenen Proben recht abweichende Werthe ergaben, glaubte er doch bloss aus

¹⁾ Diese Berichte 23, 3687.²⁾ Journ. Chem. Soc. 1895, 709.³⁾ Chemiker-Zeitung 1895, No. 67.

der Rechtsdrehung von 2 Präparaten auf die Identität mit Maltosazon schliessen zu dürfen. Wären diese Folgerungen richtig und durch entscheidende Beobachtungen bewiesen, so könnte sich Niemand mehr als ich darüber freuen, da seit 6 Jahren alle meine Bemühungen, eine Synthese der Maltose zu finden, fehlgeschlagen sind. Aber die Wiederholung meiner früheren Versuche hat mich gerade zu der entgegengesetzten Ueberzeugung geführt, denn das künstliche Disaccharid unterscheidet sich von dem natürlichen ganz scharf durch sein Verhalten gegen Bierhefe. Es wird weder von der frischen Hefe vergohren, noch von den Enzymen der Hefe gespalten.

Zur Bereitung der Isomaltose diente das frühere Verfahren. Das aus der salzsauren Lösung durch Alkohol und viel Aether abgetrennte amorphe Product ist ein Gemisch von Traubenzucker, Isomaltose und anderen, unbekanntem Polysacchariden. Alle meine Bemühungen, daraus die Isomaltose als solche zu isoliren, sind ebenso wie früher vergeblich gewesen. Der Traubenzucker lässt sich zwar leicht durch Behandlung mit Bierhefe entfernen, aber für die weitere Scheidung der unvergärbaren Producte fehlt bisher eine brauchbare Methode. Ich war deshalb wieder auf die Untersuchung des Osazon angewiesen.

Isomaltosazon.

Das Product wurde zunächst genau in der früher beschriebenen Weise ohne Entfernung der Glucose durch Gährung dargestellt und durch wiederholte Krystallisation aus heissem Wasser von dem Glucosazon getrennt. Das Krystallisiren aus Alkohol, welches Ost angewandt hat, ist für diesen Zweck ganz ungeeignet und das mag der Grund sein, weshalb seine Präparate stets noch Glucosazon enthielten. Allerdings bleibt beim Umkrystallisiren aus Wasser das Product immer schwach bräunlich gefärbt. Es wurde deshalb zum Schluss mehrmals aus warmem Essigester umkrystallisirt.

In feuchtem Zustande löst sich das Isomaltosazon in 50 Th. siedendem Essigäther ziemlich leicht; wird dann die Flüssigkeit unter wiederholtem Zusatz von neuem trockenem Essigäther verdampft, sodass die geringe Menge Wasser weggeht, so beginnt plötzlich die Krystallisation. Bei weiterem Umkrystallisiren muss wieder wenig Wasser zugesetzt werden, da das Präparat in trockenem Essigester äusserst schwer löslich ist. Je nach dem Grad der Reinheit liegt der Schmelzpunkt des so gewonnenen Productes zwischen 140° und 155°. Derselbe steigt noch etwas, wenn der Zucker zuvor dialysirt ist, wie später beschrieben wird. Die Analyse des Osazon, welches aus nicht dialysirtem Zuckers hergestellt war, ergab:

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{32}N_4O_9$.

Procente: C 55.33, H 6.16, N 10.73.

Gef. » » 55.00, 54.9, » 6.50, 6.4, » 10.2, 10.1.

Das Präparat war bei 100° getrocknet, wobei es aber kaum an Gewicht verloren hatte. Dasselbe löste sich schon in 4 Th. heissem Wasser völlig klar auf, während reines Maltosazon ungefähr 75 Th. verlangt.

Nichtvergährbarkeit der Isomaltose.

35 g des rohen Zuckers (aus der salzsauren Lösung durch Alkohol und Aether gefällt) wurden in 125 ccm Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit Natronlauge genau neutralisirt. Dazu kamen 5 g frische abgepresste Brauereihefe vom Frobergtypus und 125 ccm Hefedekokt, welches aus 1 Th. Hefe und 4 Th. Wasser hergestellt war. Das Gemisch blieb 70 Stunden bei 30° stehen. Zur Controlle diente eine 10procentige Lösung von Maltose, welche durch die entsprechende Menge der Hefe schon nach 12 Stunden vollständig vergohren war.

Selbstverständlich wurde durch diese Operation aller Traubenzucker aus der rohen Isomaltose entfernt. Die Menge der Hefe war absichtlich so gross gewählt, um sicher alle vergärbaren Producte durch ihre Wirkung zu zerstören. Die filtrirte Lösung wurde dann im Vacuum auf $\frac{1}{5}$ ihres Volumens eingeeengt und mit 10 g Phenylhydrazin und der entsprechenden Menge Essigsäure in der üblichen Weise auf Osazon verarbeitet. Die Menge des Phenylhydrazins konnte hier viel kleiner gewählt werden, da der Traubenzucker entfernt war. Das erhaltene Isomaltosazon besass genau dieselben Eigenschaften, wie sonst und seine Menge betrug 80 pCt. der früheren Ausbeute. Das kleine Deficit erklärt sich durch die Verluste, welche beim Abfiltriren der Hefe entstehen. Dieser Versuch, welcher allerdings etwas weniger sorgfältig schon früher ausgeführt und in der ersten Notiz beschrieben wurde, beweist unzweideutig, dass die synthetische Isomaltose durch Hefe nicht vergohren wird.

Ebensowenig wird sie durch die Hefenenzyme gespalten. Um das zu beweisen, wurden wiederum 10 g rohe Isomaltose in der 5fachen Menge Wasser gelöst und mit $1\frac{1}{2}$ g getrockneter Froberghefe und einigen Tropfen Toluol unter öfterem Umschütteln 36 Stunden lang bei 33° digerirt. Die filtrirte Flüssigkeit gab wieder die gleiche Menge Isomaltosazon. Als bei dem Controlversuch der rohen Isomaltose die $1\frac{1}{2}$ fache Menge Maltose zugesetzt war, mithin eine Quantität, welche die des künstlichen Zuckers mindestens um das 5fache übertraf, konnte nach der gleichen Behandlung mit getrockneter Hefe keine Maltose mehr durch die Osazonprobe nachgewiesen werden.

Daraus folgt, dass die Hydrolyse der Maltose durch die Verunreinigungen, welche der Isomaltose anhaften, nicht verhindert wird.

Reinigung der Isomaltose durch Behandlung mit Hefe und durch Dialyse.

Das Rohproduct wurde zuerst wie zuvor durch 70stündige Digestion mit Bierhefe völlig vergohren, dann das Filtrat auf $\frac{1}{6}$ des Volumens eingedampft und der Dialyse durch Pergamentpapier unterworfen. Die farblose dialysirte Flüssigkeit wurde wieder concentrirt und mit einer dem Zuckergehalt entsprechenden Menge reinem Phenylhydrazin und Essigsäure auf Osazon verarbeitet. Nachdem das letztere mehrmals aus warmem Wasser und schliesslich zweimal aus Essigester umkrystallisirt war, bildete es feine kugelige gelbe Krystallaggregate, welche bei 158° schmolzen und dieselbe grosse Löslichkeit in Alkohol und Wasser zeigten, wie die anderen Präparate.

Für die Analyse wurde das Product wiederum bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{32}N_4O_6$.

Procente: N 10.73.

Gef. " " 10.27.

Eine Lösung desselben Präparates, welche in 3 ccm Alkohol 0.0861 g enthielt, drehte bei Anwendung von Auer'schem Glühlicht 0.2° nach Rechts. Daraus berechnet sich für weisses Licht die spec. Drehung $[\alpha] = + 7^{\circ}$.

Aus den vorliegenden Beobachtungen geht zweifellos hervor, dass die synthetische Isomaltose von der Maltose und, wie ich hier zufügen kann, auch von allen anderen bis jetzt bekannten Disacchariden verschieden ist.

Wenn ich somit den Inhalt meiner ersten Mittheilung über den Zucker in vollem Umfange aufrecht erhalten kann, so will ich andererseits doch nicht verschweigen, dass auch mir die Untersuchung immer sehr lückenhaft erschienen ist, und ich stimme dem Ausspruch der HHrn. Brown und Morris, dass die ausschliessliche Charakterisirung eines Kohlehydrats durch sein Osazon in manchen Fällen zu Irrthümern führen kann, gern bei. So habe ich z. B. beobachtet, dass das synthetische Isomaltosazon beim Umkrystallisiren mit der halben Menge Maltosazon in wässriger Lösung die Eigenschaften des letzteren auch so stark verändert, dass dasselbe nicht mehr wieder erkannt wird. Ohne die Unterscheidung durch Hefe würde man also die Verschiedenheit von Maltose und Isomaltose nicht sicher behaupten können. Zudem fehlt noch der exacte Beweis, dass das Isomaltosazon ein chemisch reiner Körper ist; denn wenn auch die Kohlenwasserstoffbestimmungen ziemlich genau auf die Formel $C_{24}H_{32}N_4O_6$ passen, so wurde doch der Stickstoff bei 6 Präparaten constant etwa 0.5 pCt. zu niedrig gefunden. Diese Differenz ist zu gering, um die Formel des Isomaltosazons zweifelhaft zu machen, aber sie lässt doch darauf schliessen, dass dem Präparat ein stickstoffärmerer Körper hartnäckig

anhaftet. Um die Geschichte der Isomaltose zu einem befriedigenden Abschluss zu bringen, wird wohl kein anderes Mittel übrig bleiben, als den Zucker in reinem Zustande zu isoliren.

Ich habe die Lösung dieser Aufgabe bisher nicht zu unternehmen gewagt, weil die Bereitung der hierzu erforderlichen Mengen des Rohproducts wegen der geringen Ausbeute recht mühsam und kostspielig ist.

Bei obigen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. G. Pinkus unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

584. Victor Fritz: Ueber einige Derivate des Benzoylcarbinols und des Diphenacyls.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. November.)

Die Aehnlichkeit des Benzoylcarbinols mit den Zuckerarten, welche zuerst von Zincke¹⁾ an dem Verhalten gegen alkalische Kupferlösung erkannt wurde, ist später von E. Fischer²⁾ durch die Osazonprobe noch schärfer gekennzeichnet worden. Dasselbe gilt auch für das Benzoïn, welches ebenfalls ein Ketonalkohol ist und in Folge dessen sowohl die Fehling'sche Lösung stark reducirt, wie die Hydrazon- und Osazonreaction zeigt. Einen wesentlichen Unterschied zwischen den gewöhnlichen Ketosen und den beiden aromatischen Verbindungen fand dagegen E. Fischer³⁾, als er dieselben durch Methylalkohol und Salzsäure methylylirte. Die Ketosen liefern dabei richtige Glucoside von einfacher Molekulargrösse, welche durch Säuren sehr leicht hydrolysirt werden. Das Benzoylcarbinol dagegen wird in ein dimolekulares Product verwandelt. Der Methyläther des Benzoïns endlich ist gegen verdünnte Säuren beständig und liefert zum Unterschied von den Glucosiden mit grösster Leichtigkeit ein Oxim und ein Hydrazon. E. Fischer hat aus diesen Thatsachen den Schluss gezogen, dass die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CHOH}$ für die Glucosidbildung allein nicht genügt⁴⁾.

¹⁾ P. Hanaeus und Th. Zincke, diese Berichte 10, 1488.

²⁾ Diese Berichte 20, 822. ³⁾ Diese Berichte 26, 2400, und 28, 1161.

⁴⁾ Die weitere Folgerung, welche ich daraus für die Structur der Glucoside gezogen habe (diese Berichte 26, 2403), ist neuerdings von Hrn. Marchlewski bestritten worden (diese Berichte 28, 1622). Er nimmt an, dass in den Aldosen die Gruppe $\begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ enthalten sei und durch directe

Esterificirung in die Glucosidform $\begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH} \cdot \text{OR} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ übergehe. Demgegen-

Um aber diese Ansicht noch weiter zu prüfen, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Emil Fischer zunächst den schon von Mählau¹⁾ dargestellten Phenoläther des Benzoylcarbinols untersucht. Derselbe verhält sich in der That ganz analog dem Methylbenzofin und ist wie jenes unzweifelhaft ein Keton. Ferner habe ich das Benzoylcarbinol mit Salzsäure und Aethylalkohol äthylirt und dabei ein Product gewonnen, welches dem von E. Fischer²⁾ dargestellten Bis-Methylbenzoylcarbinol aufs Genaueste entspricht. Schliesslich versuchte ich auch den einfachen Aethyläther des Benzoylcarbinols, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O C_2H_5$, ähnlich wie die Phenylverbindung aus Bromacetophenon und Natriumäthylat darzustellen, erhielt dabei aber ein ganz unerwartetes Resultat; als Hauptproduct entstand unter den später beschriebenen Bedingungen eine Verbindung $C_{16}H_{13}BrO_2$. Ich betrachte dieselbe als ein Bromätherivat des Diphenacyls³⁾ und gebe ihr die Formel:



über mache ich darauf aufmerksam, dass die Gruppe $\begin{array}{c} \text{CH} \cdots \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ nach

Allem, was wir über das Verhalten der Aldosen gegen Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Oxydationsmittel wissen, gerade so wie $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ reagiren müsste und also mit letzterer in gewissem Sinne tautomer wäre. Weshalb soll nun gerade bei der Esterbildung ein so auffälliger Unterschied zwischen dem Benzoin bzw. Benzoylcarbinol und dem Zucker, welche sich sonst überaus ähnlich sind, zu Tage treten, wenn dabei nur die Gruppe $\begin{array}{c} \text{CH} \cdots \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ in Betracht käme? Zudem habe ich ja auch in der zweiten

Mittheilung über die Glucoside (diese Berichte 28, 1145) nachgewiesen, dass der Bildung derselben aus den Aldosen die Entstehung eines Zwischenproducts vorausgeht, welches ich für das betreffende Acetal halte. Damit ist die Deduction von Marchlewski vollends unhaltbar geworden.

Ebenso entschieden muss ich den Schluss, welchen Hr. Marchlewski aus der Indifferenz der Glucoside gegen Phenylhydrazin bezüglich der α -Carbinolgruppe gezogen hat, nochmals bestreiten. Er will denselben jetzt durch die ganz willkürliche Behauptung retten, dass bei den Hydraziden der Oxyssäuren die Gruppe $\begin{array}{c} \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ nur wegen ihres elektronegativen Charakters kein weiteres Phenylhydrazin fixiren könne. Dabei übersieht er aber wieder das Verhalten des Mannits und aller mehrwerthigen Alkohole, welche nicht elektronegativer als die Glucoside sind und doch auch an der α -Carbinolgruppe kein Hydrazin aufnehmen. Die Kritik, welche ich an den Betrachtungen des Hrn. Marchlewski über die Structur der Glucoside ausübte, bleibt somit in allen Punkten zu Recht bestehend.

Emil Fischer.

¹⁾ Diese Berichte 15, 2498. ²⁾ Diese Berichte 26, 2400 u. 28, 1161.

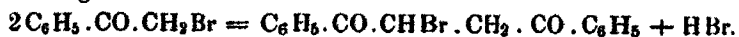
³⁾ Claus und Werner, diese Berichte 20, 1374; Hollemann, diese Berichte 20, 3359; Kapf und Paal, diese Berichte 21, 3056.

denn sie liefert bei der Reduction mit Zinkstaub in verdünnter alkoholischer Lösung eine allerdings nicht grosse Menge von Diphenacyl und giebt bei der Behandlung mit Natriumamalgam in etwas grösserer Quantität eine Verbindung $C_{16}H_{16}O_2$, welche auch aus dem Diphenacyl selbst entsteht und deshalb als das Diphenyltetramethylenglycol von der Formel:



zu betrachten ist.

Die Bildung des Bromdiphenacyls aus dem Bromacetophenon vollzieht sich unter dem Einfluss des Natriumäthylats nach der Gleichung:



Die Verbindung ist vielleicht identisch mit einem Product, welches schon Kues und Paal¹⁾ bei der Darstellung des Diphenacylmalonsäureesters beobachtet und welches vor Kurzem von A. Pusch²⁾ von Neuem untersucht wurde; letzterer giebt allerdings dem Körper die Formel $C_{19}H_{15}BrO_3$; da aber seine Analyse im Kohlenstoff und Wasserstoff mit der meinigen übereinstimmt und nur im Bromgehalt einen Unterschied von 3 pCt. ergab, da ferner der Schmelzpunkt, das Aussehen der Krystalle und die übrigen Angaben von Pusch mit meinen Beobachtungen übereinstimmen, so ist die Identität der Producte wohl möglich; denn die Verbindung könnte bei dem Versuch von Kues und Paal aus dem Bromacetophenon ohne Mitwirkung des Malonsäureäthers nur durch den Einfluss des angewandten Natriums entstanden sein.

Benzoylmethylphenyläther.

Die Verbindung ist von Möhlau durch Kochen von Bromacetophenon mit alkalischer Phenollösung dargestellt worden. Die Angaben des Entdeckers kann ich bestätigen und durch folgende ergänzen. Die Verbindung reducirt die Fehling'sche Lösung nicht; sie wird ferner in wässrig-alkoholischer Lösung, welche 5 pCt. Salzsäure enthält, bei einstündigem Erhitzen auf 100° nicht verändert; endlich ist sie durch ihr Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin als Keton charakterisirt.

Oxim. 1 Theil Benzoylmethylphenyläther wird in 20 Theilen absolutem Alkohol gelöst, 1 Theil salzsaures Hydroxylamin und die der Salzsäure entsprechende Menge Natronlauge zugegeben und die Mischung, die etwas Kochsalz abscheidet, 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt; giesst man dann die Lösung in die 4-fache Menge Wasser, so fällt das Oxim zunächst als Oel aus, erstarrt aber bald krystallinisch; lässt man mehrere Stunden bei 0° krystallisiren, so ist die Ausbeute fast quantitativ. Das abfiltrirte Rohproduct wurde

¹⁾ Diese Berichte 19, 3147.

²⁾ Diese Berichte 28, 2106.

in der 6 fachen Menge warmem Benzol gelöst und aus der filtrirten Flüssigkeit durch Zusatz von Petroläther wieder abgeschieden; nach zweimaligem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt constant.

Analyse des im Vacuum getrockneten Präparates.

Ber. für $C_{14}H_{13}NO_2$.

Procente: H 74.01, C 5.73, N 6.17.

Gef. » » 73.66, » 5.91, » 6.33.

Das Oxim schmilzt ohne Zersetzung bei $113-114^{\circ}$ (uncorr.); aus Benzol krystallisirt es in feinen farblosen, meist büschelförmig vereinten Säulen, welche nach der Beobachtung des Hrn. Dr. Klautzsch optisch zweiachsig sind und wahrscheinlich dem triclinen System angehören; es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in Ligroin, ebenso wird es leicht von verdünnten Alkalien aufgenommen.

Phenylhydrazon. Das Keton wurde in der 10-fachen Menge Aether gelöst und mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt, diese Mischung dann 5 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Beim Verdampfen blieb ein dickes Oel zurück, welches in der 10-fachen Menge absoluten Alkohols gelöst wurde; als diese Flüssigkeit in der Kältemischung stark abgekühlt wurde, schied sich das Hydrazon bald krystallinisch ab und konnte dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O$.

Procente: C 79.47, H 5.96, N 9.27.

Gef. » » 79.20, » 6.09, » 9.55.

Die Verbindung ist in reinem Zustande ganz farblos, färbt sich aber an der Luft rasch gelb, später braun, und zerfließt gleichzeitig; sie schmilzt bei $85-87^{\circ}$ und ist in Aether und Benzol sehr leicht, in absolutem Alkohol etwas schwerer löslich.

Benzoylmethyl- β -Naphthyläther.

Löst man 10 g Bromacetophenon in 50 ccm absolutem Alkohol und trägt in gelinder Wärme 9 g gepulvertes β -Naphtholnatrium ein, so geht dasselbe grösstentheils in Lösung und nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des neuen Aethers; man lässt erkalten und filtrirt. Durch Verarbeitung der Mutterlauge wurde eine weitere, aber kleinere Menge desselben Productes gewonnen; sie enthält aber auch noch einen anderen bromhaltigen Körper, der in Alkohol leichter löslich ist und dadurch von der ersten Verbindung getrennt werden kann. Die Ausbeute an Benzoylmethylnaphthyläther beträgt 70 pCt. des angewandten Bromacetophenons. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, bildet der Körper feine farblose, optisch zweiachsig Nadeln, welche bei $104-106^{\circ}$ (uncorr.) schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$.

Procente: C 82.44, H 5.34.

Gef. » » 82.33, » 5.40.

Die Substanz löst sich in etwa 5 Theilen heissem Alkohol und in ca. 15 Theilen warmem Aether, sie verhält sich gegen Fehling'sche Lösung, Salzsäure u. s. w. gerade so wie die entsprechende Phenylverbindung.

Oxim. 1 Theil Benzoylmethylnaphthyläther wird in 25 Theilen absolutem Alkohol heiss gelöst, mit 1 Theil salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Natronlauge versetzt und die Mischung im geschlossenen Rohr 5—6 Stunden auf 60° erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Oxim krystallinisch aus und wird aus der Lösung in warmem Benzol durch Zusatz von Petroläther umkrystallisirt. Die reine Verbindung schmilzt bei 144—145° und bildet kurze verwachsene Säulen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{15}NO_2$.

Procente: C 77.98, H 5.42, N 5.05.

Gef. » » 77.78, » 5.61, » 4.90.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol; auch von verdünnter Natronlauge wird er bei gelindem Erwärmen rasch aufgenommen.

Bis-Aethylbenzoylcarbinol.

Dasselbe wird genau so dargestellt wie die von E. Fischer¹⁾ beschriebene Methylverbindung. Die Ausbeute betrug 85 pCt. des angewandten Benzoylcarbinols; nach dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol war das Präparat rein.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{24}O_4$.

Procente: C 73.17, H 7.32.

Gef. » » 73.05, » 7.53.

Die Verbindung schmilzt bei 190—192° (uncorr.); sie löst sich ungefähr in 150 Theilen heissem Alkohol oder Aether, dagegen in ungefähr 15 Theilen heissem Benzol; aus Alkohol krystallisirt sie in feinen farblosen Säulen.

Bromdiphenacyl, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Man löst 10 g Bromacetophenon in 50 g absolutem Alkohol, kühlt in einer Kältemischung und trägt allmählich eine kalte Lösung von 0.6 g Natrium in 12 g Alkohol ein; dabei scheidet sich bereits ein Theil des Bromdiphenacyls ab; man lässt die rothbraune Mischung etwa 1 Stunde in der Kältemischung stehen, bis der Geruch des Bromacetophenons verschwunden ist, filtrirt das abgeschiedene Bromdiphenacyl, giesst die Mutterlauge in die 5fache Menge Wasser und extrahirt das abgeschiedene, schwach gelbe Oel mit Aether. Wird die ätherische Lösung stark concentrirt, so scheidet sich, zumal beim Abkühlen, der Rest der Bromverbindung zum grössten Theil als schwach gelbe krystallinische Masse ab. Die Mutterlauge liefert bei weiterer

¹⁾ Diese Berichte 28, 1161.

Concentration eine neue, aber viel kleinere Menge der Krystalle; die Gesamtausbeute betrug 80 pCt. der Theorie. Zur Reinigung wurde das Product mehrmals aus warmem Aether umkrystallisirt und für die Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}BrO_2$.

Procente: C 60.57, H 4.10, Br 25.24.

Gef. » » 60.34, » 4.25, » 24.74.

Das Bromdiphenacyl schmilzt bei 161—162° uncorr., nachdem es schon einige Grad zuvor etwas gesintert ist. Es krystallisirt aus Aether in farblosen, glänzenden, feinen Nadeln; in Wasser ist es sehr schwer löslich, von siedendem absoluten Alkohol verlangt es ungefähr 25 Theile und bei Zimmertemperatur ca. 50 Theile zur Lösung; von Aether sind bei Zimmertemperatur etwa 75 Theile nöthig.

Verwandlung des Bromdiphenacyls in Diphenacyl.

Kocht man eine Lösung von 1 Theil Bromdiphenacyl in 25 Theilen Alkohol mit 4—5 g Zinkstaub, so wird bald Bromzink gebildet; beim öfteren Umschütteln ist die Reaction nach 2—3 Stunden beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser ein Oel abscheidet, welches kein Brom mehr enthält. Die filtrirte Lösung wird dann in Wasser eingegossen und das abgeschiedene Oel ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers kocht man den Rückstand so lange mit Wasser, bis das bei der Reaction entstandene Acetophenon verflüchtigt ist, nimmt den Rückstand wieder mit Aether auf und lässt langsam verdunsten; dabei scheidet sich das Diphenacyl in ziemlich derben Krystallen ab; aus Alkohol umkrystallisirt bilden sie lange, feine, zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt des Diphenacyls 144—145° und zeigen die von Kapf und Paal angegebene charakteristische Reaction mit concentrirter Schwefelsäure.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_2$.

Procente: C 80.67, H 5.88.

Gef. » » 80.26, » 6.03.

Die Ausbeute betrug 15 pCt. des angewandten Bromdiphenacyls.

Zur weiteren Identificirung des Diphenacyls wurden noch das Dioxim und das Di-Phenylhydrizon dargestellt, welche beide den von Kapf und Paal angegebenen Schmelzpunkt besaßen.

Verwandlung des Bromdiphenacyls in Diphenyltetramethylenglycol.

2 g Bromdiphenacyl wurden in 50 g Spiritus von 70 pCt. Gehalt warm gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt und zu der Flüssigkeit unter dauerndem Schütteln nach und nach 100 g 2½ procentiges Natriumamalgam zugegeben. Die Operation dauert etwa 1½ Stunden und ist beendet, wenn eine Probe, mit Wasser versetzt, ein Oel ab-

scheidet, welches kein Halogen mehr enthält. Der Alkohol wurde jetzt grösstentheils weggedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Oel ausgeäthert. Der beim Verdampfen des Aethers bleibende Rückstand erstarrt bald krystallinisch. Die Masse wurde zunächst mit sehr wenig Benzol angerieben und abgesaugt. Die Ausbeute an diesem Product betrug 25 pCt. des angewandten Bromdiphenacyls. Die Substanz wurde jetzt in wenig warmem Benzol gelöst; beim Abkühlen schied sie sich in fast farblosen, meist büschelförmig vereinten Nadeln ab, welche mit Petroläther gewaschen wurden. Zur völligen Reinigung wurden sie nochmals in viel heissem Wasser gelöst und durch wenig Thierkohle entfärbt. Beim Erkalten krystallisirten völlig farblose Nadeln, welche bei 93 bis 94° schmolzen und für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}O_2$.

Procente: C 79.34, H 7.44.

Gef. » » 79.05, » 7.66.

Die Verbindung ist in Alkohol, Benzol und Aether leicht löslich, über den Schmelzpunkt erhitzt sublimirt sie. Dass sie die oben angenommene Constitution besitzt, beweist auch ihre directe Entstehung aus dem Diphenacyl. Die Reduction des letzteren wurde ebenfalls in 70 procentiger alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam ausgeführt, und das erhaltene Product zeigte genau die oben angegebenen Eigenschaften.

585. Emil Fischer und Paul Lindner: Ueber die Enzyme einiger Hefen.

(Eingegangen am 28. November.)

Die Annahme, dass der Vergärung der Polysaccharide durch Hefen die Hydrolyse vorausgehe, ist jetzt durch so zahlreiche Beobachtungen bestätigt worden, dass man jede anderslautende Angabe der Literatur mit Misstrauen betrachten muss.

Nichtsdestoweniger halten wir die fortwährend erneute Prüfung derselben für sehr wünschenswerth, und von diesem Gesichtspunkte aus haben wir die nachfolgenden Versuche angestellt.

Verhalten der Melibiose gegen Bierhefen¹⁾.

Das von Scheibler und Mittelmeier näher untersuchte Disaccharid wird bekanntlich von den in der Bierbrauerei gebräuchlichen

¹⁾ Dieser Theil der Untersuchung ist von uns bereits in der Zeitschrift für Brauerei vom 4. October d. J. veröffentlicht worden.

Unterhefen vergohren, dagegen von manchen Oberhefen nicht angegriffen. Dementsprechend haben wir gefunden, dass die Unterhefen vom Typus Froberg und Saaz ein Enzym enthalten, welches die Melibiose spaltet. Dasselbe lässt sich aus den getrockneten Hefen mit Wasser auslaugen. Für die Versuche dienten zwei Reinculturen, welche auf Bierwürze im Pasteur'schen Kolben gezogen und durch sehr sorgfältiges Waschen mit Wasser von der Nährflüssigkeit vollständig getrennt waren.

Die Hefen wurden dann auf porösem Thon ausgebreitet, drei Tage an der Luft bei 20–25° getrocknet, zerrieben, mit der zwanzigfachen Menge Wasser 20 Stunden bei 33° ausgelaugt, und die Lösung durch wiederholte Filtration möglichst vollständig geklärt.

Für den Nachweis der Hexosen (Glucose und Galactose), welche durch Spaltung der Melibiose entstehen, diente wieder die Phenylhydrazinprobe. Da das Melibiosazon in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist, so giebt dieselbe hier ebenso entscheidende Resultate wie bei der Maltose und dem Milchzucker.

Die Melibiose war nach den Angaben von Scheibler und Mittelmeier dargestellt und derart gereinigt, dass sie weder Raffinose noch Hexosen in nachweisbarer Menge enthielt. Um jede Gärung zu verhindern, wurde dem Auszug noch Toluol hinzugefügt.

1. Versuch: 0.3 g Melibiose wurden mit 3 ccm Auszug von Froberg-Unterhefe 20 Stunden bei 35° behandelt, dann filtrirt, zur Fällung von Proteinstoffen unter Zusatz von 0.25 g Natriumacetat 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, wieder filtrirt, auf 6 ccm verdünnt und mit 0.6 g reinem Phenylhydrazin und 0.6 g 50procentiger Essigsäure 1½ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Menge des sorgfältig gereinigten Phenylhexosazons betrug 0.05 g.

2. Versuch: 0.3 g Melibiose mit Auszug von Saaz-Unterhefe behandelt gab 0.04 g Phenylhexosazon.

An Stelle des Enzym-Auszuges wurden dann die getrockneten Hefen selber verwendet.

3. Versuch: Angewandt 0.5 g Melibiose, 5 ccm Wasser, 0.5 g trockne Froberg-Unterhefe und zur Verhinderung der Gärung 0.05 g Toluol. Dauer der Einwirkung: 20 Stunden bei 35°. Erhalten: 0.33 Hexosazon.

4. Versuch: 0.25 g Melibiose, 2.5 ccm Wasser, 0.12 g trockne Saaz-Unterhefe, 0.025 g Toluol. 20 Stunden bei 35°. Erhalten: 0.031 Hexosazon.

Bei Anwendung von Thymol an Stelle von Toluol waren bei Froberghefe, welche allein geprüft wurde, die Resultate qualitativ die gleichen. Wie leicht erklärlich, ist also die Wirkung der Hefen etwas stärker als diejenige der Auszüge.

Ebenso wirksam zeigten sich die nicht getrockneten Hefen, wie die beiden folgenden Versuche beweisen. Dabei kamen wieder frisch bereitete Reinculturen zur Anwendung. Dieselben wurden durch ein Pukall'sches Ballonfilter von der Nährlösung getrennt, dann nochmals mit reinem Wasser angeschlemmt, wieder scharf abgesaugt und sofort in die Zuckerlösung übertragen. Da diese Operation nur eine Stunde dauerte, und dabei das Austrocknen vermieden war, so können die Hefen als ganz frisch gelten.

5. Versuch: 0.2 g Melibiose, 0.25 g frische Froberg-Unterhefe, 2 ccm Wasser und 0.025 g Toluol. Dauer der Einwirkung 38 Stunden bei 33°. Erhalten: 0.135 g Hexosazon.

6. Versuch: 0.2 g Melibiose, 0.25 g feuchte Saaz-Unterhefe, 2 ccm Wasser und 0.025 g Toluol. 38 Stunden bei 33°. Erhalten: 0.0627 g Hexosazon.

Damit ist der Einwand, dass das spaltende Enzym erst beim Trocknen der Hefe entstehen könne, widerlegt.

Ganz anders waren die Resultate bei den Oberhefen Froberg und Saaz, welche ebenfalls als Reinculturen zur Anwendung kamen. Bei vier weiteren Versuchen, welche genau in derselben Weise wie die Nummern 1—4 ausgeführt waren, konnte durch Phenylhydrazin keine Spaltung der Melibiose nachgewiesen werden.

Wir schliessen daraus, dass die getrockneten Oberhefen kein Enzym enthalten, welches eine nennenswerthe Spaltung des Disaccharids bewirken kann. Da aber noch die Möglichkeit vorlag, dass die frischen Hefen sich anders verhalten würden, so haben wir auch diese geprüft.

11. Versuch: 0.5 g Melibiose, 5 ccm Wasser, 0.25 g ganz frische Froberg-Oberhefe (Reincultur), 0.05 g Toluol. 20 Stunden bei 35°. Kein Hexosazon gebildet.

12. Versuch: Genau ebenso wie Versuch 11, mit frischer Saaz-Oberhefe (Reincultur) ausgeführt. Ebenfalls kein Hexosazon erhalten.

Da die Oberhefen Saaz und Froberg das den Rohrzucker spaltende Invertin enthalten, so stand unser Resultat in Widerspruch mit der Angabe von Scheibler und Mittelmeier¹⁾, dass die Melibiose durch längere Behandlung mit Invertin völlig gespalten werde. Wir haben deshalb diesen Versuch wiederholt und bei Anwendung von gut wirkendem Invertin, welches zudem in ungewöhnlich grosser Menge angewandt wurde, keine Veränderung des Disaccharids beobachten können.

13. Versuch: 0.3 g Melibiose, 1.5 g Wasser, 0.3 g Invertin 22 Stunden bei 35° C. behandelt. Kein Hexosazon gebildet.

¹⁾ Diese Berichte 22, 3121.

Wir glauben deshalb, dass das Invertin, welches die HH. Scheibler und Mittelmeier benutzten, noch die anderen Enzyme der Bierhefe enthielt.

Verhalten der *Monilia candida* gegen Rohrzucker
und Maltose.

Ob. E. Hansen hat beobachtet, dass die Hefe den Rohrzucker vorgährt, aber kein Invertin ausscheidet. Hier schien also eine Ausnahme von der bisher bestätigten Regel vorzuliegen, und wir haben deshalb diesen Fall mit besonderer Aufmerksamkeit geprüft. Zunächst können wir die Angabe von Hansen vollauf bestätigen; weder aus der frischen, noch aus der getrockneten *Monilia* lässt sich ein Enzym extrahieren, welches den Rohrzucker hydrolysiert. Die Hefe, welche ebenfalls im Pasteur'schen Kolben in Bierwürze gezüchtet war, wurde wiederum mit einem Pukall'schen Ballonfilter abgesaugt, was hier mehrere Stunden in Anspruch nahm. Da die Nährflüssigkeit noch reducierende Kohlehydrate enthielt, so musste die Hefe mehrmals mit reinem Wasser angeschlemmt und wieder abgesaugt werden, bis weder sie selbst, noch das Filtrat Kupferlösung reducirt. Diese frische Hefe übte bei Gegenwart von anästhesirenden Mitteln auf Rohrzucker keine deutliche Wirkung aus.

14. Versuch: 0.6 g frische *Monilia*, 0.6 g Rohrzucker, 6 ccm Wasser und 0.05 g Toluol wurden 38 Stunden auf 33° erwärmt. Die filtrirte Lösung reducirt Fehling'sche Flüssigkeit so schwach, dass nur einige Procent Invertzucker vorhanden sein konnten. Da eine Controlprobe mit derselben Flüssigkeit ohne Hefe fast gleiche Reaction zeigte, so war keine deutlich wahrnehmbare Hydrolyse des Rohrzuckers durch die Hefe eingetreten.

15. Versuch: Ebenso ausgeführt wie der vorhergehende, nur an Stelle des Toluols 0.012 g Thymol angewandt. Das Resultat war das nämliche.

Die gleiche Hefe wurde jetzt auf porösem Thon ausgebreitet, 3 Tage lang bei etwa 15° an der Luft getrocknet und fein zerrieben. Aus diesem Präparat wurde durch 40stündiges Auslaugen mit der 20fachen Menge Wasser bei 33° und nachfolgende wiederholte sorgfältige Filtration durch Papier ein Auszug bereitet.

16. Versuch: 5 ccm des Auszugs und 0.5 g Rohrzucker wurden 44 Stunden auf 33° erwärmt. Resultat ebenso negativ wie vorher. Das Gleiche war der Fall, als derselbe Versuch unter Zusatz von 0.05 g Toluol wiederholt wurde.

Wesentlich anders gestaltet sich die Erscheinung, wenn man die getrocknete Hefe selbst bei Gegenwart von anästhesirenden Mitteln auf den Zucker einwirken lässt, denn es tritt dann eine starke Hydrolyse desselben ein.

17. Versuch: 0.5 g Rohrzucker, 0.2 g getrocknete Monilia, 5 ccm Wasser und 0.05 g Toluol wurden im geschlossenen Rohr 40 Stunden auf 33° erwärmt. Die Titration mit Fehling'scher Lösung ergab, dass 40 pCt. Invertzucker entstanden waren.

18. Versuch: 0.5 g Rohrzucker, 0.25 g trockne Monilia (andere Kultur), 5 ccm Wasser und 0.05 g Toluol 40 Stunden auf 35° erwärmt. Es waren 50 pCt. des Zuckers gespalten. Ein weiterer Versuch ebenso angestellt, ergab sogar 60 pCt. Invertzucker.

Aus diesen Resultaten scheint uns klar hervorzugehen, dass in der getrockneten Monilia ein in Wasser unlöslicher Stoff vorhanden ist, welcher den Rohrzucker spaltet. Derselbe ist aber leicht zerstörbar, denn er wird schon durch längere Berührung mit Toluol unwirksam.

19. Versuch: 0.2 g getrocknete Monilia wurden mit 5 ccm Wasser und 0.05 g Toluol 24 Stunden auf 33° erwärmt, dann der Lösung 0.5 g Rohrzucker zugesetzt und noch weitere 33 Stunden auf derselben Temperatur gehalten. Die filtrirte Flüssigkeit übte jetzt auf Fehling'sche Lösung nur eine äusserst schwache Wirkung aus. Das den Rohrzucker spaltende Agens war also durch die vorherige Behandlung mit Toluol zerstört.

Da nach obigen Erfahrungen die Vermuthung nahe lag, dass der den Rohrzucker spaltende Stoff erst beim Trocknen der Monilia entstehe, so haben wir schliesslich auch die ganz frische Hefe geprüft, nachdem durch sorgfältiges Verreiben mit Glaspulver ein Theil der Zellen geöffnet war.

20. Versuch: 0.8 g ganz frische, scharf abgesaugte Monilia wurden mit reinem Glaspulver sehr sorgfältig verrieben, dann mit 8 ccm Wasser, 0.8 g Rohrzucker und 0.08 g Toluol auf 33° erwärmt. Nach 16 Stunden waren 7 pCt. der Rohrzuckers gespalten und beim weiteren 24stündigen Erhitzen trat keine Vermehrung des Invertzuckers ein.

Die invertirende Wirkung der Hefe war also unter diesen Bedingungen zwar schwach, aber doch unverkennbar.

Aus allen diesen Beobachtungen glauben wir den Schluss ziehen zu dürfen, dass auch bei der Monilia Inversion des Rohrzuckers und alkoholische Gährung getrennte Processe sind, von welchen aller Wahrscheinlichkeit nach die erstere der primäre Vorgang ist. Das invertirende Agens scheint allerdings hier kein beständiges, in Wasser lösliches Enzym, sondern ein Bestandtheil des lebenden Protoplasmas zu sein. Jedenfalls kann das Beispiel der Monilia nicht mehr als Argument gegen den allgemeinen Satz, dass der alkoholischen Gährung der Polysaccharide die Hydrolyse vorausgehe, angesehen werden.

Viel einfacher sind die Erscheinungen bei der Maltose, denn dieselbe wird sowohl durch die frische, wie durch die getrocknete Monilia oder den wässrigen Auszug der letzteren gespalten.

21. Versuch: 0.4 g Maltose, 0.2 g frische Monilia, 4 ccm Wasser und 0.04 g Toluol 36 Stunden bei 35° gehalten. Gewonnen 0.07 g Glucosazon.

22. Versuch: Die getrocknete Monilia wurde mit Glaspulver zerrieben und mit der 10 fachen Menge Wasser 20 Stunden bei 35° ausgelaut. 0.4 g Maltose mit 4 ccm dieses Auszugs 30 Stunden bei 35° behandelt. Erhalten 0.08 g Glucosazon.

Die Monilia enthält also gerade wie *S. cerevisiae* eine in Wasser lösliche Maltase.

Verhalten von *Saccharomyces apiculatus* gegen Rohrzucker.

Die Hefe vergärbt bekanntlich den Rohrzucker nicht; dementsprechend haben wir gefunden, dass dieselbe weder im frischen noch im getrockneten Zustand befähigt ist, bei Gegenwart von Toluol das Disaccharid zu spalten.

23. Versuch: 0.5 g feuchter, ganz frischer *S. apiculatus*, 5 ccm Wasser, 0.5 g Rohrzucker und 0.05 g Toluol wurden 40 Stunden auf 33° erwärmt. Bildung von Invertzucker kaum nachweisbar.

24. Versuch: 0.25 g reiner *S. apiculatus*, welcher auf porösem Thon einen Tag an der Luft bei Zimmertemperatur, dann zerkleinert und noch 24 Stunden bei 33° getrocknet war, wurde mit 0.5 g Rohrzucker, 5 ccm Wasser und 0.05 g Toluol 40 Stunden bei 33° behandelt. Invertzucker nicht nachweisbar.

Die Wirkung derselben Hefe auf Maltose werden wir später beschreiben.

Schliesslich sagen wir den Herren Dr. P. Rehlaender und Dr. P. Hunsalz für die Hülfe, welche sie bei dieser Arbeit geleistet haben, besten Dank.

586. Joh. Pinnow: Ueber Derivate des Dimethyl-*p*-toluidins.

[Aus dem II. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. November.)

In einer früheren Mittheilung über Tetramethyldiamidodiphenylmethan¹⁾ kündigte ich an, dass einige der dort beschriebenen Versuche, soweit sie nicht den gewünschten Erfolg hatten, mit Derivaten des Dimethyl-*p*-toluidins wiederholt werden sollten, also die Einwirkung salpetriger Säure auf *o*-Nitrodimethyl-*p*-toluidin und Darstellung und Reduction des *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidins.

o-Nitrodimethyl-*p*-toluidin (7.5 g) (D. R.-P. 69188) wird in Salzsäure von 20 pCt. (122 g) gelöst und langsam unter guter Kühlung

¹⁾ Diese Berichte 27, 3161.

mit Natriumnitrit (8.8 g) in 30 ccm Wasser versetzt. Nach einiger Zeit wird der Niederschlag abgesaugt, mit 12 pCt. Salzsäure gewaschen (wobei ein Oel durch's Filter geht) und 6—7 mal aus Alkohol umkrystallisirt. Feine hellgelbe Nadeln oder beim langsamen Eindunsten alkoholischer Lösungen derbe Prismen vom Schmp. 55°. Dieselben sind leicht löslich in Aceton, Aether, Chloroform, Eisessig, Essigäther und warmem Alkohol, schwer in Ligroin. Sie stellen vor *o*-Nitro-*p*-tolylmethylnitrosamin.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3O_3$.

Procente: C 49.23, H 4.62, N 21.52.

Gef. » » 49.72, » 4.86, » 21.93.

Wie beim Tetramethyldiamidodiphenylmethan beobachtet, ist auch hier eine Methylgruppe mittels salpetriger Säure durch die Nitroso-Gruppe ersetzt.

Zur Darstellung der Verbindung wird Methyl-*p*-toluidin¹⁾ in der zehnfachen Menge conc. Schwefelsäure gelöst, mit der berechneten Menge Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht (verdünnt mit dem doppelten Volumen conc. Schwefelsäure) unter 0° nitriert, und nach dem Verdünnen und Filtriren Nitrit unter guter Kühlung zugefügt. Das *o*-Nitromethyl-*p*-toluidin selbst krystallisirt in feinen rothen Nadeln (beim schnellen Abkühlen) oder derben Prismen vom Schmp. 57° aus Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2O_3$.

Procente: C 57.83, H 6.02, N 16.87.

Gef. » » 58.60, » 6.21, » 17.38.

Sein Acetylderivat wird auch beim Nitriren des Methylacetoluids in conc. Schwefelsäure erhalten. Die Acetylgruppe bewirkt in diesem Falle nicht eine Aenderung in der Substitution wie beim Acetoluid selbst.

Das Nitromethylacetoluid krystallisirt aus Alkohol in feinen hellgelben Nadeln vom Schmp. 128—128.5. Beim Kochen mit 66 pCt. Schwefelsäure entstand *o*-Nitromethyl-*p*-toluidin (Schmp. 57°), das mit salpetriger Säure ein Nitrosamin vom Schmp. 55° lieferte. Durch Kochen mit conc. Salzsäure wurde die Acetylgruppe nicht abgespalten.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_3$.

Procente: C 57.69, H 5.77, N 13.46.

Gef. » » 57.76, » 5.89, » 14.22.

Die oben erwähnte vom Nitrosamin abgesaugte Lösung wird dreimal ausgeäthert, der Rückstand der ätherischen Auszüge bei Wasserbadhitze mit 12 pCt. Salzsäure extrahirt und wiederholt aus Aceton umkrystallisirt. Dünne, feuerrothe Prismen mit grünlichem

¹⁾ *p*-Tolylmethylnitrosamin wird besser statt aus Alkohol-Aether, worin es sich zu leicht löst, aus Methylalkohol umkrystallisirt; vergl. Thomsen, diese Berichte 10, 1584.

Reflex vom Schmp. 184.5—185.5 (uncorr.). Dieselben sind leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigäther, heissem Aceton und Eisessig, mässig in Alkohol, schwer in Aether und Ligroin. Nach der Analyse lag vor *o*-Nitro-*p*-tolylmethylnitramin.

Analyse: Ber. für $C_9H_9N_3O_4$.

Procente: C 45.50, H 4.27, N 19.91.

Gef. » » 45.30, » 4.31, » 20.31.

Nitrirungen mittels salpetriger Säure im Benzolkern sind des Oefteren beobachtet¹⁾; hier hat die salpetrige Säure in der Amidogruppe nitrirend gewirkt unter Eliminirung von Methyl.

Beim langsamen Eindunsten ätherischer Lösungen der rohen Substanz waren noch neben den rothen Nadeln goldgelbe Blättchen (Schmp. 127°) beobachtet worden, deren Isolirung aus den Acetonmutterlaugen jedoch nicht glückte.

Aus der ausgeätherten Lösung fällt Soda das gesuchte Dinitrodimethyl-*p*-toluidin, das aus Alkohol in rothen, goldglänzenden Blättchen (Schmp. 103.5—104°) krystallisirt. Ausbeute gegen 1 g. Der Körper ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Essigäther, heissem Alkohol und Ligroin, schwer in den letzten kalten Solventien.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_3O_4$.

Procente: C 48.00, H 4.89, N 18.67.

Gef. » » 48.69, » 5.47, » 19.41.

Auf die Ermittlung der Stellung der Nitrogruppe musste der geringen Ausbeute wegen verzichtet werden. Das Hauptproduct der Reaction bildet das Nitrosamin. Durch Arbeiten in verdünnt salzsaurer Lösung gemäss den beim Tetramethyldiamidodiphenylmethan gemachten Erfahrungen auch durch Zusatz von Methylalkohol konnte die Ausbeute an Dinitrokörper nicht verbessert werden. Beim letztgenannten Versuche trat Methylnitrit in reichlicher Menge auf.

m-Nitrodimethyl-*p*-toluidin.

30 g Dimethyl-*p*-toluidin, gelöst in 400 ccm Salzsäure von 1.06 spec. Gew., werden unter guter Kühlung innerhalb zwei Stunden mit 49 g Natriumnitrit (käufl.) in wenig Wasser versetzt. Nach einiger Zeit wird das Tolylmethylnitrosamin ausgeäthert, das Nitrodimethyltoluidin mit Soda abgeschieden, in Aether aufgenommen, und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt ein dunkelrothes, bei — 15° nicht erstarrendes Oel. Ausbeute bis 34 g. Die Analyse bestätigte die Formel $C_9H_{12}N_2O_2$.

Ber. Procente: C 60.00, H 6.67, N 15.56.

Gef. » » 60.23, » 6.92, » 15.85.

Noelting²⁾ hat bei Einwirkung von Amylnitrit auf Dimethyl-*p*-toluidin keine Reaction beobachten können. Gemäss dem eben be-

¹⁾ Literaturangaben vide Berichte 27, 604.

²⁾ Beilstein, 2. Aufl. (1888) 2, 335.

schriebenen Versuche wurde daher Amylnitrit mit einer salzsauren Lösung von Dimethyl-*p*-toluidin geschüttelt, wobei, wenn auch langsam, die gleiche Reaction eintrat wie mit Natriumnitrit, wie durch Untersuchung des Nitrokörpers und seines Reductionsproductes festgestellt wurde.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (30 g Nitrokörper in 130 cem roher Salzsäure allmählich mit 55 g Zinn versetzt) wird neben zwei anderen Producten Amidodimethyltoluidin erhalten. Die vom Zinn durch Schwefelwasserstoff befreite Lösung ist unter Einleiten von Schwefelwasserstoff einzudampfen, die Base unter Aether (am besten wieder bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff) mit Soda abzuschneiden und der trockne Aetherrückstand zu fractioniren. Es wird so ein farbloses, bei Luftabschluss sich Monate lang unverändert haltendes Oel vom Schmp. 234° (uncorr.) bei 759 mm Druck gewonnen, das Amidodimethyl-*p*-toluidin.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}N_2$.

Procente: C 72.00, H 9.33, N 18.67.

Gef. » » 70.95, » 9.54, » 19.02.

Das Pikrat, gelbbraune Prismen aus Alkohol, schmilzt bei 150.5° (uncorr.).

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}N_2$, $C_6H_3N_3O_7$.

Procente: C 47.49, H 4.49.

Gef. » » 47.22, » 4.79.

Besser als durch Fractioniren wird die Base mittels des Chlorhydrates gereinigt, das sich aus der Lösung derselben in der berechneten Menge Salzsäure von 1.19 spec. Gew. (2 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Base) in derben Krystallen abscheidet, die schnell abgepresst und getrocknet werden müssen, sich aber dann unverändert halten. Schmp. $192-193^{\circ}$ (uncorr.). Sie sind überaus leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}N_2$, 2 HCl.

Procente: HCl 32.74.

Gef. » » 32.97.

Zur Reinigung kann auch nach einmaligem Fractioniren das bei $205-206^{\circ}$ (uncorr.) schmelzende Quecksilberdoppelsalz dienen, das aus 10 pCt. Salzsäure umzukrystallisiren ist.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}N_2$, 2 HCl, $HgCl_2$.

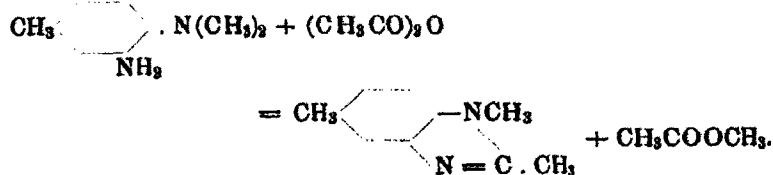
Procente: C 21.86, H 3.24, N 5.66, Hg 40.48.

Gef. » » 22.16, » 3.59, » 5.69, » 40.68.

Die für die Elementaranalyse hergestellte Base war ebenso wie die für den folgenden Versuch nach Möglichkeit durch Fractioniren gereinigt.

Amidodimethyl-*p*-toluidin wird in die 5-6 fache Menge siedendes Essigsäureanhydrid unter Umschwenken eingetragen und die Masse

noch 4 Stunden im Sieden erhalten. Befindet sich wie hier die Amidogruppe in *o*-Stellung zur Dimethylamino-Gruppe, so wird aus letzterer ein Methyl abgespalten und es entsteht ein Acetamidin¹⁾:



Zur Trennung von nebenher entstehendem Acetylamidodimethyltoluidin wird mit Salzsäure eingedampft, mit Soda gefällt und aus Aether umkrystallisiert. Der Körper zeigt die von St. v. Niementowski²⁾ für Methyläthylphenylamidin angegebenen Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt (142°).

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3$.

Procente: C 75.00, H 7.50, N 17.50.

Gef. » » 74.08, » 7.93, » 17.28.

Salpetrige Säure hat der früher³⁾ aufgestellten Regel gemäss in *o*-Stellung zur Dimethylamino-Gruppe die Nitrogruppe eingeführt.

Dass ein *o*-Diamin vorliegt, wird auch durch die Rothfärbung mit Eisenchlorid bewiesen.

Durch achtstündiges Kochen der Base mit Eisessig, Fällen mit Soda und Umkrystallisieren aus Wasser oder Ligroin wird Acetylamidodimethyltoluidin in atlasglänzenden, lanzettenförmigen Blättern vom Schmp. 111.5–112.5° gewonnen. Dieselben sind leicht löslich in den kalten organischen Solventien ausser Ligroin, mässig löslich in heissem Wasser.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$.

Procente: H 68.75, C 8.33, N 14.58.

Gef. » » 68.33, » 8.24, » 14.98, 15.27.

Mit Phenylsenföhl vereinigt sich die Base in alkoholischer Lösung zu dem in Prismen krystallisirenden *o*-Dimethylamido-*m*-tolylphenylthioharnstoff; Schmp. 153–154° (uncorr.).

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$.

Procente: N 14.74.

Gef. » » 14.74.

Salpetrige Säure und Diazobenzolsulfosäure geben mit *m*-Amidodimethyl-*p*-toluidin (NH_2 , N, CH_3 3, 4, 1) Azofarbstoffe, erstere indem die Amidogruppe eines Moleküls diazotirt wird und dann in ein zweites eingreift. Welches Wasserstoffatom eliminirt wird oder ob

¹⁾ Diese Berichte 27, 606.

²⁾ Diese Berichte 20, 1878.

³⁾ Diese Berichte 27, 3161.

auch die Methylgruppe abgespalten wird, wie dieses bezüglich der Carboxylgruppe ¹⁾ und Methylengruppe ²⁾ dargethan ist, müssen weitere Versuche lehren.

Bei der Reduction des *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidins entsteht gemäss den Analysen der rohen Base noch ein sauerstoffhaltiger und ein hoch siedender sauerstofffreier Körper. Letzterer, der nur in geringer Menge auftritt, bildet feine, weisse, in kaltem Aether mässig lösliche Nadeln, die bald verharzen. Das Pikrat, aus viel heissem Amylalkohol in schwefelgelben Blättern krystallisirend, schmilzt bei 254.5° (uncorr.).

Analyse: Gef. Procente: C 48.05, H 3.89.

Vielleicht liegt ein Tolidinderivat vor.

Die sauerstoffhaltige Base leitet sich wahrscheinlich vom α -Tolylhydroxylamin ab. In Alkali ist dieselbe unlöslich, so dass ein Kresol, durch etwaige Umlagerung eines β -Hydroxylaminderivates entstanden, ausgeschlossen erscheint. Ihre Indifferenz gegen Reductionsmittel, salpetrige Säure und Salzsäure spricht gegen ein β -Hydroxylaminderivat selbst ³⁾. Die Versuche zur Isolirung der beiden Verbindungen werden fortgesetzt.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethyl-*p*-toluidin in Eisessig konnte entgegen van Romburgh's Angaben ⁴⁾, kein einheitliches Product gewonnen werden. Dagegen wurde das von Gattermann ⁵⁾ beschriebene Dinitrotolylmethylnitrosamin (Schmp. 126°) erhalten, wenn man in die Lösung des *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidins in 40 pCt. HNO₃ Salpetrigsäuregas einleitet.

Analyse: Ber. für C₈H₈N₄O₅.

Procente: N 23.33.

Gef. » » 23.54.

Besser entstand derselbe Körper beim Lösen von Tolylmethylnitrosamin (2 g) in Eisessig (8 ccm) und Zugabe von Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. (9 ccm) unter Kühlung.

Analyse: Ber. für C₈H₈N₄O₅.

Procente: H 40.00, C 3.33, N 23.33.

Gef. » » 40.11, » 3.69, » 23.48.

Das von Gattermann beschriebene Dinitrotolylmethylnitramin vom Schmp. 138—139°, welches die Nitrosoreaction giebt, ist höchstwahrscheinlich mit Nitrosamin verunreinigt. Die allgemein aufgestellte Behauptung Gattermann's, Nitramine geben der leichten Abspaltbarkeit der Nitrogruppe wegen die Nitrosoreaction, ist jedenfalls nicht aufrecht zu halten, da bei *p*-Nitrophenylmethylnitramin und dem oben

¹⁾ Nietzki und Guiterman, diese Berichte 20, 1275.

²⁾ Diese Berichte 27, 4167.

³⁾ Vergl. A. Wohl, diese Berichte 27, 1437.

⁴⁾ Rec. d. trav. chim. 3, 404.

⁵⁾ Diese Berichte 18, 1488.

beschriebenen *o*-Nitro-*p*-tolylmethylnitramin diese Reaction ausbleibt. Endlich konnte ich bei andauernder Behandlung des Tetramethyldiamidophenylmethans mit starker Salpetersäure einen in seinem sonstigen Verhalten den erst entstehenden Nitrirungsproducten gleichen Körper gewinnen, der nicht die Nitrosoreaction gab.

587. E. Jünger und A. Klages: Zur Kenntnis der Lithofellinsäure.

(Eingegangen am 23. November.)

Diese interessante Säure hat sich nur gelegentlich unter den Händen der Chemiker befunden. Goebel¹⁾, welcher dieselbe aus einem sich in der zoologischen Sammlung zu Dorpat befindlichen, aus concentrisch strahligen Massen bestehenden Gallenstein isolirte, gab der Säure den Namen, beschrieb ihre Eigenschaften und folgerte aus der Analyse des Natriumsalzes den einbasischen Charakter derselben.

Wöhler²⁾, welcher die Säure ebenfalls erhielt, als er einen Gallenstein untersuchte, fand, dass der ganze Stein aus fast reiner Lithofellinsäure bestand. Ueber die Herkunft des Gallensteins, welchen er in der pathologischen Sammlung zu Göttingen vorfand, vermochte er keine Angaben zu machen, glaubte jedoch, dass der Stein als ein sogenannter Benzoar betrachtet und aufbewahrt wurde. Er wies nach, dass die Lithofellinsäure mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirt und die Zusammensetzung $C_{20}H_{36}O_4$ besitzt. Roster³⁾ wies das Vorkommen der Säure neben einer Dicarbonsäure, der Lithobilinsäure, in einer Anzahl orientalischer Benzoare nach. Grattola⁴⁾ bestätigte diese Angaben und führte genaue Löslichkeitsbestimmungen der Säure aus. Strecker⁵⁾ beschrieb ihre Farbenreactionen und folgerte daraus die Zugehörigkeit der Lithofellinsäure zur Gruppe der Cholsäuren.

Unser Ausgangsmaterial fanden wir unter den noch von Bunsen herrührenden Präparaten der hiesigen Sammlung. Das Gefäse trug eine Signatur von Wöhler: »Gallenstein aus Lithofellinsäure«; es rührt wahrscheinlich noch aus der Zeit seiner damaligen Untersuchungen über die Säure her. Das Gewicht des Steins betrug 8 g; derselbe stellte eine wallnussgrosse, bräunlich-gelbe, innen

¹⁾ Ann. d. Chem. 39, 237.

²⁾ Ann. d. Chem. 41, 150.

³⁾ Jahresbericht Fortschritte der Thierchemie 1879, 241.

⁴⁾ Jahresbericht Fortschritte der Chemie 1880, 831.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 67, 53.

hohle, concentrisch geschichtete Masse ohne jegliche krystallinische Structur dar. Eine Probe hinterliess beim Verbrennen fast keine Asche und schmolz ziemlich scharf bei 195° . In heissem Alkohol ist der Stein leicht löslich; er bestand in der That fast ganz aus Lithofellinsäure. Durch Versetzen der methylalkoholischen Lösung mit Petroläther und Stehenlassen gelang die Reindarstellung der Säure ohne erhebliche Verluste. Dieselbe scheidet sich allmählich in kleinen Krystallen ab, die gesammelt und mit Ligroin gewaschen werden. Um die Säure vollkommen rein zu erhalten, fällt man ihre Lösung in Alkali mit Baryumchlorid. Es scheidet sich das Baryumsalz der Lithobilinsäure aus, welches durch Filtration entfernt wird. Die durch Salzsäure abgetrennte Säure wird aus Alkohol umkrystallisirt, sie schmilzt in diesem Zustande bei 199° (uncorr.) und bildet farblose sehr feste Krystallkrusten. Die Analyse führt zu der schon von Wöhler aufgestellten Formel $C_{20}H_{36}O_4$ berechnet für die wasserfreie bei 150° getrocknete Säure. Das Natriumsalz scheidet sich in concentrirtem Alkali zunächst als farbloses unlösliches Oel ab, welches durch Wasser in Lösung geht. Zu bemerken ist, dass bei der von uns erhaltenen Säure die von Roster¹⁾ beschriebene, intensiv rothviolette Färbung beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure nicht eintrat, dagegen zeigte sie mit concentrirter Schwefelsäure und Zucker die Pettenkofer'sche Gallenreaction.

Auf die Constitution der Säure werfen die folgenden Versuche einiges Licht.

Einwirkung von Baryumhydroxyd.

Die Lithofellinsäure bildet nach den Untersuchungen von Grattola²⁾ ein Baryumsalz vom Schmp. $185-186^{\circ}$.

Kocht man dagegen eine alkoholische Lösung der Lithofellinsäure mit Barytwasser mehrere Stunden unter Rückfluss und säuert nach dem Verdampfen des Alkohols mit Salzsäure an, so erhält man eine Säure ($C_{18}H_{30}O_3$), Schmp. 152° . Dieselbe krystallisirt in perlmutterglänzenden farblosen Schuppen und löst sich leicht in kohlen-saurem Alkali. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung tritt keine Färbung ein, bei der Pettenkofer'schen Gallenreaction dagegen deutlich eine fleischrothe Färbung.

Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Säure gab folgende Analysenwerthe:

Gef. Procente: C 73.3, H 10.2.

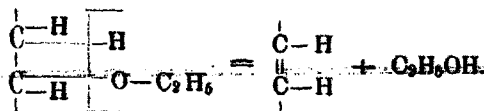
Die gefundenen Werthe stimmen sehr gut auf eine Säure $C_{13}H_{30}O_3$.

Ber. Procente: C 73.4, H 10.2.

¹⁾ Jahresbericht Fortschritte der Thierchemie 1879, 241.

²⁾ Jahresbericht Fortschritte der Chemie 1880, 831.

Die neue Säure unterscheidet sich also von der Lithofellinsäure durch ein Minus von C_2H_6O . Da die Lithofellinsäure als Monocarbonsäure genau charakterisirt ist, dagegen noch zwei weitere Sauerstoffatome enthält, über deren Stellung und Charakter bis jetzt nichts bekannt ist, so lässt der obige Befund auf Vorhandensein einer Aethoxylgruppe im Kohlenstoffskelett schliessen, welche gemeinsam mit einem Wasserstoff-Atom als Alkohol abgespalten wird. Leider gestattete uns der Mangel an Material für's Erste nicht, den gebildeten Alkohol in Substanz nachzuweisen. Bei der Verseifung einer derartigen Gruppe würde demnach eine doppelte Bindung etwa in folgender Weise entstehen:



In der That trägt die erhaltene Säure im Gegensatz zur Lithofellinsäure den ausgesprochenen Charakter einer ungesättigten Verbindung. Sie entfärbt in verdünnter Eisessiglösung leicht Brom und zeigt das von Baeyer¹⁾ für ungesättigte Säuren als im hohen Grade charakteristisch bezeichnete Reduktionsvermögen gegen alkalische Permanganatlösung, während diese Reaction bei der Lithofellinsäure ausbleibt. Hier tritt vielmehr die Entfärbung erst nach Verlauf von 24 Stunden ein.

Als Vergleichsobjecte für gesättigte resp. ungesättigte Säuren dienten uns die Nonyl- und Oelsäure, welche die Unterschiede besonders deutlich hervortreten lassen.

Zur Feststellung der chemischen Natur und zur Ermittlung der Stellung des zweiten in der Kette befindlichen Sauerstoffatoms versuchten wir die Lactonbildung, welche uns bei der Lithofellinsäure wie der Säure $C_{18}H_{30}O_3$ gut gelang.

Lithofellolacton, $(C_{20}H_{34}O_3)$.

2 g Lithofellinsäure werden in 30 g absol. Alkohol gelöst und mit 3 Tropfen conc. Salzsäure 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht.

Nach dem Verjagen des Alkohols im Vacuum blieb ein zähflüssiges, hellgelb gefärbtes Oel zurück; dasselbe ist in Wasser und Alkali unlöslich, mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{34}O_3$.

Procente: C 74.48, H 10.63.

Gef. " " 74.0, " 10.5.

¹⁾ Ann. d. Chem. 245, 146.

Die Reinigung des Rohlactons erreichen wir durch Destillation im luftverdünnten Raume. Dasselbe siedet fast unzersetzt bei 245^{bis} 248° bei 16 mm Druck. Es stellt so ein farbloses, ausserordentlich zähflüssiges Liquidum von schwachem Geruch dar.

Spec. Gew. 1.044 bei 17.5°.

n_D 1.50874 » 17.5°.

Hieraus ergibt sich die Molekularrefraction nach der Formel

$$M = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2) \cdot s} : M = 91.99. \text{ Berechnet nach den Conradi'schen}$$

Zahlen für Natriumlicht auf $C_{30}H_{34}O_3$: $M = 91.7$.

Die Analyse des destillirten Lactons ergab folgende Werthe:

Gef. Procente: C 74.2, H 10.6.

Ber. » » 74.48, » 10.63.

Um das Lacton in Lithofellinsäure zurückzuführen, kochten wir dasselbe in verdünnter, alkoholischer Lösung mehrere Stunden mit überschüssigem Barytwasser am Rückflusskühler. Nach dem Verdampfen des Alkohols erhielten wir beim Uebersättigen mit Salzsäure eine Säure vom Schmp. 152°. Die Verseifung geht glatt vor sich, das Barymsalz der Säure scheidet sich beim Verdampfen des Alkohols aus der concentrirten Salzlösung als Oel ab, aus verdünnter Lösung dagegen in glänzenden Blättchen. Die Säure ist mit der direct aus Lithofellinsäure durch Kochen mit Barythydrat erhaltenen Säure $C_{18}H_{30}O_3$ identisch. Unter den gewählten Versuchsbedingungen war es nicht möglich, aus dem Lacton die ursprüngliche Säure zurückzuerhalten. Die jedenfalls in normaler Weise durch Aufspaltung des Lactonringes zunächst gebildete Lithofellinsäure wird unter Abspaltung von Alkohol in die schon oben beschriebene Säure vom Schmp. 152° übergeführt.

Die Säure $C_{18}H_{30}O_3$ versuchten wir in ähnlicher Weise, wie die Lithofellinsäure, in das Lacton überzuführen. Wir erhielten dabei ein farbloses, öliges Liquidum, welches bei 60 mm Druck zwischen 275 und 280° unter geringer Zersetzung siedete. Bei der erhaltenen geringen Menge war es nicht möglich, die quantitative Zusammensetzung des Körpers in einwandfreier Weise festzustellen. Er ging jedoch beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser am Rückflusskühler und Uebersättigen mit Salzsäure in eine Säure über, welche ihrem Schmelzpunkte nach nichts anderes sein kann als die Säure $C_{18}H_{30}O_3$.

Ziehen wir aus unseren Versuchen einen Schluss auf die Constitution der Lithofellinsäure, so dürfte dieselbe wahrscheinlich eine gesättigte Monocarbonsäure mit zwei weiteren Sauerstoffatomen sein, deren eines als Aether-, deren anderes als Keto- oder Hydroxylsauerstoffatom vorhanden ist. Die erste Annahme glauben wir aus der leichten Abspaltung von C_2H_6O von der Lithofellinsäure folgern zu

müssen, die zweite aus der überraschend leichten Bildung des Litho-fellolactons, wobei wir dahingestellt lassen, ob dasselbe als ein γ - oder δ -Lacton aufzufassen ist.

Die Säure $C_{12}H_{20}O_2$ verhält sich wie eine ungesättigte hydroxylirte Monocarbonsäure, einem Keto- resp. Hydroxylsauerstoffatom, wie aus ihrem Verhalten gegen Permanganat und Brom, sowie aus der Ueberführbarkeit in ein Lacton hervorgeht.

Sollte es uns gelingen, etwas grössere Mengen des schwierig zu beschaffenden Materials zu erhalten, so hoffen wir, Weiteres über die Zusammensetzung der Säure mittheilen zu können.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

599. Frédéric Reverdin und Hugo Kauffmann: Ueber einige Substitutionsproducte der Carbonate und Phosphate von α - und β -Naphthol, sowie Darstellung von Chlornaphthol-1.4 und Bromnaphthol-1:4.

(Eingegangen am 25. November.)

In einer früheren Mittheilung des Einen von uns über die Darstellung der Naphtholsulfosäure¹⁾ (OH, SO_3H 1:4) aus α -Naphthylcarbonat haben wir uns vorbehalten, auf einige Reactionen dieses letzteren Körpers zurückzukommen.

Die bei der Untersuchung erhaltenen Resultate veranlassten uns, das β -Naphthylcarbonat sowie das α - und β -Naphthylphosphat einem analogen Studium zu unterwerfen.

Die Carbonate von α - und β -Naphthol wurden uns in zuvorkommender Weise von den »Farbenfabriken vormals Meister, Lucius & Brüning« geliefert, wofür wir unseren besten Dank aussprechen.

Für die nun folgenden Versuche wurden diese technischen Producte nochmals gereinigt.

α -Naphthylcarbonat ($C_{10}H_7O$)₂CO.

Bezüglich der Reinigung des technischen Productes verweisen wir auf unsere oben angeführte Arbeit, bezüglich der Eigenschaften auf die Dissertation von E. Burkard²⁾.

Wir haben festgestellt, dass bei der Sulfonirung des α -Naphthylcarbonates in der Kälte sich ein Disulfocarbonat bildet, worin die

¹⁾ Diese Berichte 27, 3460.

²⁾ E. Burkard, Inaugural-Dissertation. Basel 1889.

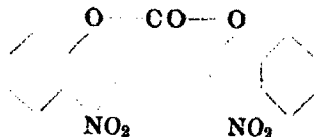
Sulfogruppen zu der $\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} > \text{C} : \text{O}$ -Gruppe in Parastellung sind. Höchstens durch Nebenreactionen oder bei unrichtiger Leitung der Sulfonirung kann die Sulfogruppe in die Orthostellung eintreten, wie dies der Fall ist, wenn α -Naphthol selbst sulfonirt wird, oder wenn das Carbonat noch freies α -Naphthol enthält.

Wir untersuchten weiterhin die Einwirkung von Salpetersäure, Chlor und Brom in der Erwartung, dass auch in allen diesen Fällen Parasubstitution stattfindet. In der That hat sich unsere Vermuthung bestätigt, so dass es uns unter Anderem möglich war, die bis jetzt unbekanntenen Chlor- und Bromnaphthole (1:4) darzustellen und zu charakterisiren.

Nitrirung des α -Naphthylcarbonats.

Man giebt zu einer heissen Lösung von 31 g Carbonat in 250 cem Eisessig eine Mischung von 40 cem Salpetersäure (40° Be.) und 50 cem Eisessig, und erhitzt dann diese Lösung etwa eine Viertelstunde lang über freier Flamme zum gelinden Sieden. Der beim Erkalten sich ausscheidende Körper wird abfiltrirt, mit Essigsäure gewaschen und mit Alkohol extrahirt. Die alkoholischen Auszüge liefern eine bei 145–150° schmelzende Substanz, welche aus Benzol in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkte 148° krystallisirt. Diese Substanz giebt beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge α -Naphthol und Nitronaphthol (1.4).

Ein Nitronaphthylcarbonat bildet sich, wenn man mit concentrirteren Lösungen arbeitet, also z. B. wenn man 31 g Naphthylcarbonat nur in 150 cem Eisessig auflöst, und hierzu eine Mischung von 40 cem Salpetersäure mit nur 25 cem Eisessig zugeibt. Schon in der Wärme findet alsdann die Ausscheidung des Nitrokörpers statt, welcher zu seiner Reinigung zuerst aus Alkohol, dann Benzol und endlich Eisessig mehrmals umkrystallisirt werden muss. Man erhält so das Nitro- α -naphthylcarbonat:

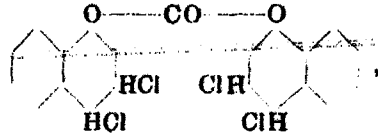


in Form hübscher, gelblicher Nadelchen vom Schmelzpunkt 212°. Beim Verseifen dieses Körpers bekommt man nur Nitronaphthol (1.4).

Bemerkenswerth ist die grosse Beständigkeit dieser beiden Nitrocarbonate; nur durch alkoholische Alkalien werden sie rasch verseift. Merkwürdig ist auch ihr Widerstand gegenüber den gewöhnlichen Reductionsmitteln, so dass es uns bis jetzt noch nicht gelungen ist, die entsprechenden Amidoderivate darzustellen.

Chlorirung des α -Naphthylcarbonats.

Je nachdem man das Chlor einwirken lässt, erhält man ein Additions- oder Substitutionsproduct. Das Additionsproduct bildet sich, wenn man durch eine abgekühlte Lösung des α -Naphthylcarbonats in Benzol oder in Tetrachlorkohlenstoff einen Strom getrocknetes Chlor leitet. Es scheidet sich in Form schöner, weisser Nadelchen aus, welche bei etwa 200° unter Zersetzung schmelzen. Es ist ziemlich löslich in Chloroform und Aceton, viel weniger in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Alkohol oder Aether, und unlöslich in Wasser. Mit grosser Wahrscheinlichkeit kommt ihm die Formel eines Dichlorids des α -Naphthylcarbonats zu:

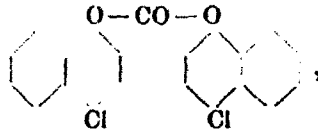


denn es liefert bei seiner Verseifung dasselbe Chlornaphthol (1.4) wie das Substitutionsproduct, von welchem weiter unten ausführlich die Rede sein wird. Beim Destilliren des Additionsproductes entwickeln sich reichliche Ströme von Salzsäure, und es geht ein Destillat über, welches ganz aus dem Substitutionsproduct besteht. Dieselbe Abspaltung von Salzsäure und Umwandlung in das Substitutionsproduct vollzieht sich auch bei der Behandlung des Additionsproductes in Chloroformlösung mit verschiedenen organischen Basen, wie Anilin, Dimethylanilin, Phenylhydrazin. In derselben Weise wirkt auch Essigsäureanhydrid, in welchem dieses Dichlorid in der Hitze ziemlich leicht löslich ist.

Beim Erhitzen auf dem Wasserbade mit Antimontrichlorid oder mit concentrirter Schwefelsäure giebt dieses Dichlorid eine rothe, sehr unbeständige Färbung unter Bildung einer harzigen Masse.

Löst man das Dichlorid in 4 Theilen 100procentiger Schwefelsäure auf und fügt zur Lösung, wenn dieselbe keine Salzsäure mehr beim Umrühren entwickelt, noch 2 Theile einer 20 pCt. Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure hinzu, so bildet sich nach etwa 20 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade eine Chlorsulfosäure, welche mit Diazokörpern Farbstoffe liefert.

Das Substitutionsproduct, das Chlor- α -naphthylcarbonat,



bildet sich, wenn man durch eine heisse Lösung des Naphthylcarbonats in Eisessig, oder durch eine abgekühlte, 5 pCt. $SbCl_3$ (5 pCt. in Bezug

auf das gelöste Carbonat) enthaltende Lösung in Tetrachlorkohlenstoff getrocknetes Chlorgas hindurchgehen lässt. Am zweckmässigsten löst man das α -Naphthylcarbonat in 10—12 Theilen Tetrachlorkohlenstoff und endigt mit der Einführung des Chlors, wenn von demselben nichts mehr absorbiert wird. Noch während des Verlaufs der Chlorirung beginnt die Ausscheidung des Chlorcarbonats, welches zuletzt die ganze Flüssigkeit erfüllt. Man filtrirt es ab, wäscht es mit Tetrachlorkohlenstoff und digerirt es, nach Verjagen des Tetrachlorkohlenstoffs auf dem Wasserbade, mit verdünnter Natronlauge. Zu seiner Reinigung wird es mehrere Male mit Aceton behandelt, in welchem es sehr wenig löslich ist, und zuletzt aus Benzol krystallisirt. Für die Analyse ist es noch einmal aus Ligroin umkrystallisirt worden; es gab folgende Zahl bei der Chlorbestimmung nach Carius:

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_7ClO)_2CO$.

Procente: Cl 18.54.

Gef. » » 18.79.

Das ganz reine Chlor- α -naphthylcarbonat schmilzt bei 228° und ist in den meisten Lösungsmitteln sehr wenig löslich. Aus Benzol krystallisirt es in schönen, weissen Nadelchen. Es ist sehr beständig gegenüber Säuren und wässrigen Alkalien, nur alkoholische Alkalien verseifen es. Durch Anilin und andere Amine wird es zunächst auch verseift; das Verseifungsproduct giebt aber sofort Veranlassung zu weiteren Reactionen, deren Hauptproduct ein dunkler, in Essigsäure mit schöner, rother Farbe löslicher Körper ist.

Ueberlässt man eine Mischung von 1 Theil Chlornaphthylcarbonat und 4 Theilen Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydridgehalt zwischen 0° und 10° sich selbst, so kann man nach 24 Stunden ein Sulfonirungsproduct isoliren, welches mit Eisenchlorid eine grünblaue, allmählich in Violetblau und zuletzt in Braun übergehende Färbung giebt. Diese Sulfosäure bildet ein fast vollständig in Alkohol lösliches Natriumsalz. Sie verbindet sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen, welche sehr löslich sind und deren Nuancen viel mehr ins Violette gehen, als die Nuancen der mit Naphtolsulfosäure (1.4) dargestellten Farbstoffe.

Bei der Verseifung des Chlornaphthylcarbonats mit alkoholischer Kalilauge bildet sich ganz glatt das Chlornaphtol (1.4). Behufs Reinigung destillirt man es mit Wasserdampf.

Das Chlornaphtol (1.4) ist in unreinem Zustand ein sehr unbeständiger Körper und färbt sich allmählich roth. Es sublimirt bei 100° in schönen, langen, weissen Nadeln, welche bei 116° schmelzen und in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr löslich sind. Chlorkalk und ebenso Eisenchlorid erzeugen in neutralen, wässrigen Lösungen des Chlornaphtols blaue Fällungen. Mit Chloroform, oder mit Tetrachlorkohlenstoff, oder mit Formaldehyd giebt es in

Gegenwart von Kalilauge ganz ähnliche blaue Reactionen wie Naphtol. Es reagirt mit Natriumnitrit und Salzsäure und bildet mit Diazokörpern Farbstoffe.

Sein mittels Acetylchlorid dargestelltes Acetylderivat schmilzt nach einer Krystallisation in Ligroin bei 44°. Sein sehr unbeständiges Pikrat, zu dessen Darstellung man am besten mit Lösungen in Chloroform arbeitet, schmilzt bei 171°.

Salpetersäure und Chromsäure oxydiren das Chlornaphtol sehr leicht. Anilin giebt mit ihm demselben rothen Körper, wie mit seinem Carbonat. Dimethyl-*p*-phenylendiamin erzeugt mit ihm unter dem Einfluss des Luftsauerstoffes eine blaue Reaction (Naphtolblau).

Eine Lösung des Chlornaphtols in Essigsäure scheidet beim Durchleiten von Chlor hübsche, glasglänzende Krystalle ab, welche sehr beim Erhitzen auf dem Wasserbade trüben und bei 106° schmelzen, also Dichlornaphtol (1. 2. 4) sind¹⁾

Obgleich diese Reactionen schon ziemlich unzweideutig für die Constitution unseres Chlornaphtols sprechen, so müssen wir doch besonders darauf hinweisen, dass uns zur Annahme der Parastellung des Chlors hauptsächlich nur die grosse Aehnlichkeit des Chlornaphtols mit dem Bromnaphtol (1. 4), dessen Constitution wir festgestellt haben, geführt hat.

Man findet in der Literatur Angaben über ein Chlornaphtol²⁾ vom Schmp. 57°, welches das Chlor in Parastellung besitzen soll. Da jedoch dieses Chlornaphtol mittels Phosphorpentachlorid aus einer Naphtolsulfosäure, welche nach späteren Untersuchungen³⁾ als ein Gemenge von Naphtoldisulfosäure 1. 2. 4 und von Naphtolsulfosäure 1. 2 zu betrachten ist, so dürfte es wohl als Chlornaphtol (1. 2) oder als eine Mischung angesehen werden.

Bromirung des α -Naphtylcarbonats.

Die Bromirung vollzieht sich am besten und vollständigsten, wenn man in folgender Weise verfährt. Man giebt zu einer heissen Lösung von 31 g α -Naphtylcarbonat in 250 ccm Eisessig auf ein einziges Mal 12 ccm Brom, welche mit 50 ccm Essigsäure verdünnt sind, und lässt die gut gemischte Flüssigkeit langsam erkalten. Nach einiger Zeit beginnt das gebildete Bromderivat zu krystallisiren; es wird abfiltrirt und mit Essigsäure gewaschen. Das so erhaltene Rohproduct schmilzt gegen 200° und ist einer vollständigen Reinigung nur schwer zugänglich. Wir haben es mehrere Male mit Aceton behandelt und sehr oft aus Benzol krystallisirt; der Schmelzpunkt blieb constant bei 214°; trotzdem ergab die Brombestimmung nur 32.25 pCt.; das Dibrom-

¹⁾ Diese Berichte 21, 891 und 1030.

²⁾ Diese Berichte 15, 312; 21, 891.

³⁾ Ann. d. Chem. 273, 102.

α -naphthylcarbonat, $(C_{10}H_7BrO)_2CO$, verlangt 33.9 pCt. Wahrscheinlich wird der Bromgehalt durch Verunreinigungen herabgedrückt.

Im Uebrigen sind die Eigenschaften und Reactionen dieses Bromderivats genau dieselben wie die des Chlor- α -Naphthylcarbonats.

Es giebt beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge das Bromnaphthol (1:4), welches von anhaftendem Naphthol durch Destillation mit Wasserdampf befreit werden kann. Das Bromnaphthol (1:4) schmilzt bei 127–128°, und weist ganz dieselben Eigenschaften auf wie das Chlornaphthol (1:4). In essigsaurer Lösung nimmt es Brom auf und bildet das schon bekannte Dibromnaphthol, $C_{10}H_6OH \cdot Br \cdot Br$ (1:2:4) vom Schmp. 105.5° (aus Ligroin krystallisirt)¹⁾.

Sein Acetylderivat schmilzt bei 51°, sein Pikrat bei 167°.

Zur Bestimmung der Constitution dieses neuen Bromnaphthols suchten wir dasselbe noch auf andere Weise darzustellen. Wir gingen von dem schon bekannten Bromnaphthylamin²⁾ $C_{10}H_6NH_2 \cdot Br$ (1:4) aus, dessen Diazoverbindung zersetzten wir durch siedendes Wasser. Dabei erhielten wir einen Körper mit genau denselben Eigenschaften, wie unser Bromnaphthol, und wir können infolge dessen mit Sicherheit die Parastellung des Bromatoms behaupten.

Ein Jodderivat des α -Naphthylcarbonats darzustellen, ist uns bis jetzt noch nicht gelungen. Da das Brom schon viel weniger energisch wie das Chlor auf das α -Naphthylcarbonat einwirkt, so hat diese Thatsache nichts Befremdendes an sich.

Das α -Naphthylphosphat $(C_{10}H_7O)_3PO$ wurde dargestellt von Schaeffer³⁾, der es durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α -Naphthol erhielt, sowie von Heim⁴⁾, der es mittels Phosphoroxchlorid und α -Naphthol darstellte. Nach ihren Angaben schmilzt es nach dem Krystallisiren aus Alkohol bei 144.5–145°, während unser Product, das aus Aceton umkrystallisirt ist, bei 149–150° schmilzt. Dieser Aether verhält sich gegen Substitutionsmittel analog dem α -Naphthylcarbonat. Bei der Sulfonirung entsteht Sulfo- α -naphthylphosphat, das viel beständiger ist als das analoge Sulfo- α -naphthylcarbonat. So wird ersteres erst beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge vollständig verseift, während dies beim Carbonat schon durch Erhitzen mit Wasser bethätigt werden kann.

Erhitzt man die wässrige Lösung des Natriumsalzes des Sulfo-naphthylphosphates, so tritt unvollkommene Verseifung ein, unter

¹⁾ Siehe F. Reverdin und H. Fulda, Tabellarische Uebersicht der Naphthalinderivate. II. Theil, S. 29.

²⁾ Diese Berichte 4, 850: 11, 1904.

³⁾ Ann. d. Chem. 152, 289.

⁴⁾ Diese Berichte 16, 1770.

höchst wahrscheinlicher Bildung von 1 Mol. Naphtolsulfosäure (OH , HSO_3 1 : 4) und (1 Mol.) Sulfonaphtylphosphinat ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{HSO}_3\text{O}$)₂ POOH . Die Menge salpetriger Säure nämlich, welche die erhitzte Lösung des Natriumsalzes des Sulfo- α -naphtylphosphats absorbiert, entspricht der Menge, die ein Molekül Naphtolsulfosäure notwendig hat, um sich in ihr Nitrosoderivat zu verwandeln.

Erhitzt man dagegen das Sulfonaphtylphosphat mit alkoholischer Kalilauge zum Sieden, so erhält man Naphtolsulfosäure (1 : 4), die als solche durch ihre Reactionen charakterisirt wurde.

Wenn man zu einem Gemenge von Eisessig und Salpetersäure (1.5 spec. Gew.) α -Naphtylphosphat giebt und hierauf kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man ein Nitroderivat, das wir nicht isoliren konnten; das aber bei seiner Verseifung mit alkoholischer Kalilauge Nitronaphtol, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OHNO}_2$ (1 : 4), gab.

Durch Erhitzen von α -Naphtylphosphat mit Brom in essigsaurer Lösung und nachheriger Verseifung des erhaltenen Productes haben wir die Anwesenheit von Bromnaphtol (1 : 4) constatiren können. Jedoch geht die Reaction nicht glatt, sondern es bilden sich viel harzige Producte nebenbei.

Es schien nun interessant, das β -Naphtylcarbonat denselben Reactionen zu unterwerfen um vielleicht Producte zu erhalten, die verschieden sind von denen, die man durch directe Einwirkung der verschiedenen Substituenten auf das β -Naphtol erhält. Hauptsächlich richteten wir unser Augenmerk auf die Sulfoderivate. Obige Voraussetzung bestätigt sich aber nicht.

Das β -Naphtylcarbonat, $\beta(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})_2\text{CO}$, ist bereits von Schering¹⁾ dargestellt worden nach derselben Methode wie das α -Derivat²⁾. Rein erhält man es durch Waschen des rohen Productes mit Alkali, hierauf folgendes Digeriren mit Aether und Krystallisation aus Essigäther. Man erhält so weisse Nadeln vom Schmp. 176—177° die wenig löslich in Alkohol sind, aber sich leicht in Benzol auflösen. Bei der Sulfonirung des β -Naphtylcarbonats erhielten wir ein Product, das bei der Kuppelung mit Diazobenzolchlorid einen Farbstoff lieferte, der identisch zu sein schien mit dem, welchen man erhält, wenn man das freie β -Naphtol derselben Reaction unterwirft. Es bilden sich demnach Naphtolsulfosäuren (OH , SO_3H 2 : 6, 2 : 7, 2 : 8).

Giebt man Brom zu einer essigsaurer Lösung von β -Naphtylcarbonat und erhitzt auf dem Wasserbade, so resultirt ein Product, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Nach unserer

¹⁾ D. R.-P. A. C. 4197 vom 12. Juli 1892.

²⁾ Diese Berichte 27, 3458.

Untersuchung scheint es ein Gemenge von unangegriffenem β -Naphthylcarbonat, regenerirtem β -Naphthol, sowie von geringen Mengen β -Bromnaphthylcarbonat Schmp. 188–189° zu sein. Die Darstellungsweise letzteren Körpers werden wir weiter unten angeben.

Löst man β -Naphthylcarbonat in Chloroform auf und giebt einen kleinen Ueberschuss der zur Bildung des Bromnaphthylcarbonates nothwendigen Menge Broms hinzu und setzt die Lösung nun den Sonnenstrahlen während einiger Tage aus, so erhält man wieder ein unkrystallisirbares Product. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entstand ein Gemenge von Bromnaphthol (OH, Br 2 : 1), das bei 84–85° schmolz, und Dibromnaphthol (OH, Br, Br 2 : 1 : 6), Schmelzpunkt 106°. Beide Verbindungen sind schon bekannt; man trennt sie durch Destillation mit Wasserdampf. Bromnaphthol ist flüchtig, Dibromnaphthol dagegen nicht.

Bei Anwendung der doppelten Brommenge und unter Einhaltung der oben angegebenen Bedingungen erhielten wir bei der Verseifung neben Dibromnaphthol (2 : 1 : 6) ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Bromderivat, das bei 138–142° schmilzt und dessen Constitution wir noch nicht bestimmt haben. Es könnte vielleicht ein Gemenge von Dibromnaphthol und Tribromnaphthol, Schmelzpunkt 155°, sein¹⁾.

Brom- β -naphthylcarbonat, β (C₁₀H₆ BrO)₂CO.

Wir haben diesen Körper dargestellt durch Einwirkung von Phosgen auf eine alkalische Lösung von β -Bromnaphthol, C₁₀H₆OHBr (2 : 1). Dieses kann dargestellt werden nach der Methode von Smith²⁾ durch Einwirkung von Brom auf eine essigsäure Lösung von β -Naphthol. Nach unseren Versuchen bildet sich β -Bromnaphthol auch durch Bromirung in alkalischer Lösung, d. h. man giebt nach und nach die berechnete Brommenge zur abgekühlten Lösung des Naphthols in verdünnter Natronlauge.

Um Brom- β -naphthylcarbonat rein zu erhalten, wäscht man das rohe Product zuerst mit verdünntem Alkali und hierauf mit reinem Wasser. Nach dem Trocknen wird es nun in der Kälte mit Aether behandelt und schliesslich aus Essigäther umkrystallisirt. Man erhält so weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 188 – 189°. Die Brombestimmung ergab folgende Resultate:

Analyse: Ber. für (C₁₀H₆BrO)₂CO.

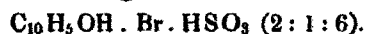
Procente: Br 33.90.

Gef. " " 33.23, 33.90.

¹⁾ Smith, Journ. Chem. Soc. 1879, 789. — Armstrong und Rositer, diese Berichte 24, 705, 719, 720.

²⁾ Diese Berichte 12, 680.

Durch Sulfonirung des Brom- β -naphthylcarbonates erhält man eine Sulfosäure, welche sich bei der Umwandlung in Azofarbstoffe analog verhält wie die Sulfosäure, die bei der Sulfonirung des freien β -Bromnaphthols sich bildet. Nach der Untersuchung von Armstrong und Graham¹⁾ hat die Säure folgende Constitution:



Jod- β -naphthylcarbonat, $\beta(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{JO})_2\text{CO}$.

Analog wie beim α -Naphthylcarbonat bildet sich auch hier nicht durch directe Jodirung das gesuchte Product. Bis jetzt kennt man noch kein α -Jodnaphthol und die wenigen Versuche, die wir machten, um das Jodnaphthol, $\text{OH}, \text{J} (1 : 4)$, sowie das α -Jodnaphthylcarbonat darzustellen, lieferten nicht das gewünschte Resultat. Man kennt dagegen das β -Jodnaphthol, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OHJ} (2 : 1)$, das von Meldola²⁾ dargestellt wurde durch Einwirkung von Jod auf eine essigsaurer Lösung von β -Naphthol in Gegenwart von Blei- und Natriumacetat.

Mit Hilfe dieses Derivates haben wir nach der oben angegebenen Methode das Jod- β -naphthylcarbonat dargestellt.

Diesen Aether kann man aus Ligroin umkrystallisiren, worin er wenig löslich ist, oder noch besser aus Essigaether. Man erhält so hübsche weisse Nadeln, die unter dem Einfluss des Lichtes sich gelb färben. Ihr Schmelzpunkt ist genau derselbe wie der des Bromderivates, nämlich 188 — 189°.

Trotz des constanten Schmelzpunktes und wiederholter Umkrystallisation ergab die Analyse dennoch Resultate, welche vermuthen lassen, dass das Product noch kleine Mengen von β -Naphthylcarbonat enthält.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{JO})_2\text{CO}$.

Procente: J 44.8.

Gef. » » 43.13, 42.92.

Das β -Naphthylphosphat, $\beta(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})_2\text{PO}$, ist schon von Schaeffer und von Heim nach denselben Methoden wie das α -Derivat dargestellt worden. Weder bei der Sulfonirung noch bei der Nitrirung dieses Körpers haben wir greifbare Resultate bekommen. Die Säure, die man nämlich bei der Sulfonirung erhält, scheint nach der Verseifung genau dieselben Eigenschaften zu besitzen, wie die durch directe Sulfonirung des β -Naphthols entstandene Säure, jedoch sind wir noch nicht vollständig im Klaren über diesen Punkt. Durch Bromirung des β -Naphthylphosphates haben wir ein Product erhalten,

¹⁾ Diese Berichte 14, 1286 und 24, Ref. 705.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 47, 497.

das nach der Verseifung ein Bromnaphthol giebt, der genau die chemischen Eigenschaften des Bromnaphthols OH, Br (2:1) hat.

Aus vorliegenden Versuchen kann man nun den Schluss ziehen, dass im Allgemeinen die Gruppe $\begin{matrix} \alpha. O \\ \alpha. O \end{matrix} > C : O$, die im α -Naphthylcarbonat enthalten ist, Substituenten wie HSO_3 , NO_2 , Cl und Br gegen die Stellung 4 hinrichtet und die Stellung 2 des Naphthalin-

kernes schützt. Die Gruppe $\begin{matrix} (\alpha). O \\ (\alpha). O \\ (\alpha). O \end{matrix} P : O$ übt denselben Einfluss bei der »Sulfo«-Gruppe aus und höchst wahrscheinlich auch bei den anderen Gruppen.

Bei dem β -Naphthylcarbonat scheint die $\begin{matrix} (\beta) O \\ (\beta) O \end{matrix} > C : O$ -Gruppe im Gegentheil keine verschiedene Orientirung für die Sulfo-Gruppe und für das Brom im Vergleiche zur »Hydroxyl«-Gruppe zu verursachen. Wie bekannt ist, liefert das β -Naphthol bei der Sulfonirung ein Gemenge folgender Sulfosäuren: $C_{10}H_6OH$, HSO_3 2:6, 2:7 und 2:8; bei der Bromirung in der Kälte Monobromnaphthol, $C_{10}H_6OHBr$ 2:1 und Dibromnaphthol, $C_{10}H_5OHBrBr$ (2:1:6)¹⁾, das wir gleichfalls aus dem Verseifungsproducte der Bromderivate des β -Naphthylcarbonates isolirt haben.

Die Versuche, die wir mit dem β -Naphthylphosphat angestellt haben, sind noch zu unvollständig. Auf alle Fälle ist es aber höchst wahrscheinlich, dass sich das Phosphat analog wie das Carbonat verhält.

Bei einem Theil dieser Versuche unterstützte mich mein Assistent, Hr. Dr. de Voss, aufs Vortrefflichste, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.

Genf. 9 rue de Stand. November 1895.

¹⁾ Siehe F. Reverdin und H. Fulda, Tabellarische Uebersicht der Naphthalinderivate. Georg & Cie., Basel.

589. Wilhelm Vaubel: Berichtigung.

(Eingegangen am 22. November.)

In No. 15 S. 2359 dieser Berichte erwähnt Hr. C. Blacher die gelegentlich von ihm gemachte Beobachtung, dass sich Acetanilid und Acetparatoluid auch sehr leicht und quantitativ bromiren lassen, wenn sie sich in wässriger Lösung befinden. Ich erlaube mir darauf hinzuweisen, dass ich diese Eigenschaft der betreffenden Acetverbindungen schon früher beschrieb¹⁾, wobei ich jedoch, was aber hier kaum von Bedeutung sein dürfte, nascirendes Brom verwendete.

Berichtigung:

Jahrg. 28, Heft 17, S. 2878, Z. 5 von unten lies: »Hr. stud. W. R. Innes«
statt: »Hr. stud. W. R. Jones«.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 48, 321 und 322.

ADDRESS: 1000 ...

1

E

2

3

...

Sitzung vom 9. December 1895.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Lourié, G., Fabrikbesitzer, Pinsk;
Campenhausen, Freiherr G. von, Heidelberg;
Framm, Dr. Friedrich, Rostock;
Baumann, }
Klingenstein, Dr. phil., } Breslau;
Hofmann, Wilhelm, }
Schimpff, Wilhelm, } Jena;
Giesse, Max,
Wenge, Walter, Leipzig;
Buss, August,
Steinkopf, Otto, }
Kunkel, Franz, } Rostock;
Schall, Adolf,
Passon, Franz,
Strebel, Otto, }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Mutermilch, W., Berlin NW., Chausseestr. 2^D II (durch
C. Liebermann und H. Finkenbeiner);
Stern, Alfred, Hauwergstr. 14, } Erlangen (durch
Marwyk-Kovy, Joh. von, } O. Fischer u. M. Busch);
Hauptstr. 20,
Allen, Charles K.,
Allemann, Gellert, }
Henderson, William E., } Baltimore, Johns Hopkins
Mackay, Ebenezer, } University (durch J. Remsen
Magruder, E. W., } und F. Tiemann);
Smith, William A.,
Stoddard, William B.,
Knight, Dr. Nicholas, Virginia, U. S. A., Randolph Macon
College (durch J. Remsen und F. Tiemann);

- Lutter, Eduard, Chausseestr. 2 D IV }
 Hirsch, Carl Freih. von, Jägerstr. 13 III } Berlin
 Giebe, Georg, Schönebergerstr. 2 II }
 (durch S. Gabriel und Rob. Stelzner);
 Nötzel, Dr. phil. Carl, Moskau (durch W. Nötzel und
 R. Schneider);
 Kramers, J., Gymnasium zu Katryk } Leiden (durch J. M.
 Rütten, G. M., Haarlemmerstraat 123 } van Bemmelen
 Bruyn, B. R. de, Hoogewoerd 40a } und
 Scherpenzeel, L. van, Bredestraat 147 } E. A. Klobbie);
 Schütze, Max, Technischer Chemiker, Weimarstr. 10, Char-
 lottenburg (durch C. Wurster und E. Fischer);
 Irancesceni, Dr. Luigi } Roma Istituto chimico della
 Helfig, Dr. Demetrio } Universita
 (durch S. Cannizzaro und L. Balbiano);
 Arny, Henry V., Bürgerstr. 17 }
 Hall, William T., Bühlstr. 10 } Göttingen
 Kirchhof, Bruno, Reinhäuser Chaussee 20 } (durch
 Lazell, Ellie Wanen, Schildweg 24 } O. Wallach
 Meyer, Frederik L., Mauerstr. 3 } und
 Ruete, Otto M., Lötzeinstr. 7 } W. Kerp);
 Strohhardt, Paul, Untere Masch 14 }
 Timmermann, Dr. Harald, Gaussstr. 2 }
 Werner, David T., Hainholzweg 36 }
 Schneider, Dr. W., Assistent am physikalischen Institut
 Giessen (durch Th. Zincke und F. Tiemann);
 Garzarolli, Prof. Karl v., Sockelstr. 1793, Prag II (durch
 H. Huppert und E. Fischer);
 Scherk, Ernst, Apotheker, Oldenburg (durch C. Harries
 und W. Traube).

Der Vorsitzende begrüsst das auswärtige Mitglied Hrn. C. Wurster
 aus London.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

765. Krafft, F. Kurzes Lehrbuch der Chemie. Anorganische Chemie.
 2. Aufl. Leipzig und Wien 1896.
 703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lfg. 55.
 Leipzig 1895.

Der Vorsitzende:
 E. Fischer.

Der Schriftführer:
 F. Tiemann.

Mittheilungen.

590. C. Loring Jackson und M. H. Ittner:
Ueber Parabromdimetanitrotoluol und einige seiner Derivate.

(Eingegangen am 18. November.)

Im Verfolg des Studiums der Wirkung, welche Nitrogruppen auf die Leichtigkeit der Elimination des Broms aus dem Benzolring ausüben, wurde es für uns nothwendig, eine Substanz zu untersuchen, in welcher das Brom sich in Orthostellung zu zwei Nitrogruppen befindet (Br: NO₂: NO₂ = 1:2:6).

Man kennt bis jetzt kein Benzol- oder Toluolderivat, welches diese Bedingung erfüllt, und da das *p*-Bromdinitrotoluol sich leicht darstellen lassen, so haben wir unser Augenmerk zuerst auf diese Substanz gerichtet. Wir veröffentlichen diese Notiz über die bisher erhaltenen Resultate, um uns in den Stand zu setzen, unsere Arbeit ohne Unterbrechung fortzusetzen.

Der Körper wurde nach der Griess'schen Reaction aus dem Dimetanitroparatoluidin von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ gewonnen. Wir fanden, dass er bei 118° schmilzt und in schwach gelben Prismen krystallisirt.

Analyse: Ber. für C₆H₂(CH₃)Br(NO₂)₂.

Procente: Br 30.66.

Gef. » » 30.76.

Das Brom wird in dieser Verbindung bei der Behandlung mit Anilin leicht ersetzt, es wird sogar in der Kälte ein Anilidodinitrotoluol gebildet, welches bei 169° schmilzt und in orangegelben Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für C₆H₂(CH₃)(NHC₆H₅)(NO₂)₂.

Procente: N 15.38.

Gef. » » 15.16.

Bei dem Versuch, Natriummalonsäureester auf dieses Bromdinitrotoluol einwirken zu lassen, konnte keine zufriedenstellende Reaction erzielt werden, die Hauptmenge der ursprünglichen Substanz konnte unverändert wiedergewonnen werden, das einzige Reactionsproduct war eine geringe Menge einer zähen Substanz, welche nicht in einen zur Analyse geeigneten Zustand übergeführt werden konnte. Auch ist es uns nicht gelungen, durch Abänderung der Versuchsbedingungen ein besseres Resultat zu erzielen.

Wir haben auch dieses Parabromdimetanitrotoluol durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in die entsprechende Brom-

¹⁾ Ann. d. Chem. 158, 341.

dinitrobenzoesäure übergeführt und constatirten dabei eine grosse Widerstandsfähigkeit des Körpers gegen oxydirende Agentien. Die erhaltene Parabromdinitrobenzoesäure schmilzt bei 181° und krystallisirt in farblosen rhombischen Tafeln.

Analyse: Ber. für $C_6H_3Br(NO_2)_2COOH$.

Procente: Br 27.50.

Gef. » » 27.54.

In dieser Verbindung wird das Brom viel leichter ersetzt als in dem entsprechenden Toluolderivat. Beim Erwärmen mit wässrigem Ammoniak verwandelt sie sich sofort in Paramidodimetanitrobenzoesäure (Chrysanissäure). Anilin lieferte eine Paranilidodimetanitrobenzoesäure vom Schmp. 236°, welche in orangegelben Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_6H_2(NH C_6H_5)(NO_2)_2COOH$.

Procente: N 13.87.

Gef. » » 13.67.

Natriummalonsäureester ergab ohne Schwierigkeit einen Dinitrocarboxyphenylmalonsäureester vom Schmp. 176°.

Analyse: Ber. für $C_6H_2(NO_2)_2CH(COOC_2H_5)_2COOH$.

Procente: C 45.40, H 3.78, N 7.57.

Gef. » » 45.23, » 4.67, » 7.88.

Die Versuche mit dem substituirtten Toluol zeigen, dass die zwei Nitrogruppen in Orthostellung zum Bromatom eine verhältnissmässig geringe lockrende Wirkung auf letzteres ausüben. Ob das nun von dem Einfluss der Methylgruppe herrührt, welche, wie Lobry de Bruyn¹⁾ beobachtet hat, in gewissen Fällen dem lockrenden Effect der Nitrogruppen entgegenwirkt, oder ob die zwei Nitrogruppen in der Orthostellung zu einem Bromatom wirklich nur eine geringe Wirkung auf dasselbe ausüben, muss durch spätere Versuche festgestellt werden. Andererseits hat das Vorhandensein von drei stark negativen Radicalen in den Orthostellungen und in der Parastellung zum Brom in der Bromdinitrobenzoesäure eine energische Wirkung, wie man das auch erwarten konnte, und diese Beobachtung fügt der ziemlich geringen Anzahl von beobachteten Fällen, in denen eine Carboxylgruppe denselben Einfluss ausübt wie eine Nitrogruppe, einen neuen Fall hinzu.

Einige Versuche zur Erforschung der Einwirkung des Natriumäthylats auf diese Substanzen führten zu überraschenden Resultaten. Beim Zusatz einer starken Lösung von Natriumäthylat zum Parabromdimetanitrotoluol bildete sich eine grünlichschwarze Masse und diese gab beim Hinzufügen von absolutem Alkohol eine dunkle Lösung von intensiver, lebhaft blauer Farbe, ähnlich der des Anilinblaus.

¹⁾ Rec. trav. chim. 14, 93.

welche in wenigen Secunden vollkommen verblasste und eine Lösung des unveränderten Bromdinitrotoluols zurückliess. Das entsprechende Anilidodinitrotoluol gab eine dunkelgrüne Lösung, welche gleichfalls rasch verblasste. Die Bromdinitrobenzoesäure bildete eine hochpurpurfarbene Lösung von grosser Intensität, ihr Aethylester eine rosa Lösung, nicht unähnlich derjenigen des Eosins; die Anilidodinitrobenzoesäure gab ein bläuliches Purpurroth (Stiefmütterchenfarbe). Alle diese Färbungen waren beständiger als diejenigen aus den substituirten Toluolen, denn sie hielten sich ungefähr eine halbe Stunde. Wasser zerstörte die Farbe unter Bildung einer (oft neutral reagirenden) Lösung des Natriumsalzes der Säure. Verdünnte Schwefelsäure setzte aus den gefärbten alkoholischen Lösungen die entsprechende Säure in Freiheit. Bromnatrium wurde, wenn der gefärbte Körper erst kürzlich gebildet war, in diesen Lösungen nicht gefunden; bei langem Stehen wurde jedoch die gebromte Säure in Paroxydinitrobenzoesäure umgewandelt.

Diese gefärbten Substanzen sind offenbar nahe verwandt mit denjenigen, welche von Victor Meyer¹⁾ bei der Behandlung von symmetrischer Dinitrobenzoesäure mit Natriumhydrat beobachtet und dann unter seiner Leitung von Shukoff²⁾ studirt wurden, und sie stehen auch in Beziehung mit den Färbungen, welche Lobry de Bruyn³⁾ bei der Einwirkung eines Alkalis auf symmetrisches Trinitrobenzol erhielt. Um nicht in die Arbeitsgebiete der genannten Chemiker einzudringen, haben wir das Studium dieser interessanten Erscheinungen aufgegeben und veröffentlichen unsere Beobachtungen lediglich in der Hoffnung, es werde für die genannten Forscher von Nutzen sein, von der Existenz dieser gefärbten Verbindungen Kenntniss zu erhalten, von denen einige genügend beständig sind, um erträgliche Resultate bei der Analyse zu geben.

Bevor wir diesen Gegenstand verlassen, wollen wir noch bemerken, dass die Erklärung, welche Victor Meyer für die aus der symmetrischen Dinitrobenzoesäure entstehenden gefärbten Verbindungen giebt, obgleich sie für den genannten Fall allein grosse Wahrscheinlichkeit besitzt, auf unsere Verbindungen nicht angewandt werden kann. Der genannte Forscher nimmt an, die gefärbte Substanz bestände aus einem Salz, welches sich durch Ersatz des am Benzolring haftenden zwischen den beiden Nitrogruppen befindlichen Wasserstoffatoms durch Natrium bilde. In unseren Verbindungen ist diese Stellung zwischen den beiden Nitrogruppen durch ein Bromatom bzw. eine Anilidogruppe besetzt, und wir haben experimentell gezeigt, dass diese Substituenten bei der Bildung der gefärbten Verbindungen nicht

¹⁾ Diese Berichte 27, 3153.

²⁾ Diese Berichte 28, 1800.

³⁾ Rec. trav. chim. 14, 89.

ihren Platz verlassen. Da wir die Färbungen sowohl aus den gebromten als auch aus den Anilidoverbindungen, aus den substituirten Toluolen sowie aus den Benzoesäuren und Benzoesäureestern erhielten, so erscheint es höchst wahrscheinlich, dass die Reactionen von den Nitrogruppen herrühren und vielleicht in der Addition von Natriumäthylat an diese Gruppen bestehen. Wir erwarten mit Interesse die Entscheidung dieser Frage durch die Versuche, welche augenblicklich in dem Laboratorium von Victor Meyer fortgesetzt werden.

Harvard University, Cambridge U. S. Amerika, 14. August 1895.

591. C. Loring Jackson und J. I. Phinney: Notiz über den Trinitrophenylmalonsäureester.

(Eingegangen am 18. November.)

Bei der Wiederaufnahme des Studiums des Trinitrophenylmalonsäureesters (Pikrylmalonsäureesters) haben wir gefunden, dass derselbe in zwei Formen auftritt; die eine derselben ist die schon beschriebene, welche in langen, ziemlich dünnen, rechtwinkligen Platten krystallisirt und bei 58°¹⁾ schmilzt, die zweite krystallisirt in hexagonalen Platten mit einem sehr stumpfen Winkel an einem Ende und einem spitzen Winkel diesem gegenüber oder in complexeren Krystallformen, welche sich von der beschriebenen ableiten, sie schmilzt bei 64°. Diese zweite Form kann aus der ersten durch Impfen einer Lösung der letzteren mit einer bei 64° schmelzenden Krystallplatte erhalten werden, doch ist es uns bisher nicht gelungen, die erste Form aus der zweiten zu erhalten oder diese erste Form vom Schmp. 58° durch die Einwirkung von Picrylchlorid auf Natriummalonsäureester, welche uns dieselbe bei unserer früheren Arbeit geliefert hatte, von Neuem zu gewinnen. Da möglicherweise einige Zeit vergehen wird, bevor wir die zur Herstellung der Modification vom Schmp. 58° nothwendigen Bedingungen auffinden können, was uns dann in den Stand setzen wird, diese Substanzen eingehender zu studiren, so haben wir es für das beste gehalten, die aufgefundenen Thatsachen schon jetzt kurz zu veröffentlichen.

Diese zwei Modificationen stehen ohne Zweifel in einem ähnlichen Verhältniss zu einander wie die verschiedenen Formen des Anilido-

¹⁾ Der Schmelzpunkt war in der früheren Abhandlung zu 59° angegeben worden; wir fanden nun in diesem Jahre, dass der Nullpunkt des von uns benutzten Thermometers sich verschoben hatte und dass der richtige Schmelzpunkt bei 58° liegt.

trinitrotartronsäureesters, welche vor einigen Jahren von W. B. Bentley und dem Einen von uns ¹⁾ erhalten wurden, doch halten wir es nicht für wahrscheinlich, dass sie in Parallelismus stehen zu den isomeren Formen des Formylphenyllessigesters, welche von Wilhelm Wislicenus ²⁾ entdeckt worden sind, und zu den isomeren Oxymethylenverbindungen und 1-3-Triketonen von Claisen ³⁾.

Wir haben ferner die folgenden Derivate des Trinitrophenylmalonsäureesters dargestellt und studirt:

Salpetersäure verwandelt denselben in einen Salpetrigsäureester vom Schmp. 109°, welcher in langen, flachen, weissen Prismen krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_2(NO_2)_3C(NO_2)(COOC_2H_5)_2$.

Procente: N 13.46.

Gef. » » 13.46.

Bei längerem Erhitzen mit Salpetersäure entsteht der entsprechende Tartronsäureester, welcher bei 117° schmilzt und in scheibenförmig angeordneten Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_2(NO_2)_3COH(COOC_2H_5)_2$.

Procente: N 10.85.

Gef. » » 10.87.

Bei der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure wurde Trinitrophenyllessigsäure vom Schmp. 161° erhalten; sie krystallisirt in kurzen Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_8H_2(NO_2)_3CH_2COOH$.

Procente: N 15.50.

Gef. » » 15.59.

Wenn man diese Säure aus Alkohol oder Wasser umkrystallisirt, so verwandelt sie sich unter Verlust von Kohlendioxyd in das symmetrische Trinitrotoluol.

Die Einzelheiten dieser Arbeit werden später an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Harvard University, Cambridge U. S. Amerika, 14. August 1895.

¹⁾ Proc. Am. Acad. 26, 82.

²⁾ Diese Berichte 20, 2933; 28, 767.

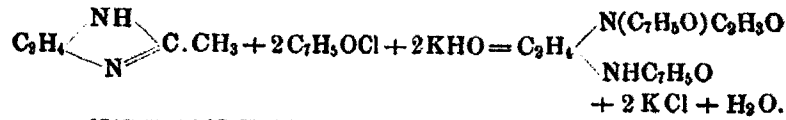
³⁾ Diese Berichte 25, 1785; 27, 114; Ann. d. Chem. 277, 184.

592. A. Ladenburg: Ueber Lysidin.

(Eingegangen am 25. November.)

1. Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Lysidin und den Nachweis des Lysidins in verdünnten Lösungen.

Das von mir im vergangenen Jahre beschriebene Lysidin¹⁾ geht bei der Behandlung mit Benzoylchlorid in verdünnter alkalischer Lösung zunächst in Acetdibenzoyläthylendiamin und dann in Dibenzoyläthylendiamin über nach den Gleichungen:



Zur Darstellung des Acetdibenzoyläthylendiamins schüttelt man Lysidin in verdünnter wässriger Lösung mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid unter Zusatz von Kaliumcarbonat bis der Geruch des Chlorids ganz verschwunden ist. Es scheidet sich ein Oel ab, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Nach der Filtration wird der Körper aus Alkohol, worin er sehr leicht löslich ist, umkrystallisiert. Er bildet kleine Krystalle, die bei 113 — 114° schmelzen und lieferte bei der Analyse Zahlen, die wenigstens nahe auf die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ eines Acetdibenzoyläthylendiamins stimmen.

Analyse: Ber. Procente: C 69.67, H 5.80, N 9.03.
Gef. " " 69.01, " 6.13, " 8.88.

Schüttelt man diese Verbindung einige Zeit mit Natronlauge, so geht sie in eine andere in Alkohol schwer lösliche Verbindung über, die sich durch ihren Schmelzpunkt (244°) und ihre sonstigen Eigenschaften, namentlich die Schwerlöslichkeit in Alkohol, als Dibenzoyläthylendiamin erwies²⁾.

Wenn man Lysidin direct mit Benzoylchlorid und Natronlauge schüttelt, so erhält man meist den letzteren Körper oder ein Gemenge desselben mit dem zuerst beschriebenen. Zum Nachweis des Lysidins ist es im Allgemeinen angezeigt, längere Zeit mit einem grösseren Ueberschuss von Natronlauge zu schütteln, um direct Dibenzoyläthylendiamin zu erhalten. Es gelingt so, noch in Lösungen, die 0.1 pCt.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2952.

²⁾ Nach diesen Resultaten müssen die Angaben meiner Schüler Klingenstein und Baumann (diese Berichte 28, 1173 u. 1176), welche glaubten, dass die von ihnen dargestellten Glyoxalidine durch Behandlung mit Benzoylchlorid in Benzoylverbindungen übergehen, berichtigt werden.

der Base enthalten, durch die Abscheidung der schwer löslichen Benzoylverbindung das Lysidin zu erkennen. Natürlich ist der Beweis nur dann erbracht, wenn man überzeugt sein darf, dass kein Aethylen-diamin in der Lösung vorhanden ist.

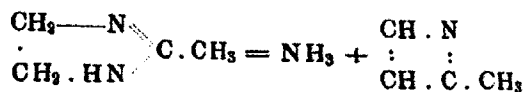
Ist dies nicht der Fall, so kann man wenigstens versuchen, durch Anwendung von Benzoylchlorid und kohlensaurem Kali die leicht lösliche und niedrig schmelzende Acetbenzoylverbindung zu isoliren.

Zum Nachweis von Lysidin im Harn dampft man diesen auf ein kleines Volumen ein, versetzt mit starker Natronlauge und schüttelt mehrfach mit Chloroform aus. Nach dem Trocknen des Chloroform-auszugs durch Kaliumcarbonat, destillirt man das Lösungsmittel ab, wo eventuell vorhandenes Lysidin meist krystallisirt zurückbleibt und durch das Dibenzoyläthyldiamin leicht charakterisirt werden kann. Bei Anwendung von 0.5 g Lysidin auf 100 ccm Harn blieb ein 0.3 g betragender krystallinischer Rückstand, so dass der Nachweis wohl noch in 0.1 procentiger Lösung gelingen wird.

2. Zersetzung von salzsaurem Lysidin durch Wärme.

Die Veranlassung zu diesen Versuchen war die Beobachtung, dass Lysidin beim Stehen in schlecht verschlossenen Gläsern oder nach mehrmaligem Oeffnen der Gläser, einen deutlichen und bisweilen sehr heftigen Geruch nach Ammoniak annimmt. Es ist allerdings keine sehr weitgehende Zersetzung, die dabei eintritt, denn wenn man Lysidin 8—10 Tage an der Luft stehen lässt, so dass es vollständig zerfließt, so nimmt man gar keinen Ammoniakgeruch wahr, und es gelingt sehr leicht, aus dem Rückstand krystallisirtes Lysidin wieder zu gewinnen.

Immerhin hat es mich interessirt zu erfahren, ob man aus dem Lysidin grössere Mengen von Ammoniak abspalten könne und was daneben entstehe. Man darfte an eine Zersetzung etwa in folgendem Sinne denken:



und es wäre nicht unwichtig gewesen, diesen Vierring kennen zu lernen. Ich habe daher eine Reihe von Versuchen gemacht, um eine solche Zerlegung zu realisiren, leider aber bisher ohne den gewünschten Erfolg.

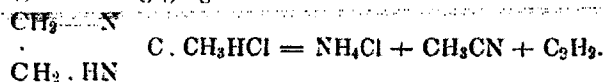
Beim Ueberhitzen mit Wasser oder Erwärmen mit Alkalien bildet sich kein Ammoniak, sondern es wird Acetäthyldiamin oder Aethyldiamin erzeugt. Alkali in der Kälte ist ganz ohne Wirkung, wie auch die Bildung des Lysidins beweist. Dagegen liefert die trockne Destillation von salzsaurem Lysidin grosse Mengen vom Chlorammonium und freies Ammoniak, daneben aber destillirt eine organische

stickstoffhaltige Flüssigkeit, von der ich zunächst glaubte, dass sie dem obigen Körper C_4H_5N entsprechen könnte und von der ich daher grössere Mengen darstellte.

Die Flüssigkeit, die von einer ganzen Anzahl Destillationen gesammelt wurde, wurde über Calciumchlorid getrocknet und dann destillirt. Der Siedepunkt war $81-83^\circ$. Die Analyse ergab die folgenden auf Acetonitril stimmenden Zahlen:

Analyse: Ber. Procente: C 58.42, H 7.70, N 33.74.
Gef. » » 58.53, » 7.31, » 34.14.

Da auch der Siedepunkt und die Dichtebestimmung (Molekulargewicht: Gef. 41.57, ber. 41) die für Acetonitril bekannten Werthe ergaben, so ist kein Zweifel, dass hier wirklich dieser Körper vorlag. Man sollte daher annehmen, dass die Zersetzung nach der folgenden Gleichung vor sich gegangen sei:



Dann aber musste Acetylen oder ein Polymeres desselben entstanden sein, die aber bisher in keiner Weise zu constatiren waren. Freilich bleibt im Destillationsrückstand neben Chlorammonium ein in Alkohol leicht lösliches schwarzes Oel, doch habe ich daraus noch nichts Charakterisirtes isoliren können.

593. Adolf Schuften: Ueber α - μ -Dimethyloxazol.

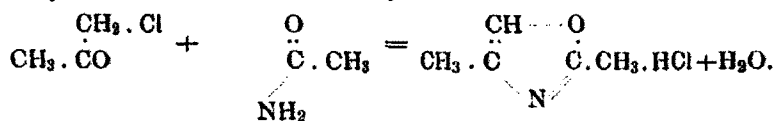
[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 25. November.)

In seiner Arbeit: »Ueber Oxazole und Derivate«¹⁾ giebt M. Lewy an, es sei ihm trotz grösster Mühe nicht gelungen, ein α - μ -Dimethyloxazol darzustellen. Der Forscher war behufs Darstellung dieses Körpers in der Weise vorgegangen, dass er 1 Th. Chloraceton mit 2 Th. Acetamid am Rückflusskühler erhitze. Hierbei trat bald Ausscheidung von Chlorammon unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein. Nach Entfernung des Salmiaks wurde dieselbe fractionirt, indessen ohne jeden Erfolg. Die erste Fraction bis 130° enthielt noch unverändertes Chloraceton; die höher siedenden Destillate — theils farblose, theils röthliche Oele — ergaben bei der Analyse stets einen bedeutend geringeren Kohlenstoffgehalt als der gesuchte Körper beansprucht. Auch ist es Lewy nicht gelungen, verwendbare Salze zu erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2192.

Die Mengenverhältnisse der beiden Agentien, welche derselbe bei seinen Arbeiten angewandt hatte, erwiesen sich von vornherein als sehr ungünstig gewählt, da im Sinne folgender Gleichung auf 1 Th. Acetamid etwa $1\frac{1}{2}$ Th. Chloraceton kommen, also von letztgenanntem Präparat mehr als von ersterem ¹⁾.



Demgemäss erhitze ich zunächst 10.0 Acetamid und 15.0 Chloraceton unter Zusatz von Wasser am Rückflusskühler. Das in Wasser unlösliche Chloraceton schien nach kurzer Zeit völlig gelöst; indessen schied sich dasselbe auf Zusatz von Salzsäure sofort wieder ab. ~~Es hatte sich wahrscheinlich ein loses, in Wasser lösliches~~ Additionsproduct gebildet, welches durch Salzsäure wieder zerfiel. Auf diesem Wege war also nichts zu erreichen. Nun schloss ich die beiden Agentien in denselben Mengenverhältnissen ohne Wasserzusatzen im Rohr ein und erhitze 8 Stunden lang auf $110-120^\circ$. Das Reactionsproduct war vollständig geschwärzt, stellte indessen einen Krystallbrei dar, der, wie sich später erwies, zum grössten Theil aus unverändertem Acetamid, zum Theil aber auch aus dem salzsauren Salz der gesuchten Base bestand. Der Inhalt der Röhre, welcher saure Reaction zeigte, wurde nun mit Wasser in einen Scheidetrichter gespült, durch öfteres Schütteln und Zusatz von Salzsäure gelöst und behufs Entfernung des überschüssigen Chloracetons wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die salzsaure Lösung, welche vollständig dunkel gefärbt blieb, wurde nun stark alkalisch gemacht und aus dem Sandbade die Base abdestillirt. Das farblose, alkalisch reagirende Destillat zeigte neben Ammoniak einen stark an Pyridin erinnernden Geruch. Auf reichlichen Zusatz von festem Kali schied dasselbe ein gelbes Oel ab, das mittels des Scheidetrichters abgehoben, über festem Kali getrocknet und schliesslich fractionirt wurde. Nach mehrmaligem Destilliren war der Ammoniakgeruch vollständig verschwunden und hatte einem reinen Pyridingeruch Platz gemacht. Auch reagirte der Körper jetzt absolut neutral. Die so erhaltene Base stellt eine klare, farblose, neutrale Flüssigkeit von bedeutender Tension dar, die constant bei 108° siedet. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Ihr Geruch ist von dem des α - μ -Dimethylthiazols kaum zu unterscheiden. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}$.

Analyse: Ber. Procente: C 61.85, H 7.22, N 14.43.

Gef. » » 61.51, » 7.34, » 14.12.

¹⁾ Lewy hat sonderbarer Weise die Mengenverhältnisse umgekehrt.

Das salzsaure Salz der Base entsteht beim Eindampfen ihrer Lösung in Salzsäure und krystallisirt in salmiakähnlichen, federartig gruppirten Nadeln.

Das Platindoppelsalz bildet sich beim Eindampfen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid. Es krystallisirt in schönen, gelbrothen, rhombischen Täfelchen, die bei 196° unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $\text{PtCl}_4 + 2(\text{C}_5\text{H}_7\text{NO} \cdot \text{HCl})$.

Analyse: Ber. Procente: C 19.89, H 2.65, Pt 32.15.
Gef. » » 19.74, » 2.79, » 32.18.

Das Golddoppelsalz entsteht beim Eindampfen der salzsauren Lösung der Base mit Goldchlorid und krystallisirt in langen gelben prismatischen Nadeln, die in Wasser und Aether ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich sind.

Das Quecksilberdoppelsalz scheidet sich in Form von langen, farblosen, prismatischen Nadeln ab, wenn man die salzsaure Lösung der Base nach Zusatz von überschüssigem Quecksilberchlorid auf dem Wasserbade zur Krystallisation eindampft. Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether gar nicht löslich. Es lässt sich daher behufs Entfernung des überschüssigen Quecksilberchlorids sehr leicht mit Aether-Alkohol auswaschen. Schon der nach kurzer Zeit auftretende deutliche Geruch nach Base zeigt indessen, dass sich das Salz allmählich zersetzt. Es eignete sich daher nicht zur Analyse. Der Schmelzpunkt liegt zwischen $82-90^{\circ}$.

Ueber Reductions- und Condensationsproducte der Base wird in Kurzem Hr. Max Oesterreich in Zürich, der die Fortsetzung dieser Arbeit übernommen, berichten.

594. Paul Schneider: Ueber einige Alkylderivate des Aethylendiamins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 25. November.)

Nachdem alle Versuche, durch directe Einwirkung von Jodmethyl auf Aethylendiamin zu niedrig methylylirten Derivaten zu gelangen, trotz der grössten Vorsichtsmaassregeln, wie starke Abkühlung, starke Verdünnung, langsame Mischung der Agentien, sich als vergeblich erwiesen hatten, wurde zunächst die Hexamethyläthylendiammoniumbase durch einige Verbindungen charakterisirt, da A. W. v. Hofmann davon nur das Jodid und Hydroxyd dargestellt und beschrieben hatte (s. Jahresberichte der Chemie 1859, 386 ff.).

Zu diesem Zwecke wurden 5 g Aethylendiamin in methylalkoholischer Lösung allmählich mit 24 g Jodmethyl (2 Mol.) durch Alkohol verdünnt, unter Kühlung versetzt, durch frisch gefälltes Silberoxyd von Jod befreit und dies Verfahren noch zwei Mal wiederholt, indem zuletzt, als die Reaction der Hauptsache nach vorüber war, etwas auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Darnach wurde der Alkohol verjagt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, durch Salzsäure angesäuert und, statt mit Silberoxyd, mit einem kleinen Ueberschusse an Chlorsilber geschüttelt, bis im Filtrate (durch Natriumnitrit und Stärkelösung) kein Jod mehr nachzuweisen war. Nach dem Eindampfen hinterblieb ein gelblicher Syrup, der auf dem Wasserbade nicht trocken wurde, im Vacuum über Schwefelsäure aber zu einer weisslichen, äusserst hygroskopischen Masse erstarrte. Von diesem Salze wurde eine Chlorbestimmung gemacht, nach welcher dasselbe das Hexamethyläthylendiammoniumchlorid darstellte.

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}N_2(CH_3)_6Cl_2$.

Procente: Cl 32.7.

Gef. » » 32.8.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser fast unlöslich, sogar in verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich, krystallisirt aber aus heisser, concentrirter Salzsäure in sehr kleinen, anscheinend rechteckigen, länglichen Blättchen, die kein Krystallwasser enthalten, sich von 260° an schwärzen und bei 286° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}N_2Cl_2, PtCl_4$.

Procente: Pt 35.19, C 17.32, H 3.97.

Gef. » » 35.06, » 17.50, » 4.2.

Beim Versetzen einer Lösung des Chlorides mit Pikrinsäurelösung erhält man das Dipikrat, welches aus heissem Wasser in kleinen spiessigen Prismen krystallisirt vom Schmp. 262° .

Stickstoffbestimmung: Ber. für $C_6H_{12}N_2 \cdot (O \cdot C_6H_3(NO_2)_3)_2$.

Procente: N 18.60.

Gef. » » 18.78.

Im Laufe der eingangs erwähnten Versuche wurde beobachtet, dass das Aethylendiamin ein bisher noch nicht erwähntes Quecksilberdoppelsalz bildet. Versetzt man nämlich eine concentrirte Lösung des salzsauren Aethylendiamins tropfenweise mit kalt gesättigter Quecksilberchloridlösung, indem man nach Zusatz jedes Tropfens ein kleines Weilchen schüttelt, so entsteht in der Flüssigkeit allmählich eine weisse, krystallinische Ausscheidung, die sich in überschüssigem Quecksilberchlorid wieder löst. Abgesaugt löst sich der Niederschlag in heissem Wasser ziemlich leicht und krystallisirt daraus in kleinen, farblosen Prismen vom Schmp. 297° .

Analyse: Ber. für $(C_2H_5N_2, 2HCl)_2, HgCl_2$.

Procente: Hg 37.2, C 8.94, H 3.24.

Gef. » » 37.4, » 9.14, » 3.30.

In dem Doppelsalze sind also auf 1 Molekül Quecksilberchlorid 2 Moleküle salzsaures Aethylendiamin enthalten.

Um zu einem niedriger methylirten Aethylendiamin, speciell der symmetrischen Dimethylverbindung zu gelangen, wurde die Methode von O. Hinsberg zur Darstellung secundärer Amine mittels der Benzolsulfonverbindung benutzt. Die Darstellung des Aethylendibenzolsulfonamids (oder nach Hinsberg, Dibenzolsulfonäthylendiamins) geschah aus Aethylendiamin und Benzolsulfochlorid nach den allgemeinen Angaben von Hinsberg (Ann. d. Chem. 265, 178) und lieferte eine mit dem von ihm selbst aus Benzolsulfamid, Kalilauge und Aethylenbromid erhaltenen Körper identische Verbindung vom Schmp. 168—169°.

Analyse: Ber. für $C_2H_5N_2(C_6H_5SO_2)_2$.

Procente: C 49.41, H 4.7.

Gef. » » 49.88, » 4.8.

Zur Darstellung des Dimethyläthylendibenzolsulfamids wurden 100 g Aethylendibenzolsulfamid in einem geringen Ueberschusse von Natronlauge gelöst und mit 90 g Jodmethyl und etwa 50 g Alkohol am Rückflusskühler erwärmt. Nach einer reichlichen Stunde wurde der Alkohol verjagt, der Rückstand mit etwas verdünnter Natronlauge erwärmt und ausgewaschen. Das Dimethyläthylendibenzolsulfamid hinterblieb als weisse, krystallinische, krümelige Masse, welche in kaltem Wasser schwer löslich, in kochendem etwa 1:10 löslich ist; es krystallisirt daraus in weissen Nadeln vom Schmp. 131°.

Dasselbe wurde nunmehr durch Erhitzen mit überschüssiger, rauchender Salzsäure gespalten, das Product alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt. Nach dem Eindampfen des mit Salzsäure angesäuerten Destillats hinterblieb des salzsaure Dimethyläthylendiamin als ein weisses, blättriges, etwas hygroskopisches Salz, das in Wasser sehr leicht, in verdünntem Alkohol nicht schwer löslich ist und aus letzterem in seideglänzenden, weissen Blättchen krystallisirt. Es schmilzt unter Schwärzung und Zersetzung bei 235 bis 236°.

Analyse: Ber. für $C_2H_5N_2(CH_3)_2, 2HCl$.

Procente: Cl 44.09, C 29.81, H 8.70.

Gef. » » 44.14, » 30.03, » 8.79.

Zur Abscheidung der freien Base aus dem Chlorhydrat liess sich concentrirte Kalilauge schlecht verwenden, da sich die Base sehr schwer von der übrigen Flüssigkeit trennte. Das salzsaure Salz

wurde daher, zerrieben, mit der doppelten theoretischen Menge an feingepulvertem Aetzkali und etwa ebenso viel zerriebenem Natronkalk aus einer Kupferretorte destillirt, das gelbliche Destillat erst bei gewöhnlicher Temperatur und dann, da es keinen constanten Siedepunkt zeigte, bei 110° durch Aetzkali getrocknet und alsdann als farblose, dünn ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem, ammoniakartigem Geruche erhalten. Sie siedet bei 119° , bildet an der Luft Nebel und zieht mit Begierde Kohlensäure und Wasser an. Mit Wasser ist sie in allen Verhältnissen unter Erwärmung mischbar.

Analyse: Ber. für $C_2H_6N_2(CH_3)_2$.

Procente: C 54.54, H 13.63, N 31.8.

Gef. » » 54.32, » 13.95, » 31.8.

Hieraus ergibt sich die Formel als die eines Dimethyläthylendiamins. Eine Dampfdichtebestimmung (nach V. Meyer) ergab aus 0.0403 g Substanz bei 20° und einem reducirten Druck von 751.4 mm 11.2 ccm Dampfvolum, welches einem Werthe von 3.04 für δ_L und von 87.8 für M (Molekulargewicht, berechnet: 88) entspricht. Das specifische Gewicht der Base beträgt, bezogen auf Wasser von 4° , 0.848, ebenfalls bei 4° gemessen; 0.828 bei gewöhnlicher Temperatur gemessen.

Das Platindoppelsalz ist in heissem Wasser nicht schwer löslich und krystallisirt daraus in schönen, langen Nadeln von orangerothener Färbung. Dieselben verwittern jedoch ausserordentlich leicht. Eine Wasserbestimmung in dem möglichst rasch lufttrocken gemachten Salze ergab 12.2 pCt. Wasser; das Doppelsalz krystallisirt also wohl mit 4 Mol. Wasser, welchem Falle 12.63 pCt. Wasser entsprechen würden. Die Analyse wurde mit dem bei 110° bis zum constanten Gewichte getrockneten Salze ausgeführt.

Analyse: Ber. für $C_2H_6N_2(CH_3)_2, 2HCl, PtCl_4$.

Procente: Pt 34.20, C 9.64, H 2.82.

Gef. » » 34.34, » 9.93, » 3.16.

Das Salz schwärzt sich beim Erhitzen von 205° ab und schmilzt unter Schäumen bei 209° .

Das Golddoppelsalz des Dimethyläthylendiamins bildet kleine Nadelchen, die sich in heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser nicht sehr schwer lösen und beim Erkalten in kleinen goldgelben Prismen auskrystallisiren. Dieselben zeigten lufttrocken einen Wassergehalt von 2.43 pCt., entsprechend 1 Mol. Krystallwasser (berechnet 2.29 pCt. H_2O für $C_2H_6N_2(CH_3)_2, 2HCl + 2AuCl_3 + H_2O$). Die Analysen wurden mit lufttrockenem Salze ausgeführt.

Analyse: Ber. Procente: Au 50.60, C 6.11, H 1.78.

Gef. » » 50.04, » 6.30, » 1.96.

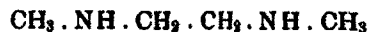
Das Pikrat (Dipikrat) fällt als gelber Niederschlag, der aus siedendem Wasser in kleinen, gelben, glänzenden Blättchen krystallisirt, vom Schmp. 215°—216°.

Analyse: Ber. für $C_9H_6N_2(CH_3)_2, [C_6H_2(NO_2)_3OH]_2$.

Procente: C 35.16, H 3.30.

Gef. » » 34.98, » 3.59.

Ogleich durch den ganzen Verlauf der Reaction bei der Darstellung des Dimethyläthylendiamins wahrscheinlich war, dass das symmetrische Dimethylderivat von der Formel



entstanden sei, so war es doch wünschenswerth, durch eine charakteristische Reaction die Base als eine disecundäre zu erkennen. Am nächsten lag dazu die Einwirkung salpetriger Säure.

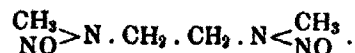
Durch Einwirkung concentrirter Lösungen von salzsaurem Dimethyläthylendiamin und Natriumnitrit bei Gegenwart freier Salzsäure scheidet sich allmählich ein grünliches Oel ab. Aus der Reactionsflüssigkeit lassen sich durch Eindunsten und Ausschütteln mit Aether noch weitere kleine Mengen gewinnen. Nach völliger Verdunstung des Aethers krystallisirt das zurückbleibende Oel in blättrigen, grünlich-gelben Krystallen, die sich nicht sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, etwas schwer in Aether lösen. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung lassen sich durch Ueberschichten mit Aether schöne, schwach gelbgrün gefärbte Krystallblätter erhalten. Dieselben zeigen einen Schmelzpunkt von 60—61° und haben folgende Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}N_2(CH_3)_2(NO)_2$.

Procente: C 32.88, H 6.85.

Gef. » » 33.04, » 6.96.

Die Constitution ist also die des Dimethyläthylendinitrosamins:



Analog der Darstellung des Dimethyläthylendiamins versuchte ich auch zu dem Diäthyläthylendiamin zu gelangen. Diese schon von A. W. v. Hofmann gelegentlich isolirte Base ist neuerdings von Hinsberg selbst nach seiner Methode mittels der Benzolsulfonverbindung dargestellt und beschrieben worden, nachdem diese Arbeit bereits abgeschlossen war (s. Ann. d. Chem. 287, 220).

Das Diäthyläthylendibenzolsulfamid wurde nach der analogen Methode durch Behandeln des Äthylendibenzolsulfamids mit Natronlauge, Jodäthyl und Alkohol mit den von Hinsberg beschriebenen Eigenschaften erhalten: Schmp. 153°, in Alkohol schwer löslich,

ebenso in Aether. Ziemlich leicht ist es in Chloroform löslich und krystallisirt daraus in kleinen, farblosen Prismen.

Nach der Spaltung mit Salzsäure wurde das salzsaure Salz der Base als ein fast weisses, blättriges Pulver erhalten, das aus verdünntem Alkohol in schönen, weissen, fast perlmutterglänzenden, sehr weichen Blättchen auskrystallisirt, die einen Schmelzpunkt von 259 bis 261° zeigten, indem sie unter Schwärzung sintern. In Wasser sind sie sehr leicht löslich, auch ein wenig hygroskopisch.

Analyse: Ber. für $C_7H_6N_2(C_2H_5)_2, 2HCl$.

Procente: Cl 37.56.

Gef. » » 37.63.

Die Base wurde wieder durch Destillation mit Kali und Natronkalk abgetrennt und in ätherischer Lösung mit festem Kali erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann in Substanz bei 120° getrocknet. Bei der Rectification ging fast die gesammte Menge bei 149—150° über (Hinsberg: 148—151°) und stimmte auch in ihren sonstigen Eigenschaften, u. a. der Bildung eines festen Hydrates, mit dem von jenem beschriebenen Körper überein.

Analyse: Ber. für $C_7H_6N_2(C_2H_5)_2$.

Procente: C 62.06, H 13.8.

Gef. » » 61.79, » 13.9.

Eine Dampfdichtebestimmung lieferte für 0.0451 g Substanz bei 740.7 mm (red.) Druck und 23° C. 9.8 ccm Dampfvol. demnach ist $\delta_r = 4$ und M (berechnet 116) = 115.52.

Das Platindoppelsalz löst sich in heissem Wasser ziemlich schwer und krystallisirt daraus beim langsamen Erkalten in orangerothen, kleinen Prismen mit einem Wassergehalt von 6.6 pCt., entsprechend 2 Mol. Krystallwasser (berechnet 6.4 pCt.). Schmp. 223 bis 224°.

Analysen des bei 110° getrockneten Salzes:

Ber. für $C_7H_6N_2(C_2H_5)_2, 2HCl + PtCl_4$.

Procente: Pt 37.07, C 13.69, H 3.4.

Gef. » » 37.13, » 13.75, » 3.5.

Das Goldsalz löst sich in heissem Wasser mässig schwer und krystallisirt in kurzen, dicken, gestreiften Prismen vom Krystallwassergehalt 2.4 pCt. (1 Mol., berechnet 2.22 pCt.). Schmp. 220°.

Analysen des trockenen Salzes ergaben:

Ber. für $C_7H_6N_2(C_2H_5)_2, 2HCl + 2AuCl_3$.

Procente: Au 49.39, C 9.05, H 2.26.

Gef. » » 49.37, » 9.37, » 2.60.

Auch das Diäthyläthylendiamin liefert ein Dinitrosamin, wenn man eine saure concentrirte Lösung des Chlorhydrats mit kleinen Mengen festen Natriumnitrits versetzt. Das sich abscheidende gelb-

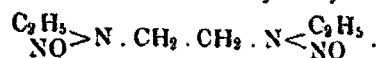
grüne Oel wurde nicht fest, zeigte eigenthümlichen, scharfen Geruch und war in Wasser wenig, leichter in Aether und Alkohol löslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Gasentwicklung und Bräunung.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_2(NO)_2$.

Procente: C 41.37, H 8.05.

Gef. » » 41.23, » 8.29.

Es hat mithin die Formel des Diäthyläthylendinitrosamins:



596. C. A. Lobry de Bruyn und W. Alberda van Ehenstein: Einwirkung von Alkalien auf Kohlehydrate.

Wechselseitige Umwandlung von Glucose, Fructose und Mannose in einander.

(Eingeg. am 30. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Beim Studium des Verhaltens von Glucose, Fructose und Invertzucker den Alkalisalzen einiger schwachen Säuren gegenüber (mit dem Zweck, zu prüfen, ob vielleicht so der Rohrzucker synthetisch aus den zwei Hexosen sich bilden würde), und ebenfalls bei Versuchen mit wässrigem Ammoniak (um zu prüfen, ob die Ammoniakderivate davon sich auch bildeten), hat der Eine von uns wahrgenommen, dass verdünnte Alkalien, selbst in sehr geringen Quantitäten und nur durch ihre Anwesenheit, das Drehungsvermögen mehrerer Kohlehydrate besonders stark ändern. Solches weist hin auf eine gewisse Umsetzung. So geben Glucose und Fructose fast inactive Syrupe, Galactose einen mit $[\alpha]_D$ von ungefähr $+30^\circ$, indem die $[\alpha]_D$ resp. sind $+53^\circ$, -91° und $+81^\circ$.

Eine grosse Zahl von vorgenommenen Versuchen¹⁾ bei verschiedenen Temperaturen hat es nun ansser Zweifel gesetzt, dass diese Erscheinung von einer reciproken Umsetzung verschiedener Zucker in einander herrührt, und zwar haben wir solches in erster Linie für Glucose, Fructose und Mannose bewiesen. Jeder dieser Zucker geht unter dem Einflusse der Hydroxylionen (Alkalien, Erdalkalien, Natriumacetat, Ammoniak u. s. w.) über in die zwei anderen. Die Mannose lässt sich quantitativ als Phenylhydrazon abscheiden; sie wurde durch ihre Umsetzung in krystallisirtes Methylmannosid identificirt. Die Bildung der Glucose wurde bewiesen durch Umwandlung

¹⁾ Bezüglich der Einzelheiten sei verwiesen auf Recueil 14, 156 und 203. S. auch 14, 103.

in Methylglucosid, in Zuckersäure und in Benzhydrazid¹⁾; aus dieser letzten Verbindung wurde die Hexose selbst krystallisiert erhalten. Die Fructose wurde durch Ausziehen mit verschiedenen Lösungsmitteln concentrirt, dann als Calciumfructosat von der noch anwesenden Glucose getrennt und als solche nachgewiesen.

Es giebt hier also eine Gleichgewichtsreaction, jedenfalls was die gebildeten Substanzen betrifft. Ein eigentliches Gleichgewicht tritt aber niemals auf, weil gleichzeitig noch eine Umsetzung in eine oder mehrere Säuren stattfindet, welche störend wirkt. Die relativen Quantitäten der drei Zucker sind in den drei Fällen auch verschieden; es bildet sich weniger Mannose aus Glucose und Fructose als umgekehrt. Dies kann davon herrühren, dass die Fructose, welche nach der hierunter folgenden Erklärungsweise ein intermediäres Product sein soll, sich leichter in Glucose und Säuren umsetzt, als in Mannose. So enthielten bei einer gleichzeitig ausgeführten Versuchsreihe, worin 25 pCt. der Hexosen schon in Säuren umgewandelt waren, die Reactionsproducte aus Glucose, Fructose und Mannose, resp. 44, 33 und 25 pCt. Glucose, 25, 36 und 27 pCt. Fructose und 6, 7 und 25 pCt. Mannose.

Der Mechanismus dieser Umsetzungen scheint uns durch eine intramolekulare Umsetzung näher erklärt werden zu müssen; diese kommt durch Hydroxylionen zu Stande und wird übrigens auch vielfach bei anderen Substanzen wiedergefunden. Die Glucose .CHOH.COH (es handelt sich nur um die Kohlenstoffatome 1 und 2) geht durch Aufnahme und Abspaltung von Wasser über in

$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{.CH.CH.OH} \end{array}$ C_1 ist dann asymmetrisch geworden; dieser Complex

(vielleicht eine oder beide Modificationen von Glucose, welche Tanret unlängst entdeckt hat²⁾) geht durch Atomverschiebung über in $\text{.CO.CH}_2\text{OH}$, das heisst in Fructose. Die zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome verschwinden gleichzeitig. Die Fructose kann durch eine umgekehrte Atomverschiebung wieder übergehen in denselben

$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{.CH.CH.OH} \end{array}$ Complex, welcher dann in 2 stereoisomer ist mit dem

aus Glucose entstandenen und wovon ebenfalls durch die Asymmetrie von 1 zwei Stereoisomere bestehen können. Dieser letzte Complex geht nun durch Aufnahme und Abspaltung von Wasser in Mannose über, welche Hexose bekanntlich nur durch das Zeichen von C 2 von der Glucose verschieden ist. (Man kann ebenso gut annehmen, dass

¹⁾ Wolff, diese Berichte 28, 160. Wir haben den Schmelzpunkt bei 186—187° gefunden; Hr. Wolff giebt 172—173° an.

²⁾ Compt. rend. Mai 1895.

die Fructose übergeht in $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COH} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ und dann in Mannose.) Diese

Umsetzungen sind also umkehrbar; doch wird das Auftreten eines wirklichen Gleichgewichts verhindert durch die Bildung von Säuren; man kann diese ebenfalls leicht durch Atomverschiebung erklären,

indem man annimmt, es gehe der Complex $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{CHOH} \end{array}$ ausser in Fructose, $\cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$, ebenfalls über in $\cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$; diese Säure muss dann wieder ein Zwischenproduct sein bei der Bildung der Saccharinsäure (jedenfalls mit Kalk).

Es ist also die Fructose das Zwischenglied. Dass dies wirklich so ist, wird durch die Thatsache, dass die Mannose, welche nur ein $[\alpha] = +14^\circ$ besitzt, mit verdünnten Alkalien erst ziemlich stark linksdrehend wird, um sich später, sobald die Quantität der Glucose zunimmt, wieder dem Nullpunkt zu nähern, fast zur Gewissheit gemacht.

Auch dünken uns die behandelten Umsetzungen als ein Beweis für das von Franchimont¹⁾ und Marchlewski²⁾ für die Glucose angenommene Schema

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{C} < \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$ (wovon zwei Isomere), das die

Isomerien bei den Pentacetaten und Methylglucosiden erklären kann. E. Fischer nimmt an, es sei der Sauerstoff zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 4 gebunden. In diesem letzten Falle hätte, falls die von uns gegebene Erklärung angenommen wird, auch Galactose aus Glucose entstehen müssen; besondere Versuche haben bewiesen, dass dies nicht der Fall ist.

Man kann sich die hier besprochenen reciproken Umsetzungen vorstellen durch die Formel $\text{Gl} \rightleftharpoons \text{Fr} \rightleftharpoons \text{M}$. Sie geben ein neues Beispiel von den katalytischen Wirkungen der Hydroxylionen und kommen also überein mit der bekannten von Will und Bredig eingehend studirten Umsetzung von Hyoscyamin in Atropin³⁾ und den reciproken Umsetzungen von mehreren Säuren der Zuckergruppe in Isomere durch Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin, besonders von E. Fischer nachgewiesen.

Die sicher festgestellte Bildung von Mannit aus Glucose und Fructose durch Natriumamalgam und die darauf gestützte, wie wir

¹⁾ Rec. trav. chim. 12, 310.

²⁾ Diese Berichte 26, 2928; 28, 1622. Tollens im Handwörterbuch, Artikel Zucker, S. 632 u. f.

³⁾ Diese Berichte 21. 2777; Will, ibid. 1717.

wissen, irrtümliche Annahme, dass Mannit der Alkohol dieser Hexosen sei, ist jetzt erklärt.

Auch ist es deutlich, dass die reciproke Umsetzung der drei Zucker in den chemischen Processen, welche im Pflanzengewebe stattfinden, eine Rolle spielen kann. Falls die Glucose das erste Assimilationsproduct ist, können Fructose und Mannose schon durch die Anwesenheit von basischen Körpern entstehen. Die Bildung des Rohrzuckers kann aus der Glucose allein vor sich gehen, und sobald die bis jetzt so oft vergeblich versuchte Synthese der Saccharose aus ihren zwei Componenten verwirklicht sein wird, muss es auch möglich sein, Cellulose und Stärke in Rohrzucker umzuwandeln.

Noch einige weitere Schlüsse sind in den ausführlicheren Abhandlungen angegeben. Die Untersuchung ist schon auf andere Zucker ausgedehnt worden und zwar mit positiven Resultaten. Hierüber wird im »Recueil« näher berichtet werden.

Nachtrag. Man kann aus dem Vorhergehenden eine einigermaßen wahrscheinliche Vorstellung gewinnen über die Erscheinung der Multirotation. Bekanntlich liegen schon viele Versuche zur Erklärung dieser Erscheinung vor. Ich erlaube mir die folgende hinzuzufügen, hierbei mich stützend auf die grosse Wahrscheinlichkeit, dass die behandelten reciproken Umsetzungen als Atomverschiebungen aufgefasst werden müssen. In diesem Falle hat die Glucose von

O

$[\alpha]_D = 53^\circ$ die Formel $\text{CH}-\text{CHOH}$ (welche der beiden möglichen bleibt dahingestellt), das feste gewöhnliche Hydrat und Anhydrid sind dann $\text{CHOH} \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$ und $\text{CHOH} \cdot \text{CHO}$; diese geben beide, wie bekannt, gleich nach dem Lösen ein $[\alpha]_D$ von 106° ; langsam durch Wasser (Spuren von Wasserstoff- und Hydroxylionen), schneller durch Säuren (Wasserstoffionen), augenblicklich durch Alkalien (Hydroxylionen¹⁾) gehen sie bei gewöhnlicher Temperatur über in die Oxydmodification; die Drehungsänderung rührt nun eben daher, dass ein nicht asymmetrisches Kohlenstoffatom in ein asymmetrisches übergeht, was an und für sich wahrscheinlicher ist als die Annahme, dass z. B. nur Wasserabspaltung oder Addition diese Änderung herbeiführt. Diese sind hier nur in sofern von Interesse, als sie das Auftreten oder das Verschwinden eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms hervorrufen können. Abgesehen von dem Umstande, dass, nach den neuen Auffassungen, die Discussion über die Frage, ob die Hydrate

¹⁾ Man sehe auch Levy, Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 301, und Trey, Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 193. Trey befürwortet ebenfalls eine Configurationsänderung.

oder nicht in Lösung vorkommen, eigentlich gegenstandlos ist, sei in diesem Falle eben speciell darauf hingewiesen. dass die als feste krystallinische Körper bekannten Glucosehydrat und -anhydrid nun eben dieselbe Anfangsdrehung ($[\alpha]_D = +106^\circ$) aufweisen ¹⁾. Weshalb die eine Oxydmodification in Wasser leicht entsteht, auch aus der anderen (der zweiten der neuen Modificationen Tanret's mit im Anfang einem $[\alpha]_D$ von $+22.5^\circ$) wissen wir ebenso wenig, als wir die Ursache kennen, weshalb zwei der drei Pentacetate durch Sparen Zinkchlorid in das dritte übergehen, eines der Methylglucoside leicht in das andere umgesetzt werden kann u. s. w.

Auf eines sei hier noch hingewiesen. Ich habe geprüft, ob während der Krystallisation einer sehr concentrirten Glucose (und Maltose-)Lösung auch Drehungsänderung auftrat. Wie a priori zu vermuthen war, ist solches nicht der Fall. Es krystallisirt also aus einer Lösung mit $[\alpha]_D = +53$ ein Körper (als Anhydrid oder Hydrat) mit in Lösung einem $[\alpha]_D = +106^\circ$, also, und dies bietet ein mehr allgemeines Interesse, es krystallisirt ein Körper aus einer Lösung, von dem wir mit Gewissheit sagen können, dass sie diesen Körper nicht als solchen enthält.

Amsterdam, November 1895.

596. C. A. Lobry de Bruyn: Ueber die Ammoniakderivate der Kohlehydrate.

(Eingegangen am 30. November, mitgetheilt von Hrn. A. Wohl.)

Die directe Bildung eines krystallisirten Ammoniakderivats aus Glucose ist zum ersten Male von Frauchimont und mir, bei der Behandlung der Pentacetate der Glucose mit alkoholischem Ammoniak, wahrgenommen; wir haben dann ebenfalls festgestellt, dass auch einige andere Zucker in methylalkoholischem Ammoniak gelöst krystallisirte Derivate liefern²⁾. Das nähere Studium dieser Körper ist dann, grösstentheils gemeinschaftlich mit Hrn. van Weent³⁾ von mir weitergeführt worden.

Aus den ausführlicheren Publicationen⁴⁾ sei Folgendes referirt.

¹⁾ Der sogen. Schmelzpunkt des Hydrats von 78° ist kein Schmelzpunkt, sondern ein Uebergangspunkt zwischen Hydrat, Lösung und Anhydrid.

²⁾ Recueil, 12, 286, 313; 13, 218.

³⁾ S. dessen Dissert. a. d. Univers. Basel: Untersuchungen über Milchsucker, Maltose und Galactose und ihre Ammoniakderivate, Haag 1894, Mouton & Co.

⁴⁾ Recueil, 14, 98 u. 134.

Die Zucker, wovon krystallisirte Ammoniakderivate haben dargestellt werden können, sind bis jetzt folgende: Glucose, Lactose, Maltose, Galactose, Xylose, Arabinose, Rhamnose (Fructose und Mannose¹⁾). Sie sind alle erhalten worden durch Lösen der Zucker in methylalkoholischem Ammoniak; in äthylalkoholischem Ammoniak lösen sich die meisten nicht oder sehr viel weniger; auch enthält diese letzte Lösung ungefähr zweimal weniger Ammoniak als die erste²⁾. Die Löslichkeit nimmt mit dem Ammoniakgehalt stark zu. Auch lösen sich die Hydrate der Zucker weit besser als die Anhydride, z. B. 10 g Glucoseanhydrid in 50 ccm, 10 g Hydrat in 10 ccm methylalkoholischem Ammoniak. Lässt man die Lösungen stehen, dann setzen sich aus fast allen, nach einigen Tagen, Wochen oder selbst Monaten, die Ammoniakderivate in mehr oder weniger gut ausgebildeten Krystallen oder Aggregaten ab. (Man benützt am besten starkwandige Pulvergläser, da die Krystalle stark am Glase haften). Das Arabinosederivat ist aber so löslich, dass es mittels Aether vorsichtig zur Krystallisation gebracht werden muss.

Ausgenommen das Lactoseammoniak, das ein wahrer Aldehydammoniak ist, sind alle andern gebildet durch Austritt eines Moleküls Wasser; ich habe sie deshalb vorläufig Osamine genannt. Das Galactosamin zeigt die Eigenthümlichkeit, dass es sich mit noch einem Mol. Ammoniak verbinden kann, indem das Rhamnosamin mit Methyl- resp. Aethylalkohol verbunden sich ausscheidet. Die Zusammensetzung der bis jetzt erhaltenen Derivate ist folgende:

Glucosamin, $C_6H_{10}O_5 \cdot NH_3$	$[\alpha]_D = +19.5^\circ$	schm. unt. Zers. bei 127° .
Lactoseammoniak,		
$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot NH_3$	» = $+39.5^\circ$.	
Maltosamin, $C_{12}H_{20}O_{11} \cdot NH_3$	» = $+118^\circ$	» » » » 165° .
Galactosamin, $C_6H_{10}O_5 \cdot NH_3$	» = $+64.3^\circ$	» » » » 141° .
Galactosaminammoniak,		
$C_6H_{10}O_5 \cdot 2NH_3$,	» = $+87.3^\circ$	» » » » $113 - 114^\circ$.
Xylosamin, $C_5H_8O_4 \cdot NH_3$	» = $+18.3^\circ$	» » » » 130° .
Arabinosamin, $C_5H_8O_4 \cdot NH_3$	» = $+83^\circ$	» » » » 124° .
Rhamnosamin,		
$(C_6H_{10}O_4 \cdot NH_3)^2 + M$	» = $+38^\circ$	» » » » 116° .
Rhamnosamin,		
$C_6H_{10}O_4 \cdot NH_3^2 + Ae$	» = $+28.0^\circ$	» » » » 80° .

Die Osamine sind in wässriger Lösung ziemlich beständig, einige Bestimmungen des Molekulargewichtes nach Raoult beweisen, dass eine schwache hydrolytische Zersetzung stattfindet, auch fangen die meisten nach einiger Zeit an, nach Ammoniak zu riechen. Doch verändert die in gut geschlossenen Flaschen aufbewahrte Lösung die

¹⁾ sind noch nicht publicirt worden.

²⁾ Recueil, 11, 127. Diese Berichte 26, 268.

Rotation nur sehr langsam, diese Veränderung rührt von der Erscheinung her, welche in der vorbergehenden Abhandlung besprochen ist. Der Luft ausgesetzt geht der Ammoniakverlust schneller. Verdünnten Säuren gegenüber sind die Osamine unbeständig, sie werden in Zucker und Ammoniak gespalten, sodass durch Kochen mit titrirter Säure der Stickstoff bestimmt werden kann. Nur das Derivat aus Fructose widersteht der Einwirkung von Säuren. Auch können aus den Osaminen keine Salze dargestellt werden; sie sind also auch in dieser Hinsicht von dem isomeren Chitosamin (sog. Glucosamin aus Chitin) und dem Acrosamin und Isoglucosamin Fischer's, welche nur als Salze bekannt sind, verschieden.

Eine freundlichst von Prof. Fischer zur Verfügung gestellte Probe von Glucoheptose hat kein krystallinisches Product gegeben; Sorbose, die Prof. Scheibler die Güte hatte zu schicken, wird noch untersucht werden.

W. Stone hat im Anfang dieses Jahres¹⁾ Versuche publicirt, woraus hervorgehen soll, dass durch Einleiten von trockenem Ammoniak in Aethylalkohol, worin Glucose suspendirt ist, ein Glucoseammoniak, also ein wahrer Aldehydammoniak, entstehen soll. Es hat aber Hr. Stone keine Elementaranalyse gemacht und nur eine Stickstoffbestimmung durch Kochen mit Kalilauge. Es wird dann aber nicht aller Stickstoff ausgetrieben, sodass ich meine Formel aufrecht erhalten muss²⁾.

Bezüglich näherer Einzelheiten sei auf die Originalabhandlungen verwiesen.

Amsterdam, Marinelaboratorium. Novbr. 1895.

¹⁾ Am. Chem. Journ. 17, 191.

²⁾ Ich vermüthe, dass die Constitution der »Osamine« durch eine Amid-



formel dargestellt werden muss und zwar $\text{CH} - \text{CHOH}$ aus $\text{CH} - \text{CHOH}$ entstanden (s. vorige Notiz); das gewöhnliche Phenylhydrazon enthält dann die Gruppe $= \text{N}_2\text{H C}_6\text{H}_5$ und wird sich erst bilden, nachdem die Glucose ein $[\alpha]_D$ von 53° angenommen hat; das Skraup'sche Hydrazon kann hiermit stereoisomer sein oder, weil es sich besonders in der Kälte bildet, von der Aldehydformel abgeleitet. Im Allgemeinen ist ein weitergeführtes, vergleichendes Stadium der frisch bereiteten und der constant drohenden Glucose-etc. Lösungen sehr erwünscht.

597. C. A. Lobry de Bruyn: Ueber das freie Hydrazin.

(Eingegangen am 30. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Das Hydrazin war bis jetzt nur als Hydrat, N_2H_6O , und in der Form von Salzen bekannt. Das erste ist bekanntlich eine constant bei 119° siedende Flüssigkeit. Sein Entdecker, Prof. Curtius, hat in den letzten Abhandlungen die Vermuthung ausgesprochen, die freie Base sei so unbeständig, dass sie in freiem Zustande nicht bestehen kann¹⁾.

Es gelingt nun auf zwei verschiedenen Wegen, die freie Base darzustellen. Erstens nach der Methode, welche ich früher beim freien Hydroxylamin befolgt; durch Zersetzung des salzsauren Salzes vermittelst Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung: $N_2H_4 \cdot HCl + NaOCH_3 = N_2H_4 + NaCl + HOCH_3$; zweitens durch Erhitzen des Hydrats mit Baryumoxyd auf 100° und Abdestillation unter vermindertem Druck²⁾.

Den bis jetzt an anderer Stelle³⁾ publicirten Mittheilungen sei Folgendes entnommen: Das freie Hydrazin ist eine bei 113.5° (761 mm) unzersetzt siedende Flüssigkeit (56° bei 71 mm); bei Abkühlung unter Null wird es fest und schmilzt bei $+1.4^\circ$; sein spec. Gew. ist ungefähr dem des Hydrats gleich, nämlich 1.003 (23°); es ist ein sehr beständiger Körper und, im Gegensatz zum Hydroxylamin und Wasserstoffperoxyd, nicht explosiv, es kann bis über 300° C. erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen, so dass muthmaasslich die kritischen Constanten sich werden bestimmen lassen.

¹⁾ Curtius und Dedichen, Journ. f. prakt. Chem. 50, 241. Curtius und Schrader, Journ. f. prakt. Chem. 50, 316.

²⁾ Nach dem Erscheinen meiner vorläufigen Mittheilung wies Prof. E. Fischer mich darauf hin, dass in seinem Laboratorium von Brüning (Ann. d. Chem. 253, 5; diese Berichte 21, 1810) aus dem Hydrat des Methylhydrazins die freie Base mit Baryumoxyd dargestellt hatte. Nun lag aber schon ein mir bekannter Versuch von Curtius vor (Journ. f. prakt. Chem. 42, 525), der einen negativen Erfolg gegeben: das mit Baryumoxyd vermischte Hydrazinhydrat gab zwar zu einer Temperaturerhöhung Veranlassung, bei der Destillation wurde aber das Hydrat zurückerhalten. Ich dachte also an die Möglichkeit, dass das freie Hydrazin selbst dem Baryumhydrat bei höherer Temperatur das Wasser wieder entziehen könnte, wie unwahrscheinlich solches auch war, deshalb habe ich den Versuch wiederholt, bei vermindertem Druck abdestillirt und so das freie Hydrazin erhalten. Es hat sich aber ebenfalls herausgestellt, dass, falls man zu 6 g Baryumoxyd 2 g N_2H_6O fügt, die Temperatur bis zu 100° steigt und beim Destilliren bei gewöhnlichem Druck $\frac{1}{2}\text{ ccm}$ übergeht, welche 90 pCt. N_2H_4 enthält (das Hydrat hat 64 pCt.). Das Baryumoxyd des Kieler Gelehrten muss also zufälligerweise ziemlich schlecht gewesen sein.

³⁾ Recueil d. Pays Bas 13, 433; 14, 88. Akad. d. Wiss. z. Amst., Sitz. v. 29. Juni 1895.

Die Halogene wirken äusserst heftig ein. Fester Schwefel giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Bildung von Schwefelwasserstoff Veranlassung; die so stark reducirenden Eigenschaften treten also diesem Element gegenüber deutlich hervor, indem es, gleich dem Jodwasserstoff, schon bei gewöhnlicher Temperatur seinen Wasserstoff an den Schwefel abgiebt. Sauerstoff oxydirt es unter Stickstoffbildung, so dass die freie Base der Luft nicht ausgesetzt werden darf. Natrium wirkt ebenfalls heftig ein. Auch löst die Base verschiedene Salze auf.

Eine ausführlichere Abhandlung, welche die Beschreibung der Darstellungsmethoden und mehrere schon bestimmte physikalische Constanten und andere Eigenschaften geben wird, wird im Recueil publicirt werden.

Amsterdam, November 1895. Marine-Laboratorium.

588. C. A. Lobry de Bruyn: Darstellung und einige Eigenschaften des Hydrazinhydrats.

(Emgegangen am 30. Novemb.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

An anderer Stelle ¹⁾ habe ich unlängst darauf hingewiesen, dass man das Hydrazinhydrat, mit Umgehung eines speciellen silbernen Apparates, bequem darstellen kann, falls man die Destillation und Fractionirung bei vermindertem Druck ausführt. Geht man mit der Temperatur auf 50° herunter, so wird das Glas nicht angegriffen. Man verfährt nun in der Art, dass man grössere Quantitäten einer aus Sulfat und Kali erhaltenen Lösung erst aus einem verzinnt-kupfernen Kessel grösstentheils abdestillirt (das Destillat nöthigenfalls noch fractionirt), dann dem Rest ein ungefähr gleiches Volum Alkohol zufügt, vom Kaliumsulfat abfiltrirt und aus dem Filtrat erst bei gewöhnlichem Druck den Alkohol abdestillirt, dann noch soviel verdünnte Hydratlösung, bis die Temperatur auf 115° gestiegen, um endlich bei einem Druck von 100—150 mm das Hydrat zu fractioniren. Man bekommt auch so eine sehr gute Ausbeute.

Das Hydrat siedet bei 26 mm Druck bei 47°. Es zersetzt sich nicht beim Kochen während 7 Stunden. An der Luft wird es ziemlich leicht unter Stickstoffbildung oxydirt. Mit Sauerstoff zersetzt es sich quantitativ ohne Volumänderung nach der Gleichung: $N_2H_6O + O_2 = N_2 + 3 H_2O$. Es löst mehrere Salze leicht auf, wie z. B. Brom-, Jod- und Cyankalium, Ammonsulfat, Baryumnitrat, Magnesiumsulfat, ebenfalls Kali, Natron und gasförmiges Ammoniak, weniger leicht Chlornatrium, Kalium- und Bleinitrat.

¹⁾ Recueil 14, 82. 85.

Schwefel reagirt auch leicht mit dem Hydrat; eben desshalb wird Kautschuk leicht von den Dämpfen und der Flüssigkeit angegriffen. Es entsteht eine braunrothe Flüssigkeit, welche Schwefelammonium und Schwefel aufgelöst enthält. Weisser Phosphor giebt nach und nach zu einer gelben, rothvioletten und schwarzen Färbung Veranlassung; ein schwacher Phosphorwasserstoffgeruch ist merkbar. Bei Verdünnung mit Wasser fällt ein schwarzes Präcipitat aus, wahrscheinlich ein fester Phosphorwasserstoff. Auch Natrium wirkt auf das Hydrat ziemlich heftig ein.

Es stimmen diese Reactionen wohl überein mit denjenigen des freien Hydrazins; sie sind theilweise schon studirt worden.

Amsterdam, November 1895. Marinelaboratorium.

599. Edv. Hjelt: Ueber den sogen. Ledumcampher.

(Eingegangen am 2. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Vor längerer Zeit¹⁾ habe ich gemeinschaftlich mit U. Collan eine Mittheilung über das Stearopten des Porschöles (aus *Ledum palustre*) gemacht. Rizza war zu gleicher Zeit mit der Untersuchung dieses Körpers beschäftigt und wir haben deswegen damals unsere Arbeit eingestellt. Seine Untersuchung wurde aber durch den Tod abgebrochen²⁾.

Die zahlreichen von Rizza ausgeführten Analysen, mit denen meine späteren Analysen übereinstimmen, führen zu der Formel $C_{15}H_{26}O$.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{26}O$.

	Procente:	C 81.44,	H 11.71.
Gef. »	(Mittelwerth) »	81.32,	» 11.57.

Zwei von mir nach der Siedemethode in Aether ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen gaben:

Ber. für $C_{15}H_{26}O$.

	M = 222.
Gef. »	= 221.5, 234.6.

Der Ledumcampher ist also isomer mit Patchoulicampher, Caryophyllenalkohol, Camphacol und anderen Sesquiterpenhydraten.

Aus Alkohol krystallisirt Ledumcampher in langen, weissen Nadeln, welche nur einen schwachen Geruch besitzen. Er schmilzt bei $104-105^{\circ}$ und siedet bei $282-283^{\circ}$. Die Löslichkeit in Alkohol wurde bei 17.5° zu 10.4 pCt. bestimmt. Die Alkohollösung des Camphers ist schwach rechtsdrehend. Aus der Bestimmung in 10procentiger Lösung berechnet sich $[\alpha]_D = 7.98$. — Nach Versuchen von Prof. E. Sundvik ist der Campher ein starkes, auf das Centralnervensystem wirkendes Gift.

¹⁾ Diese Berichte 15, 2500.

²⁾ *Melanges ph. chim. Bull. Acad. scienc. Petersb. XII, Journ. russ. phys. Ges.* 1887, 319.

Rizza beobachtete, dass Ledumcampher beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ übergeht. Nach meinen Untersuchungen findet diese Bildung eines Sesquiterpens ausserordentlich leicht statt. Die Wasserabspaltung tritt schon durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure (1:1) bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade ein. Auf der Oberfläche der Säure bildet sich sofort eine Oelschicht. Mit Wasserdampf überdestillirt, abgeschieden und getrocknet, siedet das Oel zum grössten Theile bei 255° .

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}$.

Procente: C 88.24, H 11.74.

Gef. » » 88.24, » 11.74.

Das Leden nimmt bald eine grüne Farbe an und besitzt einen starken charakteristischen Geruch.

Der Ledumcampher ist somit als ein Sesquiterpenalkohol anzusehen und verhält sich in der That dem Patchoulialkohol ganz ähnlich¹⁾. Wie bei diesem lässt sich, in Folge der leichten Wasserabspaltung, das Vorhandensein des Hydroxyls nicht glatt nachweisen.

Erwärmt man den Campher mit Benzoylchlorid, so findet Reaction statt, die Masse wird flüssig unter Entwicklung von Chlorwasserstoff, färbt sich erst blau, dann roth und dunkel. Eine Benzoylverbindung konnte nicht isolirt werden, wohl aber ein Oel, das ohne Zweifel mit Leden identisch war.

Versuche wurden auch mit Phenyleyanat gemacht. Bei höherer Temperatur fand Reaction statt, es bildete sich Diphenylharnstoff in reichlicher Menge, aber ein Urethan wurde nicht erhalten. Bei einem Versuche wurden einige Krystalle erhalten, die bei $144-145^{\circ}$ schmolzen und vielleicht das Urethan waren, sie konnten aber, der geringen Menge wegen, nicht näher untersucht werden. In Benzollösung fand zwischen Campher und Cyanat keine Reaction statt.

Um eine Chlorverbindung zu erhalten, wurden eine Menge verschiedener Versuche gemacht. Von conc. Salzsäure wird der Campher sofort verflüssigt, das entstandene chlorhaltige Oel war aber keine einheitliche Verbindung. Das beste Resultat wurde erreicht durch Einwirkung von Phosphorchlorid in kleinen Portionen auf eine Lösung des Camphers in Ligroin²⁾. Die Ligroinlösung wurde mit Wasser geschüttelt, abgehoben, getrocknet und zum freiwilligen Verdunsten gestellt, wobei ein gelblich gefärbter Rückstand erhalten wurde. Da dieser nicht krystallisirte, musste er als solcher analysirt werden.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{25}Cl$.

Procente: Cl 14.76.

Gef. » » 13.83, 14.61, 13.36.

Die Zahlen kommen den berechneten so nahe, als unter solchen Umständen zu erwarten ist, und es findet also in der That ein Aus-

¹⁾ Tuttle, Dissert. Göttingen 1893, S. 31.

²⁾ Vergl. Wallach, Ann. d. Chem. 230, 231.

tausch eines Hydroxyls gegen Chlor statt. Als das Chlorid mit Chinolin erhitzt wurde, entstand ein blaugrün gefärbtes Oel, das bei 255° siedete, also denselben Siedepunkt wie Leden besass.

Bei den Oxydationsversuchen wurden keine fassbaren Producte erhalten. Bei Anwendung verdünnter Salpetersäure entstand neben Harz nur eine geringe Menge Oxalsäure. Kaliumpermanganat wirkt nicht ein, woraus hervorgeht, dass der Campher ein tertiärer Alkohol ist.

Durch zahlreiche quantitative Versuche wurde festgestellt, dass die ätherischen Stoffe der Porschpflanze vorzugsweise in den Blättern vorkommen. Es wurden aus diesen im Mittel 1.30 pCt. Rohöl und daraus 0.30 pCt. Campher erhalten. Blättertragende junge Triebe gaben im Mittel 0.75 pCt. Rohöl und 0.28 pCt. Campher. Ein bestimmter Einfluss der Vegetationsperiode oder Jahreszeit auf die Menge der ätherischen Stoffe wurde nicht constatirt.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

600. Richard Möhlau und F. Kriebel: Ueber 1.2-Dioxy-3-naphtoessäure.

(Eingeg. am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

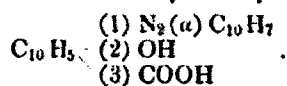
Der Zweck dieser und der folgenden Arbeit war der, neue Argumente für die Richtigkeit der Auffassung der β -Naphtholcarbonsäure vom Schmelzpunkt 216° als der 2.3-Oxynaphtoessäure zu erbringen.

Wie schon vor 2 Jahren¹⁾ angedeutet wurde, war es uns gelungen, dieselbe Amido- β -oxynaphtoessäure einerseits durch Reduction der durch Einwirkung von α -Diazonaphthalinchlorid auf die β -Naphtholcarbonsäure gebildeten Naphtalinazo- β -oxynaphtoessäure, andererseits durch Reduction der α -Nitroso- β -oxynaphtoessäure zu erhalten. Diese Amidooxynaphtoessäure verwandelt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Ammoniakaustritt in eine Dioxy-naphtoessäure, welche sich mit der durch Anlagerung von Kohlensäure an β -Naphthohydrochinon entstehenden β -Naphthohydrochinoncarbonsäure identisch erweist.

Aus dem Umstande, dass die in Rede stehende β -Naphtholcarbonsäure die Reactionen einer Orthooxysäure zeigt, folgt für jene Dioxy-säure die Constitution der 1.2-Dioxy-3-naphtoessäure, für die β -Naphtholcarbonsäure selbst diejenige der 2.3-Oxynaphtoessäure.

Wir berichten nachstehend über die experimentellen Ergebnisse.

¹⁾ Diese Berichte 26, 3065.

Naphthalin- α 1-azo-2-oxy-3-naphto \ddot{e} s \ddot{a} ure,

Zu deren Darstellung wurden 50 g salzsaures α -Naphthylamin in 1 L Wasser gelöst, mit 40.3 g Salzsäure (spec. Gew. 1.19) versetzt und bei Eiskühlung mit 20.76 g in wenig Wasser gelöstem Natriumnitrit von 92 pCt. vereinigt. Andererseits wurde eine Lösung von 52.37 g β -Oxynaphto \ddot{e} s \ddot{a} ure (Schmp. 216 $^{\circ}$) und 14.77 g Soda in 3 L Wasser bereitet. Die filtrirte Diazolösung wurde unter stetem Rühren in die zweite Lösung einlaufen gelassen. Das gebildete Natriumsalz der Azosäure schied sich in dunkelrothen Flocken sofort aus.

Zur Isolirung der sich leichter abfiltrirenden Farbsäure wurde die wässrige Suspension bei Kochhitze mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Durch Decantiren und öfteres Anwaschen mit heissem Wasser wurden die anorganischen Salze aus dem Product entfernt. Abgesaugt und auf Thontellern bei 105 $^{\circ}$ getrocknet wurde es zur Reinigung aus siedendem Eisessig unkrystallisirt. Zur Analyse wurde die Substanz bei 120 $^{\circ}$ getrocknet.

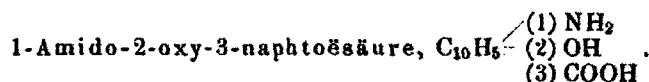
Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: N 8.2.

Gef. » » 8.4.

Die Azosäure bildet rhombische Krystalle von prismatischem Habitus und ist in dünnen Schichten tief blutroth durchsichtig, in dickeren Schichten völlig undurchsichtig. Die Oberflächenfarbe ist messinggelb mit einer schwachen Neigung ins Grünliche. Der Körper beginnt bei 182 $^{\circ}$ sich zu zersetzen und löst sich kaum in Wasser, schwer in Aether, Methyl- und Aethylalkohol, Aceton, leicht in Benzol, Toluol und Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure ist er mit blauer Farbe löslich. In verdünnten Alkalien ist das Alkalisalz fast unlöslich.

Die Azosäure färbt metallische Beizen an. Ihre Esterification wurde vergeblich versucht, dabei aber die Beobachtung gemacht, dass der β -Oxynaphto \ddot{e} säureäthylester in alkoholischer Lösung durch verdünnte alkoholische Natronlauge bereits bei + 3 $^{\circ}$ verseift wird.



Die Reduction der Azosäure geschah mittels salzsaurer Zinnsalzlösung. Auf 1 g Farbstoff kamen 6 ccm einer Lösung von 40 g Zinnsalz in 100 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.19) zur Anwendung. 10 g fein gepulverte Substanz wurden mit 60 ccm der Reductionsflüssigkeit zu einem feinen Brei angerieben und zum Sieden erhitzt, wobei all-

mählich die rothe Farbe verschwindet und bereits in der Hitze ein gelber Körper sich ausscheidet, der das salzsaure Salz der Amidosäure darstellt.

Um möglichst zu verhindern, dass das Zinndoppelsalz des salzsäuren α -Naphtylamins mit auskrystallisirt, liess man nur auf 50° erkalten, saugte rasch ab und wusch gut mit Wasser aus.

Zur Reinigung wurde das Product in Natriumcarbonat gelöst, von etwas ungelöstem α -Naphtylamin abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure die Amidosäure als hell- bis dunkelgelber Niederschlag gefällt.

In dieselbe Amidosäure geht auch die α -Nitroso- β -oxynaphtoësäure von Kostanecki's bei der Reduction über.

10 g dieser Nitrososäure wurden mit 62 ccm Reductionsflüssigkeit zu einem Brei verrieben, wobei sich bereits die rothe Farbe in Schmutziggelb verwandelt und Temperatursteigerung deutlich wahrnehmbar ist. Beim Kochen entfärbt sich die Masse vollständig; es hat sich nun das salzsaure Salz der Amidosäure gebildet, welches durch Waschen mit Wasser vom anhaftenden Zinnchlorid befreit wird. Durch Lösen in Natriumcarbonat und vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure wird die freie Amidosäure gewonnen.

Die Reinigung der Säure gelang auf folgende Weise. 21 g derselben wurden in möglichst wenig Alkohol von 96 pCt bei 60° gelöst; die filtrirte Lösung wurde darauf bei Eiskälte mit Salzsäuregas gesättigt, wobei sie zu einem dünnen Brei kleiner, farbloser Krystallnadeln erstarite. Das salzsaure Salz lässt sich nicht analysiren, da es beim Trocknen unter Gelbfärbung Salzsäure abgiebt. Zur Gewinnung der freien Amidosäure wurde es daher mit wenig Wasser angerieben, mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction vereinigt und die Amidosäure durch tropfenweise Zugabe von Eisessig gefällt. Rasch abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen wurde sie nun in Alkohol von 96 pCt. in der Hitze gelöst und schied sich beim Erkalten in glänzenden, gelben Krystallen ab, welche sich an der Luft sofort bläulich anfärben. Für die Analyse wurde die Substanz erst im Exsiccator und dann bei 105° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_9NO_3$.

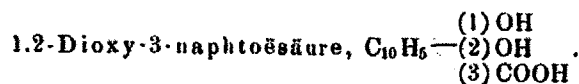
Procente: C 65.0, H 4.4, N 6.9.

Gef. » » 65.7, » 4.8, » 6.9.

Die mitgetheilten Werthe stimmen mit den von der Theorie geforderten nicht ganz befriedigend überein. Nimmt man eine partielle Anhydrisirung der Amidooxynaphtoësäure an, so würde einem Kohlenstoffgehalt von 65.7 pCt. ein Stickstoffgehalt von 6.9 pCt. gegenüberstehen, welche Zahlen den gefundenen entsprechen.

Die Amidooxynaphtoësäure bildet glänzende, gelbe, rhombische Krystalle von prismatischem Habitus. Sie zersetzt sich bei 205.5°

ohne zu schmelzen. Sie ist schwer löslich in heissem Wasser, Benzol, Toluol, Chloroform, leicht dagegen in Aceton, Aether, Methyl- und Aethylalkohol. Ihre alkoholische Lösung giebt mit wenig verdünntem Eisenchlorid eine violette Färbung, welche auf weiteren Zusatz verschwindet. Von conc. Schwefelsäure wird sie mit grüner Farbe gelöst.



Die Amidooxynaphtoësäure spaltet beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Ammoniak ab und geht in Dioxynaphtoësäure über.

Zu deren Darstellung wurden 13 g salzsaure Amidooxynaphtoësäure mit wenig Wasser angerieben und mit einem Gemisch von 600 g Wasser und 36 g conc. Schwefelsäure 6 bis 8 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Bei Zerkümmerung des Gefässes in Folge äusserst heftigen Stossens der Flüssigkeit wurde durch Einsetzen mehrerer Glascapillaren vorgebeugt.

Die ausgeschiedene gelbe, sandige Dioxysäure wurde mit Wasser ausgewaschen. Aus 13 g salzsaurem Salz resultirten 9.5 g oder 86 pCt. der Theorie.

Zur Reinigung wurden 20 g der Säure in ca. 300 g Alkohol von 96 pCt. gelöst. Die filtrirte Lösung wurde mit ca. 800 g Wasser und etwas Thierkohle versetzt, einige Zeit gekocht und filtrirt. Beim Erkalten schied sich die Säure krystallinisch ab. Nach zwei bis dreimaliger Wiederholung dieser Operation erhält man die Dioxynaphtoësäure in glänzenden, hellgelben Tafeln.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8O_4$.

Procente: C 64.7, H 3.9.

Gef. » 64.5, » 4.4.

Sie schmilzt bei 220.5° unter Kohlensäureentwicklung¹⁾, ist schwer löslich in heissem Wasser, in Benzol, Toluol, Chloroform, leicht löslich in Aceton, Aether, Methyl- und Aethylalkohol und in Eisessig.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung erst grün, dann roth. Die wässrige oder verdünnte alkoholische Lösung färbt Eisenchlorid sofort roth. In conc. Schwefelsäure ist die Säure mit gelber Farbe löslich, die alsbald sich in Grün verwandelt. Ihre alkoholische Lösung reducirt Silberlösung in der Kälte, Fehling'sche Lösung in der Wärme. Die ammoniakalische Lösung färbt sich bei Luftzutritt tiefbraun. Mit Diazverbindungen ist die Säure nicht combinirbar.

¹⁾ Unsere frühere irrthümliche Angabe ist hiernach zu berichtigen. In ihrem D. R.-P. No. 77998 geben Dr. F. von Heyden Nachfolger den Schmp. 223° für die Säure an. Eine Probe, welche wir der Freundlichkeit genannter Firma verdanken, schmolz mit unserem Präparat an demselben geachteten Thermometer bei 220.5° .

Durch diese Eigenschaften erweist sich die 1,2-Dioxy-3-naphto- säure völlig identisch mit der β -Naphtohydrochinoncarbonsäure, welche gütiger Privatmittheilung des Hrn. Prof. Schmitt gemäss durch Einwirkung von Kohlensäure auf β -Naphtohydrochinonalkali bei 130—150° entsteht.

Dioxynaphtoessäureäthylester $C_{10}H_8(OH)_2(COOC_2H_5)$ wurde durch Kochen von 1 Th. Säure, 20 Th. absolutem Alkohol und 2 Th. conc. Schwefelsäure während 7 Stunden erhalten. Die erkaltete Lösung wurde allmählich mit der fünffachen Wassermenge versetzt. Dabei schieden sich ein hellgelber Körper in seidenglänzenden Tafeln und ein Oel ab, welches bald erstarrte. Das durch Waschen mit Wasser von Schwefelsäure befreite Product wurde mit Wasser angerieben, mit Natriumbicarbonat in geringem Ueberschuss versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die ungelöst bleibende Substanz in Oeltropfen abschied. Nach rascher Abkühlung wurde filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt. Der ausgeschiedene Körper erwies sich als unveränderte Dioxynaphtoessäure. Der Filtrerrückstand wurde nun mit Wasser angerieben und bis zur alkalischen Reaction mit verdünnter Natronlauge versetzt. Beim Filtriren hinterblieb ein so minimaler Rückstand, dass von dessen Untersuchung auf eventuell gebildeten Aethylcarbonsäureester abgesehen werden musste. Der im Filtrat enthaltene Carbonsäureester schied sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in schwarzen Oeltropfen ab, welche bald erstarrten. Das von der Schwefelsäure befreite Product wurde in warmem Alkohol gelöst, mit dem doppelten Volumen heissen Wassers und etwas Thierkohle versetzt, aufgekocht und filtrirt. Die durchlaufende Flüssigkeit wurde sofort milchig-trübe. Nach einigen Stunden war sie von langen, seidenglänzenden Nadeln erfüllt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren waren dieselben analysenrein.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O_4$.

Procento: C 67.2 H 5.2.

Gef. » » 67.2 » 5.4.

Der Dioxynaphtoessäureäthylester krystallisirt aus Aether in gelben, langen, rhombischen Prismen. Er löst sich schwer in Wasser, dagegen leicht in allen organischen Lösungsmitteln, nur in Petroleumäther erst in der Siedehitze. Sein Schmelzpunkt liegt bei 84—84.5°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid erst grün, dann roth gefärbt. Conc. Schwefelsäure löst ihn mit gelber, in Grün übergehender Farbe.

Dioxynaphtoessäuremethylester $C_{10}H_8(OH)_2(COOCH_3)$. Derselbe wurde durch sechsständiges Erhitzen einer Lösung von 1 Th. Säure in 14 Th. wasserfreien Methylalkohols und $2\frac{1}{2}$ Th. conc.

Schwefelsäure gewonnen. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser wurde der Ester nebst etwas unveränderter Dioxysäure gefällt, durch Waschen mit Wasser von der Schwefelsäure befreit und in Aether aufgenommen. Die ätherische, mit Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelte Lösung hinterliess nach dem Abdaunen den Ester als erstarrendes Oel. Er wurde aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt.

Aus verdünnteren Lösungen krystallisirt er in gelben, sehr feinen, verfilzten Nadeln, aus concentrirteren Lösungen in gelben, unregelmässig umgrenzten Blättern. In beiden Formen schmilzt er bei 95—96°. Gradenwitz¹⁾, welcher diesen Ester zuerst aus dem Amidooxynaphtoessäuremethylester erhalten hat, giebt den Schmp. 99° an. In seinen Löslichkeitsverhältnissen und Reactionen gleicht der Methylester dem Aethylester.

Diacetyldioxynaphtoessäure, $C_{10}H_5(O.CO.CH_3)_2(COOH)$, wurde durch Erhitzen von 5 g Dioxynaphtoessäure mit 5 g entwässertem Natriumacetat und 50 g Essigsäureanhydrid während einer Stunde am Rückflusskühler bei Siedetemperatur erhalten. Die hellbraune Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit Eisessig verdünnt und langsam in Wasser eingetragen, worauf die Verbindung nach einiger Zeit als fast farbloser, voluminöser Niederschlag ausfällt. Das ausgewaschene Product wurde mit Wasser und Natriumbicarbonat auf dem Wasserbade gelöst, von geringen Mengen eines braunen Körpers durch Filtration getrennt und im Filtrat durch verdünnte Salzsäure wieder gefällt. Es wurde aus Essigsäure von 90 pCt. umkrystallisirt und bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}O_6$.

Procente: C 62.5, H 4.2.

Gef. » » 62.4, » 5.0.

Die Diacetyldioxynaphtoessäure krystallisirt in fast farblosen, einen Stich ins Gelbe zeigenden Nadeln. Sie schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei 206.5—207°, löst sich schwer in Aether, Benzol und Toluol, leicht in Methyl- und Aethylalkohol, Chloroform und Eisessig. Conc. Schwefelsäure löst sie mit gelber, in Grün übergehender Farbe. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung grün.



Als β -Naphtohydrochinoncarbonsäure geht die 1.2-Dioxy-3-naphtoessäure unter dem Einfluss oxydirender Agentien in β -Naphtochinoncarbonsäure über.

Als bestes Oxydationsmittel hat sich Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 erwiesen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2623.

In einer Porzellanschale wurden 10 ccm Salpetersäure innerhalb einer Stunde ganz allmählich unter stetem Röhren mit 10 g reiner Dioxynaphtoëssäure vereinigt. Nach jedem Eintragen wurde so lange gewartet, bis sich die gelbe Dioxysäure von einem Punkte ausgehend plötzlich rothbraun färbte. Dabei treten Blasen von Stickoxyd auf und die Temperatur steigt auf 20—25°. Nachdem alle Säure eingetragen war, wurde mit Röhren noch so lange fortgefahren, bis keine Blasen mehr bemerkbar waren. Die zähflüssige Masse wurde auf Thonplatten getrocknet. Die Ausbeute an Rohsäure betrug im günstigsten Falle 90 pCt. der Theorie.

Zur weiteren Reinigung wurde die Säure aus wenig heissem Eisessig umkrystallisirt. Die abgeschiedenen Krystalle wurden mit verdünntem Alkohol gewaschen und bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_6O_4$.

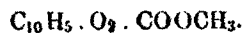
Procente: C 65.4, H 3.0.

Gef. » » 65.4, » 3.7.

Die β -Naphtochinoncarbonsäure krystallisirt aus Eisessig in orangerothen, monoklinen Prismen. Sie beginnt sich bei 154° unter Kohlensäureentwicklung zu zersetzen. Sie löst sich schwer in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, leicht in Aceton, Eisessig, Methylalkohol und heissem Benzol und Toluol. In concentrirter Schwefelsäure ist sie mit dunkelgelber Farbe löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

Salzsaures Phenylhydrazin führt die Chinonsäure in Eisessiglösung unter Stickstoffentwicklung und Benzolbildung wieder in Dioxynaphtoëssäure über.

β -Naphtochinoncarbonsäuremethylester,



Dieser Ester ist zuerst von Gradenwitz¹⁾ aus dem Amidooxynaphtoëssäuremethylester mittels Chromsäure dargestellt worden. Er erhielt die Verbindung in orangerothen, glänzenden Flittern.

Wir haben den Ester durch Oxydation des Dioxynaphtoëssäuremethylesters erhalten. Zu seiner Darstellung wurden nach dem bei der β -Naphtochinoncarbonsäure beschriebenen Verfahren 3.7 g Dioxynaphtoëssäuremethylester in 3.7 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.2) langsam unter stetem Röhren eingetragen. Die zähflüssige Reaktionsmasse wurde auf Thonplatten getrocknet und aus wenig siedendem Methylalkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8O_4$.

Procente: C 66.7, H 3.7.

Gef. » » 66.7, » 3.8.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2623.

Der Chinonester bildet orangerothe, flache Nadeln. Er schmilzt bei 139—140°, nachdem bereits von 121° an Zersetzung eingetreten ist. Gradenwitz¹⁾ giebt an, dass er bei langsamem Erhitzen schon unter 100°, bei schnellerem dagegen bei etwa 120° sich zersetze, ohne zu schmelzen.

Er löst sich schwer in Wasser, dagegen leicht in allen organischen Lösungsmitteln. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit dunkelgelber Farbe. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung roth.

Das Material zu dieser Untersuchung wurde uns durch Hrn. Dr. C. Kolbe in Radebeul freundlichst überlassen, welchem wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Dresden, Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule.

601. Richard Möhlau: Ueber 2.3-Amidonaphtoessäure.

(Eingeg. am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täubor.)

Die Richtigkeit der benachbarten Stellung von Hydroxyl und Carboxyl im Molekül der β -Naphtholcarbonsäure (Schmp. 216°) vorausgesetzt, konnte über den Platz des Carboxyls am einfachsten dadurch entschieden werden, dass man die Hydroxylgruppe gegen Wasserstoff vertauschte. Dies gelang mittels der durch Einwirkung von Ammoniak gebildeten β -Amidonaphtoessäure, welche in β -Naphthoessäure überführbar ist.



Um der Neigung der β -Oxynaphtoessäure, bei der hohen Umwandlungstemperatur und dem durch diese bedingten hohen Druck unter Abspaltung von Kohlensäure in β -Naphthol bzw. β -Naphtylamin überzugehen, zu begegnen, unterwirft man die Säure zweckmässig als neutrales Natriumsalz der Einwirkung des Ammoniaks in concentrirter, wässriger Lösung. Die Versuche, letzteres in Verbindung mit Chlorcalcium oder Chlorzink, oder in condensirter Form zu verwenden, ergaben völlig negative Resultate; eine 35-procentige Ammoniakflüssigkeit lieferte die besten Ausbeuten.

Nach folgendem Verfahren gestaltet sich die Darstellung der Amidonaphtoessäure am vortheilhaftesten.

1 Theil oxynaphtoësaures Natrium wird mit 6 Theilen Ammoniak von 35 pCr. in einem mit Asbestschnur oder Asbestpappe gedichteten Digestor 12 Stunden hindurch auf 260—280° erhitzt. Das

¹⁾ Diese Berichte 27, 2623.

Reactionsproduct wird darauf zur Vertreibung des Ammoniaks auf dem Wasserbade erwärmt, mit kochendem Wasser verdünnt und nach dem Erkalten von nebenbei gebildetem β -Naphthol und β -Naphtylamin durch Filtration getrennt, deren letzte Spuren durch Ausäthern beseitigt werden. Die wässrige Lösung enthält nunmehr die Natriumsalze gebildeter Amidosäure und unveränderter Oxysäure. Sie wird zum Sieden erhitzt und mit Salzsäure übersättigt. Nach dem Erkalten filtrirt man die ausgeschiedene Oxysäure ab und entzieht sie der Lösung vollständig durch Aether. Beim Eindampfen derselben krystallisirt das farblose salzsaure Salz der Amidosäure aus. Will man die freie Amidosäure direct gewinnen, so versetzt man die Lösung mit Natriumacetat. Man erhält sie alsdann in Form eines gelben, krystallinischen Niederschlages. Die Ausbeute schwankt zwischen 40 und 50 pCt.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle erscheint die β -Amidonaphtoësäure in messingglänzenden, gelben Blättchen vom Schmp. 214° ¹⁾.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_9NO_2$.

Procente: C 70.6, H 4.8, N 7.5.

Gef. » » 70.4, » 5.1, » 7.7.

Sie ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Durch Kochen mit concentrirter Natronlauge wird sie in 2.3-Oxynaphtoësäure verwandelt. Sie ist mit keiner der von Ekstrand beschriebenen Amidonaphtoësäuren identisch.

Mit Säuren und Alkalien bildet sie gut krystallisirende Salze.

Das Chlorhydrat und das Sulfat krystallisiren in farblosen, glänzenden, prismatischen Nadeln von mittlerer Löslichkeit in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Die Alkalisalze und das Ammonsalz sind schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6(NH_2)COONa$, erhält man beim Eindunsten einer wässrigen Lösung von 3 Theilen Amidonaphtoësäure und 1 Theil Natriumbicarbonat im Exsiccator in Form glänzender, einen Stich ins Gelbe zeigender Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_9NO_2Na$.

Procente: Na 11.0.

Gef. » » 10.9.

Die übrigen Metallsalze sind durch Schwerlöslichkeit bzw. Unlöslichkeit ausgezeichnet.

Das Eisenoxydsalz, $H_2N.C_{10}H_6.COO.Fe.OOC.C_{10}H_6.NH_2$, fällt als gelber Niederschlag bei der Vereinigung einer Lösung des Natriumsalzes mit Ferrosulfat aus.

¹⁾ Hiernach ist die Angabe in diesen Berichten 26, 3067 zu corrigiren.

Dasselbe wurde zuerst in goldgelben, glänzenden Blättchen bei der Aufarbeitung eines Einschlusses von 1 Theil Oxynaphtoësäure mit 6 Theilen Ammoniakflüssigkeit beobachtet, bei welchem im Laufe des Erhitzens die Dichtung des eisernen Digestors nachgegeben hatte. Der Digestorinhalt bildete eine dunkelgelbe, blättrige Krystallmasse, welche nach einander mit verdünnter Natronlauge, Wasser, verdünnter Salzsäure, Wasser ausgekocht wurde. Der getrocknete Rückstand wurde hierauf mit Methylalkohol extrahirt. Er bildete nunmehr goldgelbe Blättchen, welche beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure eine Lösung gaben, die auf Zusatz von Ferricyankalium einen starken blauen Niederschlag lieferte, während mit Ferrocyankalium nur eine geringe Blaufärbung entstand.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{16}N_2O_4Fe$.

Procente: N 6.5, Fe 13.1.

Gef. » » 6.5, » 13.3.

Die methylalkoholische gelbe Lösung besass starke grüne Fluorescenz und schied nach genügendem Einengen verfilzte, gelbe Nadelchen ab, deren Schmelzpunkt oberhalb 300° liegt.

Die Ergebnisse der Analyse und die Eigenschaften des Körpers deuten auf ein

CO

Dinaphtacridon,

NH

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{13}NO$.

Procente: C 85.4, H 4.4.

Gef. » » 85.1, » 4.3.

Es ist schwer löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Alkalien und Säuren. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz.

Seine Entstehung ist offenbar auf eine Condensation von durch Einwirkung von Oxynaphtoësäure auf Amidonaphtoësäure bezw. β -Naphtylamin entstandener 2-Dinaphtylamin-3-mono- oder -dicarbonsäure zurückzuführen, da, als gleiche Moleküle 2,3-Oxy- und Amidonaphtoësäure mit der gleichen Menge Ammoniak von 35 pCt. und der vierfachen Menge Chlorzink im geschlossenen Rohr 12 Stunden lang auf $260-280^{\circ}$ erhitzt wurden, bei der Aufarbeitung des Reactionproductes sich das Dinaphtacridon neben β -Dinaphtylamin vorfand.

Acetylamidonaphtoësäure, $C_{10}H_6(NH.COCH_3)COOH$, durch Erhitzen von Amidonaphtoësäure mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gewonnen, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Prismen und schmilzt bei 238° .

Amidonaphtoësäureäthylester, $C_{10}H_6(NH_2)COOC_2H_5$, erhält man durch 6stündiges Kochen von 5 g Amidosäure, 45 g conc. Schwefelsäure und 200 g absol. Alkohol. Nach dem Erkalten über-

sättigt man mit Natriumbicarbonatlösung, saugt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser aus, schüttelt ihn unter gelindem Erwärmen nochmals mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung, extrahirt den Ester mit Aether, dunstet die ätherische Lösung nach dem Trocknen über Chlorcalcium ab und krystallisirt den zurückbleibenden Ester unter Zuhülfenahme von Thierkohle aus verdünntem Alkohol um.

Er bildet gelbe, glänzende Nadeln, schmilzt bei 115—115.5°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den organischen Solventien.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}NO_2$.

Procente: N 6.5.
Gef. » » 6.6.

Umwandlung der 2.3-Amidonaphtoësäure in β -Naphtoësäure.

Die mineralsauren Salze der β -Amidonaphtoësäure lassen sich leicht in die entsprechenden Salze der Diazonaphtoësäure überführen.

Amidonaphtoësäuresulfat wurde in absolutem Alkohol gelöst und eiskalt mit einem geringen Ueberschuss von Isoamylnitrit versetzt. Die Lösung färbte sich roth und schied auf genügende Zugabe wasserfreien Aethers das

Diazonaphtoësäuresulfat, $C_{10}H_6(N_2 \cdot HSO_4)COOH$.

in farblosen, glänzenden, prismatischen Nadeln ab. Dieselben lassen sich aus Alkohol, in dem sie ziemlich schwer löslich sind, umkrystallisiren, ohne Veränderung zu erleiden.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8N_2SO_6$.

Procente: N 9.5.
Gef. » » 9.6.

Das Diazosulfat wurde in absolutem Alkohol gelöst und die kalte Lösung nach Gattermann's Methode mit Kupferpulver versetzt. Es stellten sich lebhafte Stickstoffentwicklung und Aldehydbildung ein. Die Reactionsflüssigkeit wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, darauf vom Kupfer und Kupfersulfat abfiltrirt, mit Thierkohle entfärbt und heiss mit dem vierfachen Volumen Wasser versetzt. Beim Erkalten schieden sich gelblich gefärbte Nadeln ab, die in verdünnter Natriumbicarbonatlösung aufgenommen wurden. Zugabe von Salzsäure rief in der klaren, filtrirten Lösung nunmehr einen farblosen Niederschlag hervor, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol die β -Naphtoësäure in prismatischen Krystallen vom Schmp. 181—182° lieferte.

Den Herren S. Robertson, A. Schmidt, Dr. A. Münch und Dr. F. Kriebel danke ich bestens für die Hülfe, welche sie mir bei Ausführung der beschriebenen Versuche geleistet haben.

Dresden. Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule.

602. Richard Möhlau: Zur Constitutionsfrage der 2.3-Oxynaphtoessäure und ihrer Derivate.

[Eingeg. am 4. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.]

Betrachtet man die isomeren Naphtolcarbonsäuren, so fällt sofort die 2.3-Oxynaphtoessäure durch ihre gelbe Farbe auf.

Aber nicht nur sie selbst, auch alle Abkömmlinge, welche durch Ersatz des Wasserstoffs der Carboxylgruppe entstehen, die neutralen Alkalisalze, die Ester sind noch von gelblicher bezw. gelber Farbe.

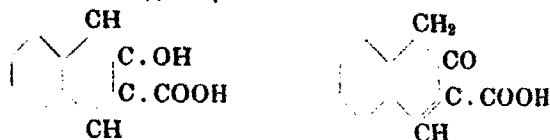
Wird jedoch in der Hydroxylgruppe, oder wird in beiden salzbildenden Gruppen der Wasserstoff ersetzt, so entstehen farblose Verbindungen: Acetyloxynaphtoessäure und das basische Natriumsalz $C_{10}H_6(ONa)COONa$ sind farblos. Freilich löst sich, wie schon V. Meyer hervorhebt¹⁾, der Methyl ester in Alkalien mit gelber Farbe (s. u.).

Das eben Gesagte gilt in noch erhöhtem Maasse für die durch Ersatz von Kernwasserstoff durch chromophorfreie Gruppen aus der 2.3-Oxynaphtoessäure hervorgehenden Verbindungen.

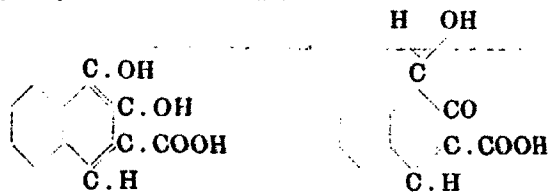
Die 1.2-Amidooxy-3-naphtoessäure, die 1.2-Dioxy-3-naphtoessäure und deren Ester sind gelb, während die Diacetyl-1.2-dioxy-3-naphtoessäure farblos ist. Gelb sind ferner die 2.6-, 2.7- und 2.8-Dioxy-3-naphtoessäure, die 2.8-Dioxy-3-naphtoë-6-sulfosäure und die 2.6.8-Trioxo-3-naphtoessäure.

Ich glaube, dass sich die Farbe durch die Annahme einer Carbonylgruppe neben dem die Carboxylgruppe tragenden Kohlenstoffatom in den Molekülen dieser gelbfarbigen Verbindungen erklären lässt.

Hiernach ist die $\beta\beta$ -Naphtolcarbonsäure nicht



2.3-Oxynaphtoessäure, sondern Dihydro-2-Keto-3-naphtoessäure, die β -Naphtohydrochinoncarbonsäure nicht

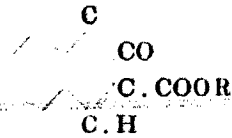


1.2-Dioxy-3-naphtoessäure, sondern Dihydro-1-oxy-2-Keto-3-naphtoessäure

¹⁾ Diese Berichte 28, 189.

usw. Die Acetylverbindung, das basische Natriumsalz der 2.3-Oxynaphtoësäure und alle diejenigen Verbindungen hingegen, bei deren Bildung das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe bethelligt ist, würden als normale Oxycarbonsäurederivate erscheinen und demnach farblos sein.

Ein Widerspruch dieser Hypothese liegt in der Löslichkeit des Esters der 2.3-Oxynaphtoësäure in Alkalien mit gelber Farbe. Ihm lässt sich aber durch die Annahme begegnen, dass diese Löslichkeit durch die Entstehung einer gelben Natriumverbindung von der Formel



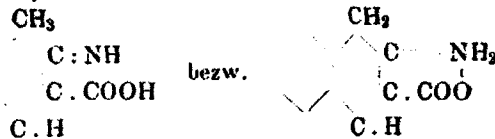
bedingt ist.

Eine Stütze für die Auffassung der Oxynaphtoësäure als Dihydroketonaphtoësäure erblicke ich einmal in der intensiv gelben Farbe ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure¹⁾, insbesondere aber in den Resultaten der Untersuchung Victor Meyer's über die Esterification der aromatischen Oxycarbonsäuren²⁾. Er findet, dass im Gegensatz zur α -Oxynaphtoësäure die in Rede stehende β -Oxynaphtoësäure sich wie eine Benzoësäure verhält, indem sie sich mit Leichtigkeit in Ester überführen lässt.

Auffallend ist des Weiteren die gelbe Farbe der 2.3-Amidonaphtoësäure und ihres Aethylesters, das Natriumsalz ist gelblich getönt. Im Gegensatz dazu sind die mineral-sauren Salze dieser Säure und deren Acetylverbindung ganz farblos.

Hier scheinen die Verhältnisse ganz ähnlich zu liegen.

Die Amidosäure besitzt hiernach die Constitution einer Dihydro-2-Ketimido-3-naphtoësäure



Von dieser desmotropen Form dürften ihr Ester und die goldgelbe Phenyl-2-amido-3-naphtoësäure (β -Anilido- β -naphtoësäure von Schöpf³⁾) abzuleiten sein. Den mineral-sauren Salzen und der Acetyl-säure aber liegt die normale Amidonaphtoësäure zu Grunde.

Dresden, im December 1895.

¹⁾ Die α -Naphtolcarbonsäure zeigt diese Farbenercheinung auch, aber bei weitem nicht so ausgeprägt; die schwefelsaure Lösung der β -Naphtol- α -carbonsäure ist farblos.

²⁾ Diese Berichte 28, 189.

³⁾ Diese Berichte 25, 2741.

608. H. Landolt: Ueber eine veränderte Form des Polarisationsapparates für chemische Zwecke.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Während die gegenwärtigen Polaristrobometer, insbesondere der Halbschattenapparat mit dreitheiligem Polarisator nach Lippich, in Bezug auf den optischen Theil einen hohen Grad von Vollkommenheit besitzen, lassen sie hinsichtlich der mechanischen Construction immer noch Einiges zu wünschen übrig. Die Stative der bisherigen Apparate erlauben stets nur Röhren zwischen Polarisator und Analysator einzulegen, alle andern Gefässe für die activen Flüssigkeiten sind ausgeschlossen. Es ist daher nicht möglich, Substanzen in stärker erhitztem bzw. geschmolzenem Zustande der Beobachtung zu unterwerfen, oder andererseits niedrige Temperaturen anzuwenden, denn die bekannten Röhren mit Wasserumspülung gestatten nur ein Temperaturintervall von 0° bis etwa 60°. Ferner lassen sich nicht Tröge mit parallelen Glaswänden benutzen, wie es in gewissen Fällen z. B. qualitativen Prüfungen auf Activität bequem ist.

In der optischen Werkstatt von F. Schmidt & Haensch hier selbst wurde auf meine Veranlassung ein Apparat angefertigt, welcher den obigen Umständen Rechnung trägt, und ausserdem gegen die früher von mir angegebene Form¹⁾ einige Vereinfachungen besitzt, die auch den Preis erheblich erniedrigen²⁾. Die letzteren bestehen darin, dass: 1. die Bewegung des Analysators nicht mehr durch Mikrometerschraube, sondern mittels eines einfachen Hebels geschieht. Diese Einrichtung war bei dem bekannten sogen. kleinen Mitscherlich'schen Apparate, welcher Zehntel-Grade ablesen lässt, schon längst angewandt worden; sie konnte aber auch auf das neue Instrument übertragen werden, da es sich zeigte, dass das Feingefühl der Hand mit Sicherheit eine Einstellung auf $\frac{1}{60}^{\circ}$ und selbst $\frac{1}{100}^{\circ}$ gestattet; 2. die Länge des Apparates auf die Einschaltung activer Schichten von höchstens 2 mm Dicke verkürzt wurde. Dies konnte geschehen, weil der dreitheilige Lippich'sche Polarisator eine wesentlich genauere Einstellung auf Gleichbeschattung giebt, als das frühere zweitheilige Feld, vorausgesetzt, dass derselbe gut construirt ist, d. h. die beiden seitlichen Felder in ihrer Helligkeit völlig übereinstimmen.

Der neue Apparat, Fig. 1, besteht aus einer starken, eisernen Schiene *a*, an welcher einerseits der mittels des Hebels *c* drehbare Analysator nebst Theilkreis *b* und Ableseloupen angebracht ist, während das andere Ende den Analysator *d* trägt, dessen bewegliches

¹⁾ Zeitschr. f. Instrumentenkunde, Jahrg. 1883, S. 121.

²⁾ Preis des neuen Apparates 300 bis 350 M mit Röhren, des früheren 900 bis 1350 M nach den Listen der Firma Schmidt & Haensch.

Prisma sich behufs Aenderung des Winkels zwischen den beiden Polarisations Ebenen durch den Hebel f verstellen lässt. Die ganze Vorrichtung kann an einem mit starker Stange versehenem Bunsenschen Stativ verschoben und festgeklemmt werden. Die Führungshülse ist am unteren Ende schraubenförmig gestaltet und mit einer Schraubenmutter g versehen, mittels deren sich eine horizontale Schiene, an welcher die zwei prismatischen Träger ee sitzen, emporheben lässt. Sollen die letzteren gesenkt werden, so wird g tiefer geschraubt, und mit den Fingern auf die Schiene gedrückt. Zwei

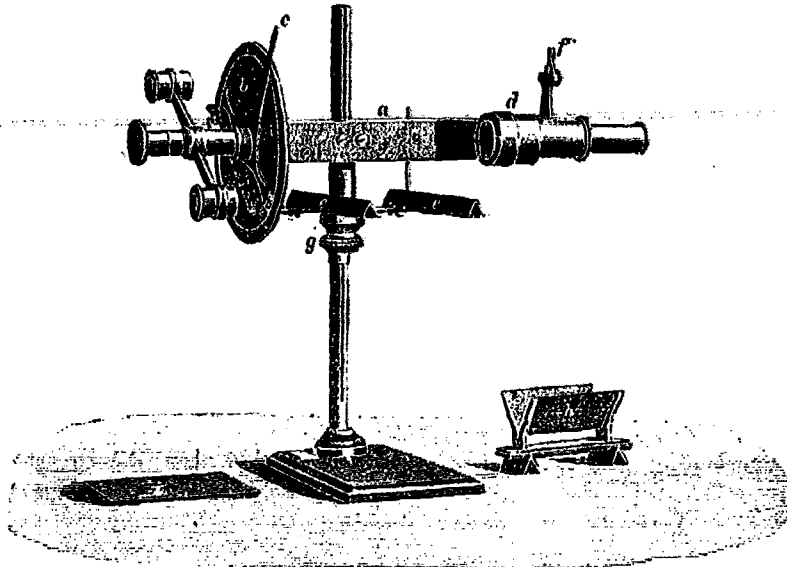


Fig. 1.

dünne Stahlstangen, welche durch den hintern Theil der Hauptschiene a gehen, vermitteln die genaue Verticalführung. Auf die beiden Träger ee kann erstens die zum Einlegen von Flüssigkeitsröhren dienende Rinne k gesetzt und horizontal verschoben werden, bis die Röhre in der optischen Achse liegt; die zugleich nöthige Verticaleinstellung bewirkt man mit der Schraube g ; ferner ist die Rinne k auf ihrer Bodenplatte um einen kleinen Winkel verschiebbar. Zweitens lässt sich eine ebene, unten mit Führungsleisten versehene Messingplatte i auflegen, die als Unterlage für Glaströge dient. Drittens kann die Vorrichtung Fig. 2 eingeschaltet werden, nämlich ein prismatischer Kasten aus Messingblech (Länge 11 cm, Breite 7.5 cm, Höhe 8 cm), durch welchen eine inwendig vergoldete Messingröhre geht, deren herausragende Enden sich durch gläserne Deckplatten und Ueberwurfschraube verschliessen lassen. Ein an die Röhre senkrecht

angelöthetes enges Röhrchen, welches durch den abnehmbaren Deckel des Kastens hindurchgeht, erlaubt die Ausdehnung oder Zusammen-

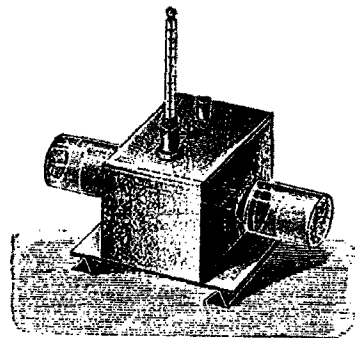


Fig. 2.

ziehung der eingefüllten activen Substanz. Ausserdem besitzt der Deckel zwei Oeffnungen für Thermometer und Rührer. Füllt man den Kasten mit einer als Bad geeigneten Flüssigkeit, und erhitzt mittels untergestellter Lampe, so lässt sich das Drehungsvermögen der Substanz bis zu beliebig hohen Temperaturen untersuchen; dabei ist es zweckmässig, den Kasten aussen mit einer Lage Asbestpapier zu umhüllen. Werden behufs Beobachtung bei niedrigen Temperaturen Kältemischungen in den Kasten ge-

bracht, so müssen, um den Wasserbeschlag auf der Aussenseite der Deckgläser zu verhindern, an die Ueberwurfschrauben Glasylinder angesteckt werden, welche am Ende mit Platten verschlossen sind und in die man etwas Chlorcalcium gebracht hat. Dieselben sind aus der Zeichnung ersichtlich; sie bedingen, dass der Polarisationsröhre nur eine Länge von 1 dm gegeben werden kann.

Zur Beobachtung mit Natriumlicht benutze ich entweder die Pfibram'sche Lampe¹⁾, oder wenn stärkere Intensität erforderlich ist, den früher von mir²⁾ angegebenen Brenner. Um die Drehung von Strahlen anderer Wellenlängen zu bestimmen, dient das Auerlicht in Verbindung mit Farbenfiltern³⁾.

604. A. Ladenburg: Erwiderung.

(Eingegangen am 25. November.)

Auf die Kritik, die meine kleine Mittheilung über »Molekulare Symmetrie und Asymmetrie« durch Hrn. Groth erfahren hat, habe ich Folgendes zu erwidern:

Dass es nichts ganz Neues sei, was ich damals mittheilte, war mir wohl bekannt und habe ich auch dort angegeben. Ich brauchte also darüber von Hrn. Groth nicht belehrt zu werden. Es war aber den meisten Chemikern nicht bekannt, und für diese war die Notiz

¹⁾ Pfibram, Zeitschr. f. analytische Chemie 34, 166 — 1895.

²⁾ Landolt, Zeitschr. f. Instrumentenkunde, Jahrg. 1884, S. 390.

³⁾ Landolt, diese Berichte 27, III, 2872 — 1894.

bestimmt. Ein in die Literatur¹⁾ übergegangener Irrthum in dieser Hinsicht war die Veranlassung zu derselben, und dass sie nicht überflüssig war, beweist ein mir inzwischen zugegangener Brief eines hervorragenden Chemikers, der nach wie vor auf dem von mir als unrichtig bezeichneten Standpunkt beharrt²⁾.

Weshalb das von mir als Fig. 3 bezeichnete Schema »verzeichnet« sein soll, ist mir unerfindlich, und Hr. Groth hat versäumt, dafür Gründe anzugeben. Abgesehen von kleinen Ungenauigkeiten, für welche nur der Holzschneider die Schuld trägt, halte ich es auch heute noch für richtig. Es sollte nur zum Verständniss meines Gedankenganges dienen und ist dazu auch, trotz der kleinen Mängel, durchaus geeignet. Es ist ferner unberechtigt, wenn Hr. Groth mir vorhält, dass die Formel keine chemische Bedeutung habe, da ich ihr keine beigelegt habe.

Ueberhaupt muss ich gegen die Art, wie Hr. Groth meinen Gedankengang verstellt, protestiren. Ich hatte Fig. 3 mit einer Zwillingbildung verglichen und halte dies auch heute aufrecht, da ich meine, die Definition der Ebene der zusammengesetzten Symmetrie oder der Pseudosymmetrieebene würde dem Ungeübten zweckmässig durch ein Zwillingmodell eines triklinen Krystalls erklärt. Hr. Groth aber imputirt mir den Vergleich des Diacipiperazinmoleküls, Fig. 2, mit einem Zwilling.

Der einzige Punkt, in dem Hr. Groth's Kritik einigermaassen berechtigt ist, betrifft die Bezeichnung Pseudosymmetrieebene. Ich gebe zu, dass der Begriff Symmetriecentrum dasselbe leistet und, da er schon in chemischen Lehrbüchern angewendet wird, den Chemikern nicht ganz unbekannt sein kann. Mich aber leitete das Bestreben, eine Definition für die Structur der enantiomorphen Moleküle zu geben, welche sich möglichst an die alte Fassung anschliesst. Das, was ich unter Pseudosymmetrieebene verstehe, deckt sich vollkommen mit dem Begriff der »Ebene der zusammengesetzten Symmetrie«, der, erst kürzlich in die Krystallographie eingeführt, den Chemikern wohl unbekannt geblieben ist.

¹⁾ Vergl. die Anmerkung 1, S. 1996.

²⁾ Auch kann ich nicht zugeben, dass die von mir vertretene Auffassung den Geometern allbekannt war, da ich Beweise des Gegentheils habe.

605. J. Abel: Ueber α -Naphthylpiperidin.

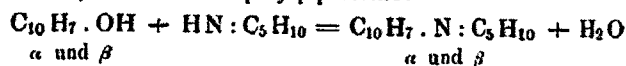
[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. December.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Halogenatome im aromatischen Kern ausserordentlich fest haften und sich durch eine sehr geringe Reactionsfähigkeit auszeichnen; sie sind derart fest gebunden, dass sie kaum in glatter Umsetzung gegen Hydroxyl, Amid, Cyan u. s. w. ausgetauscht werden können. Um so interessanter war daher die Mittheilung Lellmann's¹⁾, dass die Halogenbenzole, namentlich Jod und Brombenzol mit Piperidin verhältnissmässig glatt reagiren unter Bildung von *r*-Phenylpiperidin.

$C_6H_5 \cdot Br + 2HN : C_5H_{10} = C_6H_5 \cdot N : C_5H_{10} + C_5H_{10}NH \cdot HBr$
wenn beide Körper im geschlossenen Rohr 24 Stunden auf 250–260° erhitzt werden. Das vom krystallisirten bromwasserstoffsauern Piperidin getrennte Filtrat, welches nicht unbedeutliche Mengen von unangegriffener Base und Brombenzol enthält liefert nach wiederholter fractionirter Destillation ziemlich reines *r*-Phenylpiperidin. Diese Verbindung, ihrer Constitution nach nahe verwandt dem Dimethylanilin, lud in verschiedenen Richtungen zum näheren Studium ein, und es erschien wünschenswerth, eine bequemere Darstellungsmethode für diesen Körper zu finden.

Es war das Nächstliegende, die Reaction zwischen Piperidin und Phenol zu studiren, namentlich unter Mitwirkung wasserentziehender Mittel, um so mehr als es ja gelingt, ganz bedeutende Mengen von Anilin aus Phenol zu erhalten durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak und Salmiak auf hohe Temperatur²⁾. Phenol und Piperidin liefern beim Erhitzen wenig *r*-Phenylpiperidin, und auch die Nitrophenole, bei welchen eine grössere Reactionsfähigkeit vermuthet werden durfte, scheinen wenig glatt auf die Base einzuwirken. Ungleich besser reagiren die beiden Naphtole, deren Hydroxyle, wie man weiss, viel leichter gegen den Amidrest austauschbar sind als das des Phenols; namentlich lässt sich das β -Naphtol, in geeigneter Weise mit Ammoniak behandelt, so gut in die Amidverbindung überführen, dass dieses Verfahren ja in der Technik zur Gewinnung des β -Naphthylamins benutzt wird. Wohl noch leichter reagiren die beiden Naphtole mit dem Piperidin. Durch Erhitzen derselben mit Piperidin im zugeschmolzenen Rohr — ohne Zusatz von Chlorzink etc. — erhält man die entsprechenden Naphthylpiperidine:

¹⁾ Diese Berichte 20, 680. Diese Berichte 21, 2279.²⁾ Merz und Müller, Diese Berichte 19, 2901.

Die Reaction verläuft fast quantitativ und dürfte deshalb dieses Verfahren zur Darstellung der α -Naphthylpiperidine der von Lellmann¹⁾ angegebenen Gewinnungsmethode aus α - bzw. β -Bromnaphthalin und Piperidin vorzuziehen sein.¹

α -Naphthylpiperidin: Je 8.5 g Piperidin und 14.4 g α -Naphthol wurden in geschlossenen Röhren 4–5 Stunden auf 250–260° erhitzt. Der Röhreninhalt stellte ein hellgelbes zähflüssiges Oel dar, durchsetzt von kleinen Wassertröpfchen, während sich die Hauptmenge des abgespaltenen Wassers auf der Oberfläche abgeschieden hatte. Das Reactionsproduct wurde in Aether gelöst, worauf die ätherische Lösung zur Entfernung noch unveränderten α -Naphthols wiederholt mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt wurde. Hierauf wurde die Base dem Aether mit Salzsäure entzogen, dann wieder durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Aether aufgenommen. In ätherischer Lösung mit Aetzkali getrocknet und vom Aether befreit, hinterbleibt sie als braun gefärbte ölige Flüssigkeit.

Die Base siedet unter Atmosphärendruck bei hoher Temperatur fast unzersetzt; unter einem Druck von 35 mm destillirt sie grösten-theils bei 215° als hellgelbes, wunderschön blau fluorescirendes Oel, welches sich ausserordentlich schnell an der Luft bräunt und auch im zugeschmolzenen Rohr allerdings langsamer, dunkelt. Es hat einen schwachen aromatischen Geruch. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Ligroin, Kohlenstofftetrachlorid, Aethylalkohol und Amylalkohol und zwar mit mehr oder weniger starker Fluorescenz. In Wasser ist die Verbindung so gut wie unlöslich, aber mit Wasserdämpfen flüchtig.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}N$.

Procente: C 85.31, H 8.06.

Gef. » » 84.93, 84.95, » 8.29, 8.13.

Chlorhydrat: Die Base löst sich in concentrirter Salzsäure unter Erwärmen auf. Nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade hinterbleibt ein dicker brauner Syrup, welcher auch über Kalk nicht fest wird; er löst sich leicht in Alkohol, und aus dieser Lösung kann das Chlorhydrat durch Aether in farblosen Krystallen gefällt werden, welche bei 178–179° schmelzen. Ebenso leicht lässt sich das salzsaure Salz aus der ätherischen Lösung der Base durch Salzsäuregas fällen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}N \cdot HCl$.

Procente: Cl 14.34.

Gef. » » 14.11.

Das Platinsalz ist ein wenig charakteristischer, hell gelbbraun gefärbter, schwer löslicher Niederschlag.

¹⁾ Lellmann und Büttner, diese Berichte 23, 1383.

Das Goldsalz scheidet sich auf Zusatz von Goldchlorid zu der stark salzsauren Lösung der Base als hellgelbe, anfangs klebrige bald fest werdende Masse ab, welche grosse Neigung zur Zersetzung und Abscheidung von Gold hat. Schnell abgesaugt und im Vacuum über Kalk getrocknet ist es ein gelbes Pulver, welches bei 128—129° schmilzt und in Wasser und concentrirter Salzsäure ausserordentlich schwer löslich ist.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7N \cdot C_6H_{10} \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$.

Procente: Au 34.51.

Gef. » » 34.49.

Das Pikrat scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Base und Pikrinsäure gleich oder nach kurzer Zeit ab, und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol hellgelbe Nadeln vom Schmp. 179—180°.

Ferrocyanid-Lösung liefert ein in farblosen Krystallen ausfallendes Ferrocyanat, welches am Licht ziemlich beständig ist, aber schon beim Kochen mit Wasser zersetzt wird.

Das Quecksilbersalz fällt beim Vermischen der entsprechenden Lösungen als weisser amorpher, anfangs klebriger Niederschlag aus, welcher in heisser concentrirter Salzsäure löslich ist und beim Erkalten wieder als Oel ausfällt.

Aus den eingehenden Untersuchungen Bamberger's wissen wir, dass der Naphtalinkern bei geeigneter Behandlung mit Reducionsmitteln Wasserstoff aufnimmt, so dass Hydroproducte entstehen. Die beiden Naphtylamine liefern durch kräftige Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung, indem 4 Wasserstoffatome addirt werden, Tetrahydronaphtylamine und eine ähnliche Umwandlung erfahren die alkylirten Basen. Es war zu erwarten, dass sich auch α -Naphtylpiperidin, welches als Pentamethylen- α -Naphtylamin aufzufassen ist, verhältnissmässig leicht zu der Tetrahydroverbindung reduciren liess, und in der That war diese Umwandlung leicht zu erreichen.

Reduction des α -Naphtylpiperidins.

Tetrahydro- α -Naphtylpiperidin.

Eine kochende Lösung von 15 g α -Naphtylpiperidin in 200 g absolutem über Kalk getrockneten Amylalkohol lässt man durch einen Tropftrichter zu 25 g Natrium hinzufließen, welches sich in einem langhalsigen, mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben befindet, und durch Erhitzen auf dem Sandbade zum Schmelzen gebracht war. Man sorgt durch Wärmezufuhr dafür, dass der Amylalkohol im Sieden bleibt, und sobald die Reaction schwächer wird, fügt man heissen Amylalkohol in kleinen Portionen hinzu. Nach dem Verschwinden des Natriums wird die heisse, hellgelb gefärbte Lösung in Wasser gegossen, um die Bildung von festem Natriumamylat zu ver-

hindern. Der grössere Theil der Base befindet sich in dem Amylalkohol; die untere wässrige Lösung von Natriumhydroxyd enthält nur geringe Mengen derselben, welche ev. durch Wasserdampf abgetrieben werden können. Man hebt die amyalkoholische Schicht ab, säuert mit conc. Salzsäure an und destillirt den Alkohol bis zur beginnenden Krystallausscheidung ab. Durch Waschen mit Aether sind die letzten Reste von Amylalkohol zu entfernen. Vortheilhafter ist es, den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufzunehmen und die Lösung zur Entfernung des Amylalkohols wiederholt mit Aether auszuschütteln. Schliesslich wird die Base durch Natronlauge in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen, durch Aetzkali getrocknet und hinterbleibt dann nach dem Abdestilliren des Aethers als braunes dickflüssiges Oel.

Tetrahydro- α -naphthylpiperidin destillirt unter 63 mm Druck grösstentheils bei 218° unzersetzt als hellgelbes, nicht stark, aber unangenehm riechendes, nicht fluorescirendes Oel, welches langsam eine bräunliche Färbung annimmt. Es ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich, so gut wie unlöslich in Wasser; verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. In alkoholischer Lösung reducirt es Silbernitrat schon in der Kälte. Nach den Analysen hält die Base mit grosser Hartnäckigkeit geringe Mengen Wasser zurück.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{21}N$.

Procente: C 83.72. H 9.77.

Gef. » » 83.64, 83.48, 83.67, » 10.23, 10.27, 10.11.

Das Chlorhydrat ist schwer krystallinisch zu erhalten; es scheidet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung der Base als weisser amorpher, schnell klebrig werdender Niederschlag aus.

Platinsalz fällt als orangegebehr, undentlich krystallinischer Niederschlag aus, welcher in Wasser nicht, in heisser conc. Salzsäure schwer löslich ist; aus letzterer ist es in kleinen glänzenden Krystallen zu erhalten. Schmp. 190—192°.

Ber. für $(C_{15}H_{21}N \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 23.16.

Gef. » » 23.05.

Goldsalz. Schwefelgelbes krystallinisches Pulver, welches aus conc. Salzsäure umkrystallisirt, zarte goldgelbe Blättchen bildet. Schmp. 148—149°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{21}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 35.38.

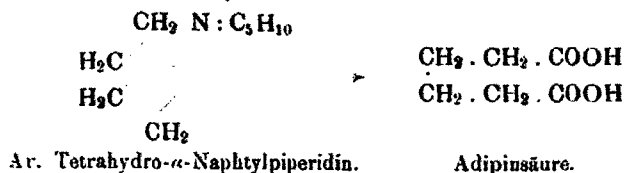
Gef. » » 35.33, 35.34.

Das Ferrocyanat ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, das Quecksilbersalz eine weisse amorphe Masse. Im Gegensatz zu

der nichtreducirten Base liefert diese Hydroverbindung kein schwer lösliches Pikrat.

Nach den Untersuchungen Bamberger's suchen die Wasserstoffatome, welche bei der Reduction der Naphtylamine aufgenommen werden, stets nur einen Benzolkern auf und verteilen sich nicht zu je zweien auf beide, doch verhalten sich die α - und β -Verbindungen verschieden. Bei der Reduction von β -Naphtylamin und seinen Alkylderivaten entsteht ein Gemisch von aromatischen und alicyclischen Tetrahydronaphtylaminen, indem theils der nichtsubstituirt theils der substituirt Kern 4 Wasserstoffatome aufnimmt; die correspondirenden Basen der α -Reihe reagiren insofern anders, als sie den eintretenden Wasserstoff ausschliesslich in dem nichtsubstituirt, stickstofffreien Kern binden unter Bildung aromatischer Tetrahydronaphtylamine. Die beiden Arten von Hydroproducten unterscheiden sich sehr scharf von einander ¹⁾.

α -Naphtylpiperidin lieferte bei der Reduction — wie zu erwarten war — ausschliesslich aromatisches Tetrahydro- α -naphtylpiperidin. Der Körper ist eine schwache Base, welche nicht im Stande ist, Kohlensäure zu binden, und welche alkoholische Silberlösung schon in der Kälte reducirt. Der Ort der Wasserstoffaddition konnte ferner durch Oxydation nachgewiesen werden. Oxydation: 4 g Base wurden in 300 ccm verdünnter Sodalösung suspendirt; hierzu wurde langsam eine Lösung von 14 g Kaliumpermanganat gegossen und zwar so, dass neue Mengen erst hinzugefügt wurden, wenn das Oxydationsmittel verbraucht war. Die Entfärbung tritt anfangs, namentlich bei kräftigem Durchschütteln, sehr schnell, schliesslich langsamer ein. Man filtrirt vom Braunstein ab, kocht denselben wiederholt mit Wasser aus und concentrirt die mit Salzsäure neutralisirten Filtrate. Nachdem die Flüssigkeit alkalisch gemacht war, um die der Oxydation entgangene Base mit Aether aufzunehmen, wurde angesäuert und nun so oft mit Aether ausgeschüttelt, als dieser noch von der entstandenen Säure aufnahm. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein hellgelber Rückstand, welcher aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bei 149° schmolz. Es war also bei der Oxydation normale Adipinsäure entstanden.



¹⁾ Bamberger, diese Berichte 22, 767; Bamberger und Müller, diese Berichte 22, 1295; Bamberger und Helwig, diese Berichte 22, 1311; Bamberger und Kitschelt, diese Berichte 23, 376.

Das Tetrahydro- α -Naphthylpiperidin zeigt nach Untersuchungen von Hrn. Prof. Geppert keinerlei mydriatische Wirkungen bei Hunden, Katzen oder Kaninchen ¹⁾).

Das β -Naphthylpiperidin verhält sich bei der Reduction ganz ähnlich wie die α -Verbindung, worüber in nächster Zeit berichtet werden soll.

606. S. Bookman: Ueber β - und γ -Aethoxybutylamin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. December.)

Da der Pfaff und die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung von Hrn. Prof. S. Gabriel bereits in diesen Berichten ²⁾ mitgetheilt worden sind, begüße ich mich damit, die experimentellen Einzelheiten nachzutragen.

I. Darstellung des β -Aethoxybutylamins und

Di- β -Aethoxybutylamins aus Aethylchloräther.

Zur Darstellung des Aethylchloräthers, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, habe ich die von Lieben ³⁾ vorgeschlagene Methode benutzt. Es wurden jedesmal 50 g Zinkäthyl (1 Mol.) in absoluten Aether (ca. 50 ccm) gegossen und hernach aus einem Tropftrichter die berechnete Menge Dichloräther (116.5 g = 2 Mol.) sehr langsam einfließen gelassen.

Die eintretende Reaction war innerhalb der ersten Stunde äusserst heftig, so dass stark gekühlt werden musste; später konnte die Kühlung unterbleiben und der Dichloräther schneller hinzugefügt werden.

Im Verlauf der ersten Stunde war ungefähr ein Drittel des Dichloräthers verbraucht worden, und es hatte sich die Flüssigkeit nur sehr schwach gelb gefärbt. In $1\frac{3}{4}$ Stunden war die Reaction vollendet, und nach zweistündigem Stehen konnte das Rohmaterial in der von Lieben beschriebenen Weise weiter verarbeitet werden. Nach dem Stehenlassen wurde, den Angaben des genannten Autors entgegen, eine Gasentwicklung bei Zusatz von Wasser nicht beobachtet.

Hat man das Product mit Kali behandelt, so soll nach Lieben direct destillirt werden; ich habe es vorgezogen, mit Wasserdampf abzublase, weil beim directen Destilliren die Flüssigkeit stark zu

¹⁾ Bamberger und Filehne, diese Berichte 22. 777.

²⁾ Diese Berichte 27, 3510.

³⁾ Ann. Chem. 128. 130: 146, 138.

stossen beginnt, so dass man Gefahr läuft, durch Bruch des Kolbens das mühsam erhaltene Product zu verlieren.

Der aus dem wässrigen Destillat mit Aether ausgezogene Aethylchloräther vom Siedepunkt 141° betrug 58 pCt. der theoretisch berechneten Menge, d. h. 242 g aus 200 g Zinkäthyl und 465 g Dichloräther.

Nachdem es sich gezeigt hatte, dass das Halogen des Aethylchloräthers nach dem Verfahren S. Gabriel's¹⁾ sich gegen den Phtalimidrest nicht austauschen lässt, insofern Phtalimidkalium bis 180° überhaupt nicht einwirkt und gegen 200° das Gemisch unter Bildung theeriger Massen sich zersetzt, versuchte ich, das primäre Amin mittels alkoholischen Ammoniaks herzustellen. Zu dem Ende wurde Aethylchloräther in Portionen von je 15 g und 75 ccm Alkohol, welcher bei 15° mit Ammoniak gesättigt war, in zugeschmolzenen Röhre drei Stunden lang auf 140° erhitzt.

Ueberschreitet man etwa 150° , so findet starke Theerbildung statt.

In dem Reactionsproduct ist, wie zu erwarten war, nicht nur die primäre, sondern auch die secundäre Aethoxybase enthalten; um sie zu trennen, verfuhr ich wie folgt:

Der Röhreninhalt wurde mit concentrirter Salzsäure neutralisirt, nach dem Abkühlen der gebildete Salmiak abfiltrirt und mit absolutem Alkohol mehrmals nachgewaschen. Durch das Filtrat leitete ich Dampf, wobei Alkohol und der unveränderte Aethylchloräther in das Destillat (A) übergingen; die salzsauren Basen blieben als wässrige Lösung im Rückstand.

Zu dieser Lösung wurde Kalilauge im Ueberschuss zugesetzt, die freien Basen wurden mit Dampf abdestillirt und in verdünnter Salzsäure unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses aufgefangen, dann wurde das Destillat auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und zur vollständigen Entfernung des noch vorhandenen Salmiaks mehrmals mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die in Lösung gegangenen Salze zerlegte man nach dem Verjagen des Alkohols mit Kali im Scheidetrichter, wobei sich die Basen als Oelschicht an die Oberfläche hoben; sie wurden mit festem Kali getrocknet und dann dreimal fractionirt.

Auf diesem Wege gewann ich, von Zwischenfractionen abgesehen, β -Aethoxybutylamin vom Sdp. $139-141^{\circ}$ und Di- β -Aethoxybutylamin vom Sdp. $228-231^{\circ}$.

Der unveränderte Aethylchloräther wurde aus der alkoholischen Lösung (A) zurückgewonnen, indem ich sie mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnte und mit Aether im Scheidetrichter ausschüttelte.

¹⁾ Diese Berichte 21, 569.

Nach dem Destilliren und Fractioniren war der zurückgewonnene Aethylchloräther von Neuem verwendbar. Auf diese Weise konnten im Ganzen etwa 45 pCt. der theoretisch berechneten Ausbeute an Basen, nämlich etwa 40 g primärer und etwa ebensoviel secundärer Base aus 225 g Aethylchloräther gewonnen werden.

1. *β*-Aethoxybutylamin, $C_2H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Die als primäre Base angesprochene, stark lichtbrechende Flüssigkeit zeigt ein specifisches Gewicht von 0.8505 bei 16°, starken Amingeruch und den Sdp. 139—141°. In Wasser ist sie etwas löslich, weniger löslich in verdünnter Kali- und Natronlauge. Sie absorbiert sehr begierig die Kohlensäure der Luft; aus diesem Grunde wurde von der Analyse der freien Base Abstand genommen.

Das Pikrat, $C_6H_5NO \cdot C_6H_5N_2O_7$, fällt aus der concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumpikratlösung allmählich in feinen citronengelben Nadeln aus und schmilzt aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt bei 156°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{19}N_4O_8$.

Procente: C 41.62, H 5.20, N 16.18.

Gef. » » 42.05, » 5.35, » 16.28.

Das Chlorhydrat der Base krystallisirt in schönen weissen Tafeln, welche sehr leicht zerfliessen.

Das Chlorplatinat ist sehr wasserlöslich. Mit PhenylsenföI vereinigt sich die primäre Base unter freiwilliger Erwärmung zu

β-Aethoxybutylphenylthioharnstoff, $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NHC_2H_5O$, welcher aus Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln von Schmp. 94° anschießt.

Analyse: Ber. für $C_{13}N_2O_2S$.

Procente: S 12.69.

Gef. » » 12.52.

β-Chlorbutylamin, $C_2H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Zur Darstellung dieser Base wurden 2 g *β*-Aethoxybutylamin mit 20 ccm rauchender Salzsäure im Rohr ca. $2\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 150—160° erhitzt.

Das salzsaure Salz der chlorirten Base, welches beim Eindampfen des Rohrinhalts verblieb, bestand aus einer zerfliesslichen krystallinischen Masse, und wurde, da es nicht rein zu gewinnen war, für die Analyse in andere Salze verwandelt; auf Zusatz von $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumpikratlösung erhielt ich daraus das in hellgelben Krystallen ausschliessende, bei 142° schmelzende

Pikrat, $C_4H_8NH_2Cl \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N_4O_6Cl$.

Procente: N 16.59, C 35.55, H 4.15.

Gef. » » 16.87, » 36.12, 35.40, » 4.32.

Mit Platinchlorid gab die salzsaure Lösung ein aus heissem Wasser in hübschen, gelben Plättchen krystallisirendes

Platinat, $(C_4H_8ClN)_2H_2PtCl_6$.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}N_2Cl_6Pt$.

Procente: Pt 31.09, C 15.38, H 3.53, N 4.49.

Gef. » » 31.07, » 15.17, » 3.67, » 4.48.

Verhalten der chlorirten Base gegen Alkali. Durch Behandeln von β -Bromäthylamin, $BrCH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, mit Alkali hat Gabriel¹⁾ Vinylamin, $CH_2 : CH \cdot NH_2$, dargestellt. Ich habe auf analogem Wege aus der vorliegenden Base ein ungesättigtes Amin der vierten Reihe erhalten.

Es wurden 4.8 g β -Chlorbutylaminchlorhydrat mit 15 ccm einer 33-procentigen wässrigen Kalilauge und 20 ccm Wasser 3 Stunden lang bei 100° im Einschlußrohr erhitzt; aus dem Rohrinhalte konnte mit Dampf eine äusserst flüchtige, chlorfreie Base abgeblasen werden. Dieselbe ist, wie erwartet, ungesättigt, denn ihre salzsaure Lösung entfärbt Bromwasser und geht, wenn man sie mit überschüssiger Salzsäure eindampft, unter Wiederanlagerung von Salzsäure in das ursprüngliche chlorirte Butylamin zurück, welches durch Ueberführung in das bei 142° schmelzende Pikrat nachgewiesen wurde.

Da die Ausbeute an ungesättigter Base — sie bildet eine stark ammoniakalische, unter 100° siedende Flüssigkeit — nur sehr gering war, so musste ich mich mit der Analyse des Chlorplatinats begnügen, welches wie folgt bereitet wurde:

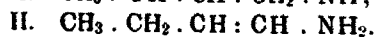
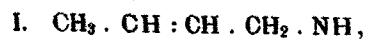
Die beim Destilliren des Rohrinhalts entweichende Base wurde in Essigsäure aufgefangen und die Lösung verdampft, wobei ein erstarrendes Acetat hinterblieb, welches bei Zusatz von verdünnter Salzsäure und wässriger 10-procentiger Platinchloridlösung feine mikroskopische Krystalle eines Chloroplatinats, $(C_4H_9N)_2H_2PtCl_6$ ergab; sie schmolzen bei $195-196^\circ$ unter Schwärzung und Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_8H_{20}N_2Cl_6Pt$.

Procente: Pt 35.21.

Gef. » » 35.24, 35.38.

Für die Base kommen angesichts ihrer Bildung aus β -Chlorbutylamin zwei Formeln in Betracht:



Die Base dürfte mit dem von Schindler²⁾ aus α -Crotonaldoxim,



durch Reduction mit Natriumamalgam dargestellten α -Crotylamin (Formel I), dessen Platinsalz bei 197° schmilzt, identisch sein. Gegen

¹⁾ Diese Berichte 21, 2, 2664.

²⁾ Monatsh. für Chem. 12, 416: vergl. auch diese Berichte 24, Ref. 900.

Formel II, derzufolge die Base ein Aethylvinylamin sein würde, spricht ausserdem der Umstand, dass sie Bromwasser entfärbt, während Vinylamin diese Fähigkeit nicht besitzt.

Leider hinderte mich der Mangel an Material, die Untersuchung weiterzuführen.

Das Halogen ist in der chlorirten Base ziemlich fest gebunden, wenigstens gelang es mir nicht, mit Rhodankalium, Benzoylchlorid und anderen Reagentien ähnliche Umsetzungen zu bewerkstelligen, wie sie am β -Bromäthylamin von Gabriel beobachtet worden sind. In der Hoffnung, dass das Bromatom leichter beweglich sein würde, habe ich die entsprechende bromirte Base bereitet.

β -Brombutylamin, $C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

β -Aethoxybutylamin wird mit der 3- bis 4-fachen Menge Bromwasserstoffsäure (1.49 spec. Gew.) im Rohr $3\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 140 — 150° erhitzt, die überschüssige Bromwasserstoffsäure durch Eindampfen auf dem Wasserbade entfernt, die wässrige Lösung des Rückstandes mit Thierkohle entfärbt und zur Trockne eingedampft. Es verbleibt ein weisses, krystallinisches, an der Luft zerfliessendes Salz, das mit $\frac{1}{10}$ normal-Natriumpikratlösung ein in kaltem Wasser schwer lösliches, in Nadeln krystallisirendes gelbes Pikrat, $C_4H_9Br \cdot NH_2$, $C_6H_5N_3O_7$, gab; dieses wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt, schmolz bei 150 — 151° unter Bräunung und es zersetzte sich gegen 210° :

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N_4BrO_7$.

Procente: Br 20.99.

Gef. » » 20.56.

Wie zu erwarten, liess sich die neue Base ähnlich andern halogenisirten primären Aminen in Oxazoline und Thiazoline überführen.

Verhalten des β -Brombutylamins gegen Benzoylchlorid.

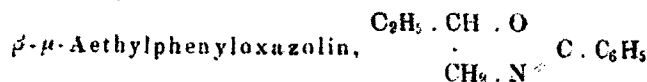
Aus β -bromirtem Aethyl- und Propylamin haben Gabriel und Heymann¹⁾ mittels Benzoylchlorids etc. Phenyloxazolin resp. dessen Methylderivat erhalten. Ich versuchte die gleiche Umsetzung mit dem β -Brombutylamin.

Es wurden 2.5 g bromwasserstoffsäures β -Brombutylamin in 20 ccu Wasser gelöst, mit 3 Mol. Kali versetzt und mit Benzoylchlorid (1.4 g) so lange geschüttelt, bis keine Oeltropfen mehr zu bemerken waren; dabei bildete sich eine weisse, teigartige Masse, welche zweifellos aus β -Brombutylbenzamid, $C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COC_6H_5$ bestand.

Als der Körper nämlich mit Alkali übergossen und dann mit Wasserdampf behandelt wurde, verflüchtigte sich eine ölige Base

¹⁾ Diese Berichte 23, 2493.

(ca. 1 g), welche den stechenden Geruch der Oxazoline besass und durch die Analyse ihres Pikrats als



erkannt wurde.

Das Pikrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, scheidet sich in schönen centimeterlangen Nadeln vom Schmp. 168° aus, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit 1-procentiger Pikrinsäure versetzt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_8$.

Procente: C 50.49, H 3.96, N 13.86.

Gef. 50.32, » 4.29, » 14.03.

Verhalten des β -Brombutylamins gegen Schwefelkohlenstoff.

Gabriel¹⁾ zeigte, dass β -Bromäthylamin durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in μ -Mercaptothiazolin übergeht.

Es gelang mir, auf die gleiche Weise zu einem homologen Thiazolin zu gelangen.

Zu diesem Zwecke wurde β -Brombutylaminbromhydrat (1.5 g) mit 14 ccm Normal-Kalilauge zusammengebracht und die gekühlte Lösung mit etwas Schwefelkohlenstoff durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit trübte sich die Flüssigkeit; der grösste Theil des Schwefelkohlenstoffs verschwand, zugleich bildete sich ein weisser Niederschlag, welcher durch Zusatz von Alkohol in Lösung ging. Nach kurzem Stehen wurde der Alkohol abdestillirt, die heisse, im Kolben verbliebene Lösung filtrirt, eingedampft und dann erkalten gelassen. Es schied sich eine weisse, krystallinische Masse aus.

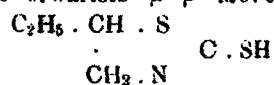
Die so erhaltene Substanz liess sich angesichts der geringen Menge nicht völlig reinigen, doch deutete die Schwefelbestimmung:

Analyse: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_9\text{S}_2\text{N}$.

Procente: S 43.62.

Gef. » » 44.03.

darauf hin, dass das erwartete μ - β -Mercaptoäthylthiazolin,



vorlag. Diese Annahme wird durch das Verhalten des Körpers bei der Oxydation bestätigt.

Bekanntlich gehen, wie Gabriel nachgewiesen hat, die Mercaptothiazoline durch Oxydation mit Bromwasser in Taurine über; das von mir dargestellte Product sollte also ein

β -Aethyltaurin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ liefern.

¹⁾ Diese Berichte 22, 1153.

Ich verfuhr wie folgt: Es wurden 1.6 g Aethylmercaptothiazolin in heissem Wasser gelöst und eine gesättigte Lösung von Brom in kaltem Wasser so lange zugesetzt, bis keine Trübung der Flüssigkeit mehr bemerkbar war und eine dauernd rothe Färbung einen Ueberschuss von Brom anzeigte. Die Flüssigkeit wurde dann durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom freien Brom, und von der entstandenen Schwefelsäure durch vorsichtigen Zusatz von Baryumchlorid befreit. Beim Abdampfen hinterblieb ein feines, weisses krystallinisches Pulver, das in Alkohol unlöslich und in heissem wie kaltem Wasser löslich war. Aus letzterem liess es sich durch Zusatz von Alkohol und Aether krystallinisch absondern, zersetzte sich bei 285° und erwies sich durch Analyse als Aethyltaurin:

Analyse: Ber. für $C_4H_{11}NSO_2$.

Procente: S 20.97.

Gef. » » 21.12.

2. *Di-β-Aethoxybutylamin*, $[C_2H_5CH(OC_2H_5)CH_2]_2NH$.

Die Base, deren Gewinnung weiter oben geschildert worden ist, bildet eine wasserhelle, schwach lichtbrechende Flüssigkeit mit einem an Kräuter erinnernden Geruch, siedet constant bei 230° (760 mm Barometerstand) und hat ein specifisches Gewicht von 0.87 bei 16°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{27}O_2N$.

Procente: N 6.45, C 66.36, H 12.44.

Gef. » » 7.06, 66.76, » 12.53.

Durch Eindampfen mit Salzsäure wurde ein gut krystallisirendes, weisses Salz erhalten; aus welchem ein Goldsalz, $C_{12}H_{27}O_2N \cdot HAuCl_4$ in feinen orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt von 113° bereitet werden konnte:

Analyse: Ber. für $NH(C_6H_{13}O)_2HClAuCl_3$.

Procente: C 25.85, H 5.03, Au 35.37.

Gef. » » 25.78, 25.77, » 5.93, 5.33, » 35.26.

Mit Pikrinsäurelösung wird aus der Lösung des Chlorhydrats ein Pikrat in gelben, prismatischen Krystallen vom Schmp. 83—85° gefällt.

Das Nitrosamin, $(C_6H_{13}O)_2N \cdot NO$ ist ein dickliches, mit Wasserdampf flüchtiges Oel, siedet bei 259° und zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{26}N_2O_3$.

Procente: C 58.54, H 10.57, N 10.37.

Gef. » » 58.25, » 10.73, » 11.79.

In der Hoffnung, aus der vorliegenden Base das Di-β-chlorbutylamin, $(C_2H_5CHCl \cdot CH_2)_2NH$ zu erhalten, erhitze ich 5 g der secundären Base mit 25 ccm rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1.19) 2½ Stunden lang im Rohr auf 150—160°; die gebildeten theerigen Nebenproducte wurden abfiltrirt, die Lösung mit Thierkohle entfärbt

und auf dem Wasserbade zur völligen Trockne eingedampft. Es blieb eine krystallinische Masse zurück, die sich wegen ihrer Hygroscopicität nicht zur Analyse eignete. Dagegen gelang es daraus geringe Mengen eines Goldsalzes in röthlichgelben, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln vom Schmp. 170–171° zu gewinnen, deren Goldgehalt in der That zu der erwarteten Formel $C_8H_{17}Cl_2NH \cdot HAuCl_4$ stimmte:

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}NCl_2Au$.

Procente: Au 36.61.

Gef. » » 36.65.

Aus dem Dichlorbutylamin, $(C_4H_8Cl)_2NH$ könnte durch Einwirkung von Alkali ein Dicrotylamin, $(C_4H_7)_2NH$ oder auch ein Morpholinderivat $O < \begin{matrix} CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \\ CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \end{matrix} > NH$ sich bilden: als zu dem Ende das salzsaure Salz der chlorirten secundären Base mit 15 procentiger Kalilauge 3 Stunden lang auf 170° erhitzt worden war, liess sich dem Röhreninhalt mit Aether in der That eine chlorfreie Base entziehen; sie entfärbte in saurer Lösung Bromwasser, war also ungesättigt; doch reichte die vorhandene Menge zur näheren Untersuchung nicht aus.

In der Hoffnung, bei Anwendung der entsprechenden bromirten secundären Base bessere Resultate zu erzielen, habe ich 5 g Di- β -Aethoxybutylamin mit 15 ccm Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49) im zugeschmolzenen Rohr $3\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 140 bis 150° erhitzt und den vom Theer befreiten, durch Thierkohle entfärbten Rohrinhalt auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Das im Rückstand verbliebene weisse, sehr hygroskopische Salz, welches anscheinend Dibrombutylamin, $(C_4H_8Br)_2NH$ enthält, wurde mit concentrirter Kalilauge so lange destillirt, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagirte. Eine sehr stark riechende, halogenfreie, in saurer Lösung Bromwasser entfärbende Base war in das Destillat übergegangen. Dasselbe gab mit 1 procentiger wässriger Pikrinsäurelösung ein aus heissem Wasser in gelben Prismen krystallisirendes Pikrat, $(C_4H_7)_2NH \cdot C_6H_3N_3O_7$, welches bei 172–173° schmolz und sich bei 225° zersetzte.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{18}N_4O_7$.

Procente: C 44.63, H 5.01, N 15.82.

Gef. » » 44.68, » 5.37, » 16.03.

Da die Base ungesättigt ist, dürfte sie ein Dicrotylamin, $(C_4H_7)_2NH$ darstellen.

Die Ausbeuten waren übrigens so unbefriedigend (aus 5 g des rohen Hydrobromits nur etwa 0.25 g Pikrat), dass eine weitere Untersuchung unterbleiben musste.

H. γ -Aethoxybutylamin.

15 g γ -Chlorbutyronitril¹⁾, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$ werden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mit 300 ccm absolutem Alkohol vermischt und allmählich mit 30 g Natrium versetzt. Sobald die heftige Reaction nachzulassen beginnt, erhitzt man den Kolben bis zur völligen Lösung des Natriums auf dem Wasserbad, treibt aus dem entstandenen dicken Syrup die Basen und den Alkohol mit Dampf in verdünnte Salzsäure über und dampft die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Die aus dem verbliebenen festen Chlorhydrat mit Kalilauge abgeschiedenen Basen werden mit festem Kali getrocknet und sodann fraktionirt, wobei schliesslich zwei Fraktionen erhalten werden, welche zwischen $70-80^\circ$ resp. $145-155^\circ$ sieden. Nach nochmaligem Fraktioniren gewinnt man eine bei 76° und eine bei 148° siedende farblose Flüssigkeit.

a) Die bei 76° siedende Base lieferte mit Salzsäure neutralisirt und mit $\frac{1}{10}$ normal-Natriumpikratlösung versetzt gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 147° , welche aus einer geringen Menge heissen Wassers umkrystallisirt werden konnten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, $\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$.

Procente: C 39.74, H 4.64, N 18.54.

Gef. » » 39.93, » 4.71, » 18.98.

Die Zusammensetzung des Pikrats sowie der Siedepunkt der Base zeigen, dass *n*-Butylamin, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ vorliegt, welches nach Lieben und Rossi²⁾ bei 75.5° siedet.

Somit ist ein Theil des angewandten Chlorbutyronitrils gemäss der Gleichung: $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CN} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 + \text{HCl}$ reducirt worden.

b) Die bei 148° siedende Flüssigkeit besass stark ammoniakalischen Geruch und bildete mit Salzsäure und Schwefelsäure sehr leicht lösliche Salze. Das Oxalat war zwar in kaltem Alkohol etwas schwerer löslich und konnte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel in weissen kleinen Würfeln von dem Schmelzpunkt $198-200^\circ$ erhalten werden; ihre Analyse brachte jedoch schwankende Zahlen, ich wurde deshalb veranlasst, die freie Base zu analysiren, und fand folgende Werthe:

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}$.

Procente: C 61.54, H 13.02, N 11.97.

Gef. » » 60.88, 60.63, » 12.95, 13.02, » 12.42.

Dampfdichtebestimmung:

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}$: 4.1. Gef. 4.2.

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 23, 1771.

²⁾ Ann. Chem, 185, 172.

Aus der Base erhält man ein hellgelbes krystallisiertes Chloroplatinat, $(C_6H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$ vom Schmp. 190° .

Analyse: Ber. für $(C_6H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 30.22.

Gef. » » 30.21, 30.00.

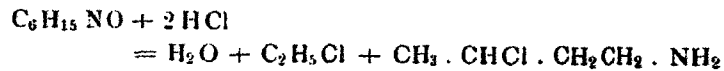
Mit Phenylsenföl vereinigt sich die Base zu dem gemischten Thioharnstoff, $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NHC_6H_{13}O$, welcher aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. $91-92^\circ$ anschießt:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}N_2OS$.

Procente: S 12.70.

Gef. » » 12.85.

Durch rauchende Salzsäure lässt sich aus der vorliegenden Base ein Aethoxyl abspalten. Zu dem Ende erhitzt man 2 g der Base $C_6H_{15}NO$ mit 15 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) $2\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 150° im zugeschmolzenen Rohr, wobei sie nach der Gleichung



in Chloräthyl und γ -Chlorbutylamin zerfällt. Zum Nachweis des letzteren wurde der Rohrinhalt mehrmals mit etwas Wasser auf dem Wasserbade eingedampft und die verbliebene hygroskopische Salzmasse mit $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumpikratlösung versetzt, worauf sich hübsche gelbe Nadeln eines Pikrats, $C_4H_8Cl \cdot NH_2$, $C_6H_3N_3O_7$ vom Schmp. 147° abschieden:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}N_4ClO_7$.

Procente: Cl 10.55.

Gef. » » 10.53.

In ihren Eigenschaften und denjenigen ihrer Derivate stimmt die von mir erhaltene Base $C_6H_{15}NO$ mit dem von Luchmann¹⁾ aus Allyleamidalkoholat, $CH_3CH(O C_2H_5)CH_2 \cdot CN$, bereiteten γ -Aethoxybutylamin, $CH_3 \cdot CH(O C_2H_5)CH_2 \cdot CH_2NH_2$, überein, wie folgende Tabelle zeigt:

	γ -Aethoxybutylamin aus Allyleamid- alkoholat (Luchmann)	Aethoxybase aus γ -Chlor- butyronitril (Bookman)
Die freie Base $C_6H_{15}NO$	Sdp. 145—146	146—148
Daraus bereitet:		
1. Das Chloroplatinat	Schmp. 192	191
2. Aethoxybutylphenylthioharnstoff	Schmp. 91.5	91—92
3. γ -Chlorbutylaminpikrat	Schmp. 146.5	147

¹⁾ Vergl. die demnächst erscheinende Abhandlung.

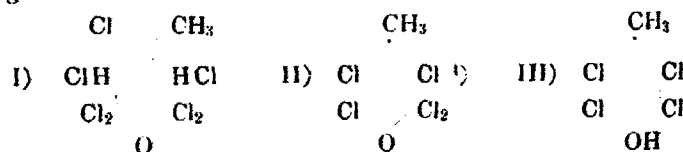
Es kann darnach als erwiesen gelten, dass die von mir bei der Reduktion des γ -Chlorbutyronitrils, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$, mittels Natrium und Alkohol gewonnene Base $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}$ gegen die Erwartung nicht δ -Aethoxybutylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$, sondern γ -Aethoxybutylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, ist. Offenbar erfolgt, wie bereits früher¹⁾ ausgesprochen, die Reaction derart, dass aus dem γ -Chlorbutyronitril durch die Wirkung des Natriumalkoholats zunächst Chlorwasserstoff abgespalten und Allylcyanid, $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ (resp. Crotonsäurenitril, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}:\text{CH}_2 \cdot \text{CN}$), gebildet wird, dass alsdann dieses die Elemente des Alkohols aufnimmt und Allylcyanidalkoholat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, bildet, welches schliesslich, wie Luchmann²⁾ gefunden, zu γ -Aethoxybutylamin reducirt wird.

607. Th. Zincke: Ueber eine neue Reihe von chinonartigen Derivaten.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 10. December.)

Gelegentlich einer in Gemeinschaft mit Hrn. W. Schneider³⁾ angeführten Untersuchung über die bei der Einwirkung von Chlor auf *p*-Toluidin entstehenden Ketochloride wurde auch das Perchlor-*p*-kresol, $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{OH}$ (III) erhalten. Wir stellten es dar durch Reduction eines Ketochlorids von der Formel $\text{C}_6\text{Cl}_5(\text{CH}_3)\text{O}$ (II), welches durch Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure aus dem Ketochlorid $\text{C}_6\text{Cl}_7\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{O}$ (I) gewonnen war. Letzteres bildet das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf *p*-Toluidin und ist leicht in grosser Menge darstellbar.



Ähnlich wie aus dem *m*-Chloranilin ein Heptachlorketon der Benzolreihe entsteht, bildet sich aus *p*-Toluidin ein solches der Toluolreihe; auch *o*- und *m*-Toluidin scheinen ähnliche Verbindungen zu geben; dieselben sind aber bis jetzt nur ölig erhalten worden.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3510—1511.

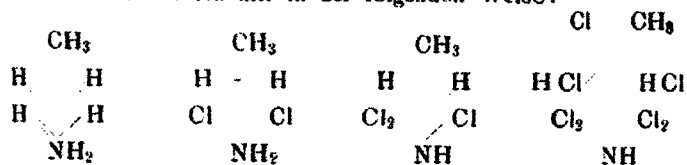
²⁾ Vergl. die demnächst erscheinende Abhandlung.

³⁾ Inaugural-Dissertation Marburg 1895.

⁴⁾ Die Stellung des einen Chloratoms ist noch unsicher, es könnte auch in *p*-Stellung zur Ketogruppe stehen.

Aus *p*-Kresol kann keine der drei obigen Verbindungen erhalten werden; die Chlorirung scheint mit der Bildung des Ketons $C_6H_2(CH_3)Cl_3O$ ihr Ende erreicht zu haben.

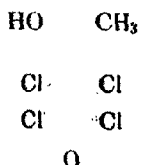
Dass die Amine sich so verhalten, beruht wohl darauf, dass hier Zwischenproducte — Imide — entstehen, welche additionsfähiger sind wie die Ketochloride. Den Verlauf der Einwirkung von Chlor auf *p*-Toluidin denke ich mir in der folgenden Weise:



schliesslich tauscht das Imid die Gruppe NH gegen Sauerstoff aus.

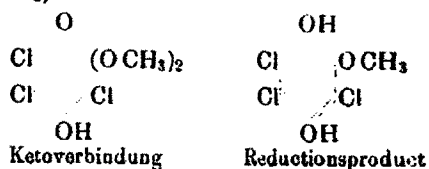
Das Tetrachlor-*p*-kresol (III) zeigt nun bei der Oxydation mit Salpetersäure ein sehr eigenartiges Verhalten; es entsteht nicht ein *o*-Chinon $C_6Cl_3(CH_3)O_2$, sondern eine Verbindung von der Formel: $C_6Cl_3H(CH_3)O_2$, d. h. es wird, ohne dass Chlor austritt, direct 1 At. Sauerstoff aufgenommen: Wird die so entstehende Verbindung der Reduction unterworfen, so bildet sich der Ausgangskörper, das Tetrachlorkresol zurück.

Die sauerstoffreichere Verbindung ist alkalilöslich; mit Acetylchlorid giebt sie eine Acetylverbindung, muss also noch eine Hydroxylgruppe enthalten. Diesem Verhalten trägt nur eine Formel ausreichend Rechnung, nämlich



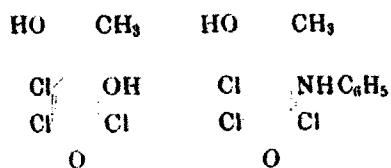
Eine andere Formel: CH_2 und $(OH)_2$ in *p*-Stellung enthaltend, erscheint unwahrscheinlich; ein solcher Körper könnte allerdings bei der Reduction wieder Tetrachlorkresol liefern, sollte aber beim Erhitzen für sich oder mit Essigsäureanhydrid 1 Mol. Wasser verlieren.

Ganz ohne Analogie steht übrigens die obige Verbindung nicht da; man kann sie vergleichen mit einem von Schaum und mir¹⁾ aus dem Ketochlorid C_6Cl_6O erhaltenen *o*-Derivat $C_6Cl_3(OH)(OCH_3)_2O$, welches ein ähnliches Verhalten zeigt; bei der Reduction geht es über in $C_6Cl_3(OH)(OCH_3)OH$



¹⁾ Diese Berichte 27, 543.

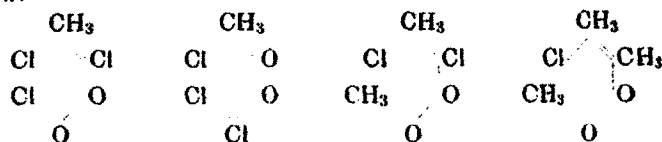
Das Oxydationsproduct steht, wie aus der obigen Formel hervorgeht, den Chinonen sehr nahe; es zeigt auch thatsächlich das Verhalten der gechlorten Chinone, so tauscht es beispielsweise leicht 1 At. Chlor gegen OH oder gegen NHC_6H_5 aus; es entstehen Verbindungen, denen wir die Formeln



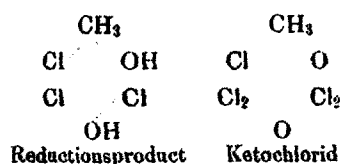
geben.

Die Stellung der zweiten Hydroxylgruppe in dem Dioxyketo-derivat hat sich mit Leichtigkeit feststellen lassen; bei der Reduction geht es in ein zweiwerthiges Phenol, $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$, über, welches die beiden Hydroxylgruppen in Metastellung enthalten muss, da es bei der Oxydation mit Salpetersäure kein Orthochinonderivat liefert.

Ein Irrthum ist hier ausgeschlossen, da durch Versuche von Bergmann¹⁾, Prenntzell²⁾, Franke²⁾ und Hodes²⁾ erwiesen worden ist, dass die gechlorten Homologen des Brenzcatechins mit derselben Leichtigkeit in Orthochinonderivate übergeführt werden können, wie Tetrachlor- und Tetrabrombrenzcatechin. Durch diese Untersuchung sind die folgenden Orthochinone bekannt geworden:



Das oben erwähnte Reductionsproduct geht beim Chloriren leicht in ein Diketochlorid über, welches sich in derselben Weise spalten lässt wie andere Metadiketochloride

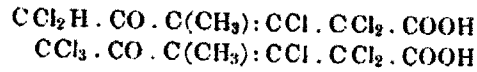


Untersucht ist die Spaltung durch Natriumacetat und durch Chlorkalk; es entstehen Säuren von den Formeln: $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{O}_3$ und $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{H}(\text{CH}_3)\text{O}_3$, d. h. es wird unter Spaltung des Sechsringes H_2O resp. Cl.OH aufgenommen. Die Constitution der beiden Säuren

¹⁾ Inaugural-Dissertation Marburg 1892.

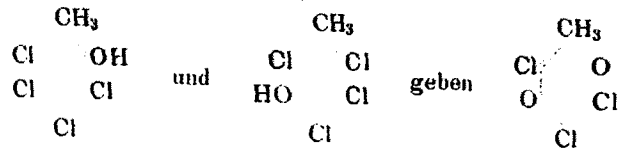
²⁾ Inaug.-Diss. Marburg 1894.

ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt worden; sind Analogieschlüsse gestattet, so werden sie durch die Formeln

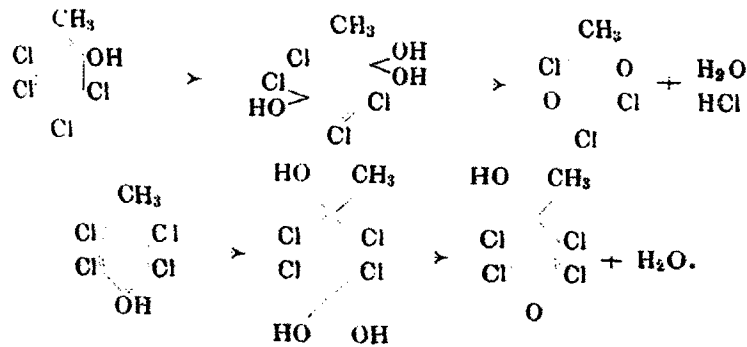


ausgedrückt werden können.

Die oben erwähnte Reaction wird sich ohne Zweifel verallgemeinern lassen; wie das Tetrachlor-*p*-kresol sich bei der Oxydation verhält, so werden sich alle Phenole verhalten, welche Hydroxyl und Alkyl in *p*-Stellung enthalten, vorausgesetzt, dass sie durch den Eintritt von Halogen oder anderen Atomen resp. Atomgruppen gegen zu weitgehende Oxydation geschützt sind. Leicht werden jedenfalls die nächsten Homologen des *p*-Kresols, also das *as*-Xylenol und das Pseudocumenol, der Reaction unterliegen. Die correspondirenden Verbindungen der *o*- und *m*-Reihe werden dagegen bei der Oxydation die wirklichen Chinone liefern; einen dahin gehenden Versuch konnte ich mit dem Tetrachlor-*o*- und -*m*-kresol ausführen, hier entsteht in der That Trichlor-*p*-toluchinon



Der Verlauf der Oxydation dürfte wohl stets der gleiche sein; zunächst wird Addition von HO, OH stattfinden und dann je nach der Constitution des oxydirten Körpers Salzsäure und Wasser oder nur Wasser austreten.



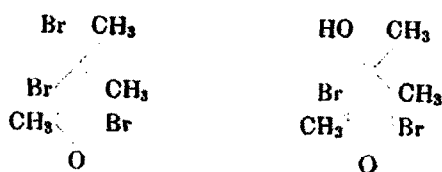
Ebenso wie die *p*-Alkylphenole (*p*-Kresol, *as*-Xylenol, Pseudocumenol u. s. w.) könnten sich die Monoalkyläther von zweiwertigen Phenolen bei der Oxydation verhalten, auch die Umwandlung von Derivaten der *p*-Oxybenzoesäuren erscheint nicht unmöglich, hier würden eigenartige α -Oxycarbonsäuren entstehen müssen.

Viel Versuche habe ich in dieser Richtung noch nicht anstellen können, da die höher gechlorten und gebromten Derivate dieser Verbindungen im Allgemeinen schwer zugänglich sind. Am nächsten liegen natürlich Versuche mit dem *as*-Xylenol resp. Xylidin und ebenso mit dem Pseudocumenol oder dem Pseudocumidin.

Mit der Einwirkung von Chlor auf Pseudocumidin habe ich mich auch schon beschäftigt, aber bis jetzt keine krystallisirenden Verbindungen erhalten können, auch das Dichlorpseudocumenol, welches sich aus dem chlorirten Amin wird darstellen lassen müssen, ist noch nicht rein erhalten worden. Leicht zugänglich ist dagegen das Dibrompseudocumol und mit diesem habe ich jetzt, veranlasst durch die Arbeiten von Auwers¹⁾, einige Versuche angestellt, welche ich kurz erwähnen will.

Auwers hat aus einem Tribromderivat, dessen Constitution noch nicht sicher ermittelt ist, das aber vorläufig als Dibrompseudocumenolbrom, also als eine Bromoxylverbindung angesehen wird, eine Reihe von Umwandlungsproducten erhalten, welche grosses Interesse verdienen, so unter Anderem auch ein Oxydibrompseudocumenol von der Formel $C_9H_{10}Br_2O_2$.

Für das Tribromid und dieses Oxyderivat schienen mir nun die Formeln:

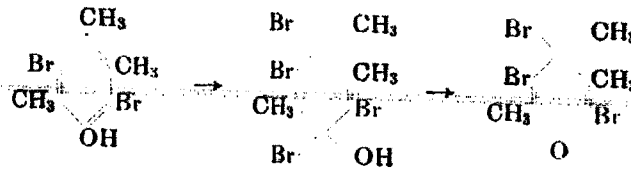


sehr wahrscheinlich zu sein, ich glaubte, dass das Oxyderivat der Reihe der Oxydationsproducte angehören würde, von welcher ich vorhin den ersten Repräsentanten beschrieben habe. Dann aber musste sich dieser Körper durch Oxydation aus dem Dibrompseudocumenol darstellen lassen; in der That nimmt das Bromderivat beim Behandeln mit Salpetersäure ein Atom Sauerstoff auf, es entsteht eine Verbindung von der obigen Formel, aber dieses Product ist isomer, nicht identisch mit der Oxyverbindung von Auwers, es schmilzt allerdings nahezu bei derselben Temperatur ($161-162^\circ$), giebt auch beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid eine bedeutend niedriger schmelzende Verbindung (Acetylverbindung?), unterscheidet sich aber scharf durch seine Unlöslichkeit in Alkali. Abgesehen von dieser letzteren Eigenschaft, welche mir nicht recht verständlich ist, gleicht die Verbindung in ihrem Verhalten dem Derivat aus Tetrachlor-*p*-kresol, so namentlich im Verhalten gegen conc. Schwefelsäure;

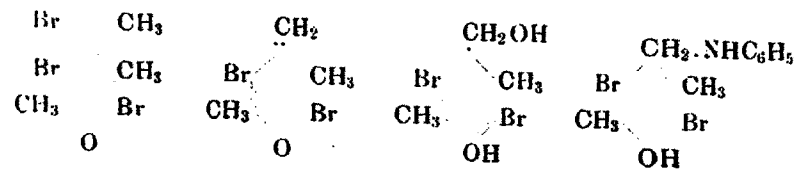
¹⁾ Diese Berichte 28, 2888.

beide verlieren Wasser, geben aber nicht, wie ich hoffte, Chinone, CH_2 und O enthaltend, sondern alkalilösliche Verbindungen (vergl. unten).

Durch dieses negative Resultat gewinnt für mich die von Auwers dem Oxyderivat gegebene vorläufige Formel bedeutend an Wahrscheinlichkeit, ich halte sie jetzt für richtig. Dem Tribromderivat gebe ich aber nach wie vor die obige Formel; es ist ein *p*-Chinonderivat, entspricht dem Oxydationsproduct und entsteht wie dieses aus dem Dibromderivat durch Oxydation, nämlich durch Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff. Auf diese Weise kann es leicht in grösserer Menge dargestellt werden.



Mit dieser Chinonformel lassen sich auch ganz gut die von Auwers beobachteten Umwandlungen erklären, man braucht nur anzunehmen, dass bei den verschiedenen Reactionen unter Abspaltung von Bromwasserstoff ein Zwischenproduct entsteht, ein Chinon: CH_2 und O enthaltend, welches nun H_2O , CH_3OH , $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ u. s. w. zu addiren vermag. Die folgenden Formeln deuten diese Auffassung der Vorgänge an:



Die stattfindenden Additionen würden vergleichbar sein mit dem Uebergang der Chinone in Hydrochinone.

Vielleicht lässt sich ein derartiges Zwischenproduct durch vorsichtiges Erhitzen aus dem Tribromid oder aus dem Oxydationsproduct darstellen und wenn hier nicht, so doch vielleicht in einer andern Reihe; ich zweifle nicht daran, dass überall, wo Methyl- und Hydroxyl-Gruppen sich in *p*-Stellung befinden, sich entsprechende Derivate bilden werden, jedenfalls beim *as*. Xylenol, möglicherweise sogar beim *p*-Kresol; es findet eben meiner Meinung nach kein principieller Unterschied zwischen der Bildung dieser Bromide und den von mir beobachteten Oxydationsproducten statt. Es ist mir allerdings noch nicht gelungen, aus dem Oxydationsproduct $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3\text{Br}_2\text{O}(\text{OH})$ die Methoxyverbindung oder das Anilid von Auwers darzustellen, aber das von ihm beschriebene Stilbderivat habe ich erhalten, es entsteht bei der oben erwähnten Schwefelsäure-Reaction.

Ich selbst habe mich mit der Einwirkung von Brom auf Phenole, abgesehen von der Untersuchung des Phloroglucins, bis jetzt nur wenig beschäftigt, absichtlich nicht, weil mir das Studium der Ketchloride noch keineswegs abgeschlossen erschien. Gerade die Beobachtung, dass auch die Amine in Ketchloride, namentlich in solche mit ganz gelöstem Benzolkern, übergeführt werden können, erweckte von Neuem Interesse für diese Verbindungen, und dass auf diesem Gebiet noch immer Beobachtungen gemacht werden können, welche nicht werthlos sind, legt wohl diese kleine Mittheilung dar.

808. Rud. Wegscheider: Ueber die Esterbildung aus Säure und Alkohol.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. December.)

Aus meinen Untersuchungen der Esterificirung der Hemipinsäure hat sich ergeben, dass nur ein Theil der Esterificirungsmethoden in ihrem Verlaufe durch die Affinitätsconstanten der sauren Hydroxyle bestimmt wird; das trifft zu bei der Esterbildung aus Salzen und Halogenalkylen und wahrscheinlich auch bei der aus Säureanhydriden und Alkoholen. Der Verlauf einer zweiten Klasse von Esterificirungsmethoden hängt von der Beschaffenheit des Säuremoleküls in anderer Weise ab, als die Affinitätsconstanten der sauren Hydroxyle; hierher gehört die Esterificirung mittels Chlorwasserstoff. Ich habe nunmehr untersucht, zu welcher von beiden Klassen die Esterificirung mittels Schwefelsäure und Alkohol gehört, und theile das Resultat der bereits im Juli im Wesentlichen abgeschlossenen Versuche kurz mit, da mir ein Augenleiden die Benutzung der Arbeitsnotizen noch für einige Zeit unmöglich macht.

Lässt man Methylalkohol unter Zusatz von einem Achtel seines Volums concentrirter Schwefelsäure auf Hemipinsäure einwirken, so erhält man β -Hemipinmethylestersäure. Symmetrische Tribrombenzoesäure wird unter gleichen Umständen nicht esterificirt. Die Esterificirung mit Alkohol und Schwefelsäure verläuft daher genau so, wie die mit Chlorwasserstoff, und ich nehme daher auch bei ihr eine intermediäre Anlagerung an das Carbonyl des Carboxyls an. Ich habe bereits früher auseinandergesetzt, dass zu erwarten wäre, dass die Esterificirung mittels Schwefelsäure analog der aus Salzen mit Jodalkylen verlaufen würde, wenn die Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel wirken würde. Um zu prüfen, ob unter anderen Versuchsbedingungen ein derartiger Reactionsverlauf eintritt, habe ich die

Esterificirung auch mit einem Gemisch gleicher Volumtheile von Methylalkohol und Schwefelsäure vorgenommen. Hierbei liefert die Hemipinsäure fast ausschliesslich Neutralester; die symmetrische Tribrombenzoësäure wird theilweise esterificirt. Es muss daher weiteren Versuchen vorbehalten bleiben zu entscheiden, ob bei Anwendung von viel Schwefelsäure dieselbe als anlagerndes oder als direct wasserentziehendes Mittel wirkt. Die Anwendung der Säure in statu nascendi hat auf den Charakter der Reaction keinen Einfluss.

Denn lässt man Methylalkohol und Schwefelsäure nur kurze Zeit auf saures hemipinsaures Kali einwirken, so tritt überhaupt keine merkliche Esterbildung ein.

Dass Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure nicht lediglich den Austritt von Wasser aus Säure und Alkohol befördern, sondern den Charakter der Reaction verändern, geht am deutlichsten daraus hervor, dass Hemipinsäure mit Methylalkohol bei 100° C. nicht β - sondern α -Estersäure liefert. Ob aber bei dieser Reaction direct aus Säure und Alkohol Wasser abgespalten wird, lasse ich dahingestellt. Benzoësäure wird nämlich unter den gleichen Bedingungen nicht merklich esterificirt. Dass die Hemipinsäure durch Methylalkohol im Rohr viel leichter esterificirt wird, als Benzoësäure, könnte durch die intermediäre Bildung von Hemipinsäureanhydrid erklärt werden; das Anhydrid giebt ja mit Alkoholen α -Estersäuren. In der That geht die Hemipinsäure bei 100° C. in geringem Maasse in Anhydrid über; denn bei fortgesetztem Trocknen bei dieser Temperatur erhält man keine völlige Gewichtsconstanz, sondern eine stetige geringe Abnahme.

Im Anschluss an die zwischen V. Meyer, Brühl und mir stattgefundenen Erörterungen über den Zusammenhang zwischen Esterificirung und Verseifung möchte ich noch einen Punkt neuerdings hervorheben, der mir nicht genügend beachtet worden zu sein scheint. Wie ich gezeigt habe, ist das stärkere Carboxyl nicht immer das leichter verseifbare, da bei den Neutralestern der Hemipinsäure zuerst das schwächere Carboxyl verseift wird. Die letzte Prioritätserörterung Brühl's kann ich nicht als völlig zutreffend anerkennen, denn sie liefert kein richtiges Bild der Entwicklung der Frage. Ich erwähne nur, dass Brühl früher einen Zusammenhang zwischen der Affinitätsconstante der Carboxyle, der Esterificirbarkeit im Allgemeinen und der Verseifbarkeit aufgestellt hat, jetzt aber die Priorität für einen viel engeren Satz beansprucht. Da jedoch der Sachverhalt für den aufmerksamen Leser der betreffenden Abhandlungen leicht zu erkennen ist, glaube ich nicht näher darauf eingehen zu müssen.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.

609. Robert Funk: Ueber den Schwefel- und Kohlenstoffgehalt des Zinks.

[Mittheilung aus der Physikalisch-technischen Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 14. December.)

Die kürzlich von Mylius und Fromm¹⁾ mitgetheilten Versuche über die Herstellung von reinem Zink beziehen sich besonders auf die metallischen Verunreinigungen, während die nichtmetallischen Elemente weniger Berücksichtigung gefunden haben. Man weiss allerdings, dass diese Verunreinigungen im Zink relativ gering sind; die meisten Erfahrungen hat man in betreff des Arsengehalts, der sich im gereinigten Zink völlig vermeiden lässt. Dasselbe gilt anscheinend auch vom Phosphor.

Gleichwohl weist der Geruch des aus Zink mit Säure entwickelten Wasserstoffgases auf das Vorhandensein von flüchtigen Wasserstoffverbindungen hin. Schwefel und Kohlenstoff sind diejenigen Elemente, an die man hier zunächst denken muss.

I. Der Schwefelgehalt des Zinks.

Für die Bestimmung der sehr geringen Menge von Schwefel im Zink habe ich mich einer Reaction bedient, welche E. Fischer²⁾ früher in Vorschlag gebracht hat und welche auf der Ueberführung des Schwefelwasserstoffs in Methylenblau durch *p*-Amidodimethylanilin und Eisenchlorid beruht.

Die grosse Empfindlichkeit der Reaction hebt schon Fischer hervor; ich konnte in 30 ccm Flüssigkeit noch 0.001 mg Schwefelwasserstoff an der Blaufärbung erkennen und grössere Gehalte durch die intensivere Färbung gut davon unterscheiden, so dass eine colorimetrische Bestimmung für meinen Zweck am Platze erschien.

Als Absorptionsmittel für den Schwefelwasserstoff hat sich am besten eine Mischung aus gleichen Volumentheilen einer 2procentigen Zinksulfatlösung und einer $\frac{1}{2}$ procentigen Ammoniaklösung bewährt.

Die Bestimmung wurde in folgender Weise ausgeführt: In einem Kölbchen von 200 ccm Inhalt mit aufgeschliffenem Tropftrichter wird das Zink mit Salzsäure in Lösung gebracht; das sich entwickelnde Gas tritt durch ein schräges Pettenkofer'sches Rohr, welches mit 25 ccm des Absorptionsmittels beschickt ist und zum Schutz gegen den Schwefelwasserstoff der Atmosphäre ein Waschflasche mit Natronlauge trägt.

Nach beendeter Auflösung des Zinks, welche oft lange Zeit in Anspruch nimmt, wird der Inhalt des Rohres in ein kleines, etwa 40 ccm fassendes, cylindrisches Standgläschen gegossen, das Rohr

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 9, 144.

²⁾ Diese Berichte 16, 2234.

mit 2 ccm verdünnter Salzsäure ausgespült, und die vereinigte, nunmehr saure Lösung bis auf 30 ccm verdünnt. Darauf versetzt man die Mischung mit 1 ccm einer Lösung von *p*-Amidodimethylanilin in Salzsäure (1 : 500) und fügt einen Tropfen einer 10procentigen Eisenchloridlösung hinzu. Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff tritt innerhalb weniger Minuten Blaufärbung ein, welche sich nicht wieder verändert und nun mit anderen Färbungen verglichen werden kann, welche auf ähnliche Weise in Lösungen von bekanntem Gehalt an Schwefelwasserstoff hervorgerufen werden.

Die käuflich bezogene Salzsäure war niemals ganz frei von schwefliger Säure resp. Schwefelwasserstoff. Zur Reinigung wurde sie mit einer Spur chlorsauren Kalis gekocht, und der Ueberschuss an Chlor durch reines Zink oder durch Zusatz von etwas Alkohol entfernt.

Die Wirksamkeit des Absorptionsmittels und die Zuverlässigkeit der Methode geht aus einer Reihe von hier nicht mitgetheilten Beleganalysen hervor.

Für die Ausführung der Bestimmungen kommt nun in Betracht, dass, wie ich gefunden habe, das Zink bei der Aufbewahrung im Laboratorium sich stets mit einer dünnen Schicht von Schwefelzink umkleidet, welche man entfernen muss; es ist daher durchaus nothwendig, das zu analysirende Zink vor dem Versuch mit Salzsäure anzuätzen.

Die Schwefelbestimmung in gereinigten Zinksorten ergab folgende Resultate:

Material	Menge g	Schwefel- gehalt mg	In Millionteln
Zink II von Kahlbaum . . .	22	0.005	0.23
Dasselbe	22	0.0048	0.22
Dasselbe wiederholt geschmolzen und filtrirt	20	—	—
Zink von Trommsdorff . . .	17	0.003	0.18
Zink von Morck, »absolut chem. rein«	23	—	—
Zink besonders rein von Kahlbaum	24	—	—
Dasselbe gewalzt	22	0.008 ¹⁾	0.36
Zink elektrolytisch gereinigt und sublimirt ²⁾	20	0.002	0.10

¹⁾ Offenbar ist beim Walzen des Zinkstückes die an der Oberfläche haftende Sulfidschicht eingepresst worden.

²⁾ Da sich das Zink wegen seiner grossen Reinheit nur sehr schwierig auflöste, wurde ein Stückchen Platindrath hinzugeworfen.

Man erhält also Werthe für den Schwefelgehalt des gereinigten Zinks, welche zwischen 0 und $2\frac{1}{2}$ Theilen Schwefel in 10 Millionen Theilen Zink schwanken.

Ein einfaches Mittel, die letzten nachweisbaren Spuren von Schwefel aus Zink zu entfernen, besteht in dem mehrfachen Umschmelzen und Filtriren des Metalls durch einen Asbesttrichter. Es scheint daher, dass Schwefel im geschmolzenen Zink nicht merklich löslich ist, und dass der kleine Schwefelgehalt mancher Zinksorten auf suspendirte Theile von Zinksulfid zurückgeführt werden muss.

II. Der Kohlenstoffgehalt des Zinks.

Da der Gehalt der gereinigten Zinksorten an Kohlenstoff nur gering sein kann, so bedarf es scharfer Methoden zur Prüfung.

Herr Fromm hat in der Reichsanstalt versucht, die bei der Nischenanalyse so wirksame Verbrennung auf nassem Wege mit Hülfe von Chromschwefelsäure auf das Zink anzuwenden; technisch ist das Verfahren wohl ausführbar und vielleicht zur Analyse des rohen Metalls zweckmässig; bei der Oxydation des gereinigten Zinks erhielt man stets eine kleine Menge Kohlensäure; es zeigte sich aber bei wiederholten Versuchen, dass es nicht möglich war, das Oxydationsmittel so vollständig von organischen Stoffen zu befreien, wie es für diesen Zweck nothwendig erschien, und darum musste auch dieser Weg aufgegeben werden.

Bei meinen Versuchen wurde ein günstiger Erfolg durch ein Verfahren erzielt, bei welchem die Verbrennung des Zinks durch Sauerstoff unter Vermittlung von Kupferoxyd geschieht.

Ein gewöhnliches starkwandiges Brennrohr ist an einem Ende zugeschmolzen und etwa 8 cm von diesem Ende entfernt zu einem Winkel von 140° umgebogen. In den kurzen Schenkel füllt man chloresaures Kali, welches durch Schmelzen von jeder Spur organischer Substanz befreit war, und setzt einen losen Asbestpfropfen davor; der längere Schenkel wird bis zur Hälfte etwa mit gekörntem Kupferoxyd beschickt; alsdann folgt das zu verbrennende Zink in einem Porzellanschiffchen oder Röhren, und darauf wieder eine längere Schicht Kupferoxyd.

Man evacuirt das Rohr mit einer Quecksilberluftpumpe und beginnt mit dem Erhitzen. Ist das Zink verflüchtigt, so erhitzt man vorsichtig das chloresaure Kali; in dem Moment, wo Atmosphärendruck im Rohr herrscht, setzt man dasselbe mit einem Pettenkofer'schen Rohr, welches als Absorptionsgefäss dient, in Verbindung.

Als Absorptionsmittel hat sich ausser Barytwasser eine von Dupré und Hake¹⁾ vorgeschlagene 2procentige basische Bleiacetatlösung bewährt, deren Empfindlichkeit sehr gross ist.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. (1879) 35, 159.

Auch hier wurde die Zuverlässigkeit der Methode durch Beleganalysen erwiesen.

Bei Anwendung genügender Vorsichtsmaassregeln ergaben die Zinkpräparate, welche zur Aufsuchung des Schwefels gedient hatten, beim Verbrennen von 10 g häufig gar keine Trübung der Bleiacetatlösung; bisweilen entstand eine solche; dieselbe war aber so gering, dass sie durch weniger als $\frac{1}{2}$ mg Kohlenstoff hervorgerufen sein musste. Bei Anwendung von Barytwasser blieb die Trübung stets aus.

Es ergab sich ferner, dass in einem weniger reinen kohlenstoffhaltigen Zink (Zink II von Kahlbaum), welches mehrfach umgeschmolzen und durch Asbestrichter filtrirt worden war, kein Kohlenstoff nachzuweisen war. Dies scheint darauf hinzuweisen, dass ein etwa vorhandener Gehalt an Kohlenstoff im Zink niemals gelöst, sondern in irgend einer Gestalt darin suspendirt ist, wie man es auch für das rohe Zink öfters gefunden hat.

Es ist also nicht schwierig, Zinkmetall soweit zu reinigen, dass der darin vorhandene Gehalt an Kohlenstoff kleiner ist als 1 : 100000.

Aus meiner Mittheilung geht hervor, dass man auch bei der kürzlich von R. Lorenz¹⁾ empfohlenen Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink keine Verunreinigung des Metalls durch die Kohle der Anode zu fürchten hat.

Endlich ist zu bemerken, dass meine Beobachtungen in Uebereinstimmung sind mit denen von Violette²⁾, welcher fand, dass das aus gereinigtem Zink durch reine verdünnte Säure entwickelte Wasserstoffgas keine merkliche Menge Kohlenwasserstoff enthalte.

Die vorstehende Arbeit ist ausführlicher in der Zeitschrift für anorganische Chemie mitgetheilt.

Ergebniss der Versuche.

1. Schwefel lässt sich im Zink noch nachweisen in einer Verdünnung von 1 : 10 Mill., Kohle noch in einer solchen von 1 : 100000.
2. Die gereinigten Zinksorten des Handels enthalten gewöhnlich Spuren von Schwefel und mitunter Spuren von Kohle.
3. Schwefel und Kohlenstoff sind im metallischen Zink nicht merklich löslich.
4. Zink lässt sich durch Schmelzen und Filtriren von Schwefel und Kohle befreien.
5. Der Geruch des aus Zink mit Säuren entwickelten Gases ist grösstentheils auf Schwefelwasserstoff zurückzuführen.

Charlottenburg, im December 1895.

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 10, 78. ²⁾ Compt. rend. 77, 910.

610. L. Darmstaedter und J. Lifschütz:
Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung des Wollfettes.

(Eingegangen am 14. December.)

Bei Gelegenheit der Nachprüfung der Herbig-Cochenhausen-
 schen Arbeiten¹⁾, über die der Eine von uns berichtet hat²⁾, wurde
 die theilweise Verseifung des Wollfettes studirt und dabei die nach-
 folgenden Producte in den alkalischen Abwässern vorgefunden.

Die alkalischen Abwässer wurden bis zum dicken Brei einge-
 dampft und mit verdünntem Alkohol aufgenommen. Ein grosser Theil
 der braunen Masse geht dabei in Lösung, während ein unlöslicher
 krystallinischer Rest A zurückbleibt.

Das Filtrat wurde mit Alkohol stärker verdünnt und gegen
 Phenolphthaleïn mit Salzsäure neutralisirt, wobei sich eine Seife B in
 braunen schweren Flocken ausscheidet, die abfiltrirt und mit ver-
 dünntem Alkohol gewaschen wurde. Das Filtrat dieser Seife B reu-
 girt auf Lakmus stark alkalisch. Es wurde nun mit Salzsäure auch
 gegen diesen Indicator neutralisirt, wobei sich ein seifenartiger
 Körper C in hellgelben Flocken ausscheidet, der wie oben gewaschen
 wurde. Nach Eindampfen dieses letzten Filtrats bleibt neben den
 Mineralsalzen eine Fettmasse D zurück, die zum grössten Theil aus
 fremden (dem Wollfett nicht angehörenden) Fettsäuren besteht, welche
 von der Seife des Wollwaschprocesses herrühren und 20 bis 28 pCt.
 des Handelswollfettes ausmachen.

Reinigung der obigen Körper.

A.

Der in verdünntem, kaltem, alkalischem Alkohol unlösliche Theil
 wurde abfiltrirt, erst mit verdünntem, dann mit starkem Alkohol
 ausgewaschen, mit Wasser aufgenommen und unter Zusatz von
 Schwefelsäure so lange gekocht, bis die ganze Masse sich an der
 Oberfläche in weichen, grauen Krümen ansammelte. Die graue Masse
 wurde abgehoben, in Wasser suspendirt und mit Aether 6 bis 8 Mal
 gut ausgeschüttelt.

Der in Aether unlösliche Theil A 1

wurde filtrirt und aus abs. Alkohol wiederholt umkrystallisirt und so
 ein weisses, geschmack- und geruchloses Pulver erhalten, das in
 Wasser, Aether, Mineralsäuren und Alkalien unlöslich ist. In conc.
 Schwefelsäure löst es sich bei gelinder Wärme mit hellgelber Farbe
 auf. Es giebt weder mit Chloroform und Schwefelsäure, noch mit
 Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure die Cholesterin- resp. Iso-

¹⁾ Dingler's Polyt. Journ. Bd. 292, Heft 2—5, Bd. 297, Heft 6—7.

²⁾ Pharm. Ztg. 1895 No. 79 und 85.

cholesterinreaction. Es löst sich leicht und unverändert in warmem Eisessig resp. in dessen Anhydrid und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Nadeln wieder aus. Es löst sich ferner leicht beim Kochen mit Alkohol, Chloroform, Benzol, Benzin und ähnlichen Lösungsmitteln und scheidet sich beim Erkalten fast quantitativ wieder aus. Aus wässrigem Alkohol scheidet es sich mit Krystallwasser ($\frac{1}{2}$ Mol.) als Krystallpulver aus, das unter dem Mikroskop derblättrig aussieht und an der Luft zu stärkeähnlichen Stücken zusammenrocknet, die beim Zerreiben elektrisch werden. Es schmilzt unverändert bei $105-109^{\circ}$ und erstarrt bei $105-101^{\circ}$ zu einer weissen, harten Krystallmasse, die denselben Schmelzpunkt besitzt. Im Vacuum getrocknet, ist der Körper sehr hygroskopisch; an der Luft nimmt er das Krystallwasser wieder auf. Absolut wasserfrei konnten wir ihn nur durch 2stündiges Schmelzen bei 110° erhalten.

Die folgenden Elementaranalysen der aus verschiedenen Darstellungen erhaltenen wasserfreien Substanz ergaben Zahlen, die zur Formel $C_{10}H_{20}O$ gut stimmen:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O$.

Proc.: C 76.92, H 12.82.

Gef. » » 76.84, 76.74, » 12.85, 13.11.

Die Herkunft dieses mit dem Menthol gleich zusammengesetzten Körpers, sein Verhalten, sowie seine Zahlen lassen kaum einen Zweifel übrig, dass hier ein bis jetzt noch unbekannter, fester Alkohol der ungesättigten Reihe $C_nH_{2n}O$ vorliegt, wofür auch seine Fähigkeit, Brom aufzunehmen, spricht. Für eine Verdoppelung des Moleküls liegt zur Zeit keinerlei Anlass vor. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert er eine Säure, deren Untersuchung uns noch beschäftigt. Seine Acetylverbindung erhält man durch vorsichtigen Zusatz von conc. Schwefelsäure zur Lösung in Essigsäureanhydrid bei gelinder Wärme, bis die Lösung sich dunkel färbt. Auf Zusatz von verdünntem Alkohol fällt die Verbindung gallertartig aus.

Der ätherische Auszug A2

wurde abdestillirt und der Rückstand dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden daraus kleine, sternförmig zusammengefügte Nadeln erhalten, die bei $82-87^{\circ}$ C. unverändert schmelzen und bei $83-80^{\circ}$ wieder krystallinisch erstarren. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ist nicht hygroskopisch und ergab bei der Analyse dieselben Zahlen, wie die 2 Stunden bei 100° C. geschmolzene Substanz. Die folgenden Zahlen rühren ebenfalls von verschiedenen Darstellungen her und stimmen gut zur Formel $C_{11}H_{22}O$.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{22}O$

Procente: C 77.64, H 12.94.

Gef. » » 77.38, 77.88, » 13.13, 13.12.

Mit Ausnahme der erwähnten Unterschiede verhält sich dieser Körper genau wie der vorherbeschriebene und ist demnach allem Anschein nach der nächste homologe Alkohol der Reihe $C_n H_{2n} O$, an den sich wahrscheinlich der von Marchetti¹⁾ beschriebene Lanolin-Alkohol, $C_{12} H_{24} O$, als folgendes homologes Glied anschliesst.

Die Ausbeute an den genannten zwei Alkoholen beträgt 2.5—3 pCt. vom Wollfett.

Auf die Körper B, C und D, die in Untersuchung befindlich sind, sowie auf die fernere Untersuchung der Wollfettbestandtheile kommen wir in Bälde zurück.

Chem. Labor. von B. Jaffé & Darmstaedter, Lanolinfabrik, Martinikenfelde b. Berlin. December 1895.

611. Emil Fischer und Lorenz Ach: Synthese des Caffeins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Alle Versuche, die Harnsäure in Xanthin zu verwandeln, sind bisher erfolglos geblieben; denn die von Strecker²⁾ gemachte Angabe, dass diese Reaction durch Natriumamalgam bewerkstelligt werden könne, wurde später als irrtümlich erkannt.³⁾ Ebenso vergeblich hat sich der Eine von uns bemüht, aus den methylyrten Harnsäuren durch Sauerstoffentziehung mit Chlorphosphor Derivate des Xanthins zu gewinnen; an Stelle derselben erhielt er vielmehr die Parinkörper⁴⁾, von welchen die Dioxyderivate mit den Xanthinbasen isomer sind. Diese Misserfolge sind wohl hauptsächlich durch die Strukturverschiedenheit der Harnsäure und des Xanthins bedingt; denn ein Blick auf die Formeln



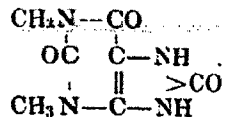
¹⁾ Gazz. chim. ital. 1895, 25, 1 vol. 22. ²⁾ Ann. d. Chem. 131, 121.

³⁾ E. Fischer, diese Berichte 17, 328. Wenn trotzdem die Strecker'sche Angabe in manchen Lehrbüchern der Chemie und namentlich der Physiologie noch immer angeführt wird, so beweist das, wie schwierig es ist, einmal eingebürgerte Irrtümer aus der Literatur verschwinden zu machen. Ich habe oft den Versuch unter den verschiedensten Bedingungen mit ganz reiner Harnsäure wiederholt und niemals Xanthin finden können.

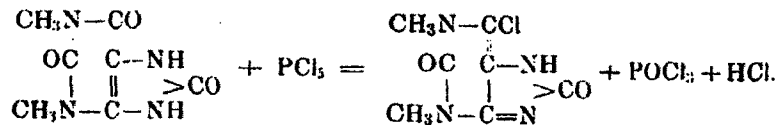
⁴⁾ E. Fischer, diese Berichte 17, 328 und 1776.

zeigt, dass der Unterschied nicht allein in der Anzahl der Sauerstoffatome, sondern auch in der Lage der doppelten Bindung und der Stellung der Wasserstoffatome besteht.

Bei der Einwirkung des Chlorphosphors auf die Harnsäure¹⁾ und ihre früher bekannten Methyl-derivate²⁾ bleibt die Structur der Kohlenstoffkette unverändert, während Sauerstoff und Wasserstoff aus dem Alloxankern entfernt wird. Um diesen Verlauf der Reaction zu verhindern, schien es uns nöthig, die beiden Wasserstoffatome des Alloxankerns durch Methyl zu ersetzen, und wir haben nur zu dem Zweck die kürzlich beschriebene neue Synthese der Harnsäure aus der Pseudoharnsäure ausgearbeitet. Wie schon in jener Mittheilung erwähnt ist, gelang dadurch auch die Darstellung der γ -Dimethylharnsäure³⁾:



Das Verhalten der Letzteren hat nun unsere Vermuthung bestätigt; denn sie verwandelt sich beim Erhitzen mit Phosphoroxchlorid und Phosphorpentachlorid auf 140–150° in das Chlorderivat des von Kossel entdeckten Theophyllins⁴⁾. Der Vorgang entspricht der Gleichung:



Das Chlortheophyllin lässt sich durch Reduction mit Jodwasserstoff sehr leicht in Theophyllin überführen, welches alle Eigenschaften der natürlichen Base besitzt. Durch weitere Methylierung des letzteren entsteht, wie schon Kossel nachgewiesen hat, Caffein. Ebenso leicht kann nach unserer Erfahrung das Chlortheophyllin in Chlorcaffein übergeführt werden, dessen Reduction zum Caffein gleichfalls schon bekannt ist⁵⁾.

Durch diese Beobachtungen ist die totale Synthese des Theophyllins und Caffeins möglich geworden. Der Uebersicht halber stellen wir hier die wichtigsten Phasen derselben zusammen:

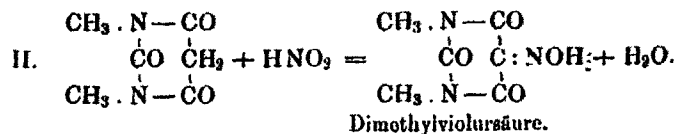
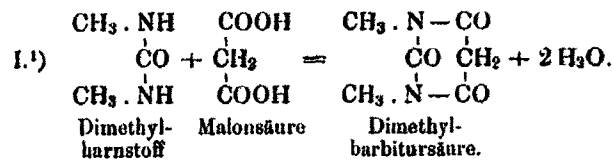
¹⁾ Ueber diesen Vorgang werden wir bald nähere Mittheilung machen.

²⁾ a. a. O. Vgl. auch diese Berichte 28, 2480.

³⁾ Diese Berichte 28, 2475.

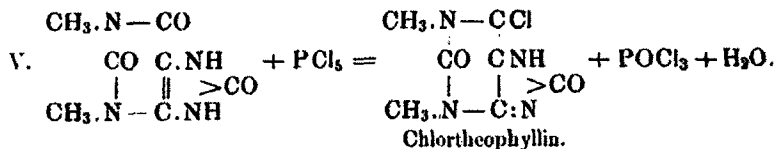
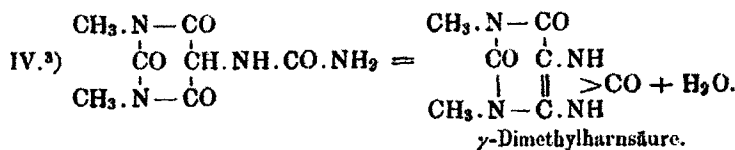
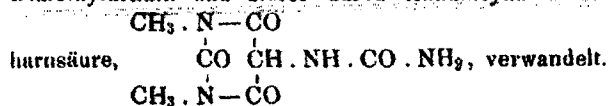
⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 298.

⁵⁾ E. Fischer, Ann d. Chem. 215, 263.

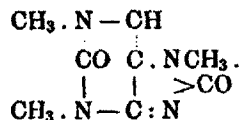


Der Vorgang ist im Folgenden näher beschrieben.

III.²⁾ Dimethylviolursäure wird sehr leicht durch Reduction in Dimethyluramil und dieses durch Kaliumcyanat in Dimethylpseudo-



VI. Chlortheophyllin giebt bei der Reduction Theophyllin und dieses bei der Methylierung Caffein:



Einen praktischen Werth kann die Synthese vorläufig nicht beanspruchen, da die Zahl der Operationen viel zu gross und in Folge dessen das Verfahren zu kostspielig ist. Anders würde sich die Frage gestalten, wenn es gelingt, die Harnsäure direct so zu methylieren, dass 2 Methylgruppen in den Alloxankern eintreten.

Das Caffein wird schon jetzt in erheblicher Menge als Heilmittel verbraucht und für den Zweck aus Theeabfällen dargestellt. Ungleich grössere Bedeutung aber hat dasselbe als derjenige Bestandtheil des

¹⁾ Mulder, diese Berichte 12, 466.

²⁾ Techow, diese Berichte 27, 3084 und 3088.

³⁾ a. a. O.

Kaffees und Thees, welcher die belebende Wirkung dieser Getränke auf die Nerven- und Herzthätigkeit ausübt. Sobald die Base durch die künstliche Bereitung ein billiges Material wird, kann man daran denken, einen wirklichen Ersatz für Kaffee und Thee zu schaffen, indem man den schon gebräuchlichen oder noch verfeinerten Surrogaten durch Zusatz von Caffein auch die physiologische Wirkung der natürlichen Genussmittel ertheilt.

Wir glauben deshalb, dass die Industrie sich früher oder später der Caffein-Synthese bemächtigen und dabei wahrscheinlich die von uns gefundenen Beziehungen zwischen der Harnsäure- und Xanthin-Gruppe benutzen wird.

Verwandlung der γ -Dimethylharnsäure in Chlortheophyllin.

1. Theil reine, scharf getrocknete und sehr fein gepulverte Dimethylharnsäure wird mit 2 Theilen Phosphorpentachlorid und 4 Theilen Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr möglichst gut gemischt und auf 156° erhitzt. Dabei ist es vortheilhaft, während der ersten Stunde des Erhitzens den Röhreninhalt durch Schütteln möglichst zu mischen, um das Zusammenbacken der Dimethylharnsäure zu verhindern. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden ist dieselbe zum grössten Theil gelöst und die Flüssigkeit braun gefärbt, bald darauf beginnt die Krystallisation des Chlortheophyllins, dessen feine Nadeln schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Nach $2\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen lässt man erkalten, trennt die Krystalle von der tief dunklen Mutterlauge durch Absaugen und wäscht dieselben mit Aether. Das schmutziggraugelbe Product wird mit der 10fachen Menge absolutem Alkohol ausgekocht, wobei ein verhältnissmässig kleiner Rückstand bleibt. Aus dem Filtrat scheidet sich in der Kälte das Chlortheophyllin langsam in feinen Nadeln ab. Die eingedampfte Mutterlauge liefert eine zweite Krystallisation. Die Ausbente an diesem schon recht reinen Product beträgt 45—50 pCt. der angewandten Dimethylharnsäure. Bei einem Versuche, wo die Temperatur auf $140-145^{\circ}$ gehalten und der Röhreninhalt durch eine mechanische Vorrichtung (Wippe) fortwährend bewegt wurde, stieg sie sogar auf 60 pCt. Zur weiteren Reinigung wird das Chlortheophyllin in ganz schwach alkalischer Lösung mit Thierkohle kurze Zeit erwärmt, aus dem Filtrat durch Salzsäure wieder gefällt und schliesslich aus heissem Aceton umkrystallisirt. Es bildet dann feine, meist büschelförmig vereinigte Nadeln, welche nur einen ganz schwachen Stich ins Gelbe besitzen und die Formel $C_7H_7N_4O_2Cl$ haben.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_4O_2Cl$

Procente: C 39.16, H 3.26, N 26.1, Cl 16.54.

Gef. » » 39.29, » 3.52, » 25.59, » 16.56.

Das Chlortheophyllin schmilzt nicht ganz scharf gegen 300° unter Zersetzung. In heissem Alkohol ist es leicht, in Aceton etwas schwerer und in Chloroform schon recht schwer löslich. Von kochendem Wasser verlangt es mehr als 150 Theile zur Lösung, sehr viel leichter wird es von starken Mineralsäuren gelöst. Es besitzt selbst ziemlich stark saure Eigenschaften, denn seine wässrige Lösung reagirt sauer und es löst sich leicht in verdünnten Alkalien und Ammoniak. Das Natriumsalz wird aus der concentrirten wässrigen Lösung durch starke Natronlauge in feinen weissen Nadeln gefällt. Aehnlich verhält sich die Kaliumverbindung. Das Silbersalz, dessen Bereitung später beschrieben wird, bildet ebenfalls feine, farblose Nadeln, die sich aber am Lichte allmählich färben und in Wasser so gut wie unlöslich sind. Durch längeres Erhitzen mit überschüssigen Alkalien wird das Chlortheophyllin völlig zerstört, dasselbe sündet sehr rasch statt beim Erwärmen mit starker Salpetersäure. Mit Chlorwasser giebt es die bekannte Reaction des Xanthins und seiner Derivate.

Verwandlung des Chlortheophyllins in Theophyllin.

Dieselbe geschieht sehr leicht durch Reduction mit Jodwasserstoff. Erwärmt man das Chlortheophyllin mit der 8fachen Menge starker Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade, so löst es sich und die Flüssigkeit färbt sich bald tief braun. Zur Reduction des Jods ist es zweckmässig, gepulvertes Jodphosphonium zuzusetzen und die Wirkung des letzteren durch öfteres Umschütteln zu beschleunigen. Unter diesen Bedingungen ist die Reduction des Chlortheophyllins in 15—20 Minuten beendet, was man leicht an der Farbe der Lösung erkennt. Bei Anwendung von weniger Jodwasserstoff dauert dieselbe entsprechend länger. Wird die Flüssigkeit jetzt auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, so bleibt jodwasserstoffsäures Theophyllin als schwach gefärbte Krystallmasse zurück. Um daraus die Base ohne Verlust abzuscheiden, löst man in Wasser, fügt Ammoniak bis zur alkalischen Reaction hinzu und verdampft den Ueberschuss des letzteren. Beim Abkühlen fällt dann das Theophyllin krystallinisch aus; es wird filtrirt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und aus der 8fachen Menge heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Es bildet dann schöne farblose Nadeln, welche, an der Luft getrocknet, die von Kossel festgestellte Formel $C_7H_8N_4O_2 + H_2O$ haben.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_4O_2 + H_2O$.

Procents: H_2O 9.09.

Gef. » » 9.07.

Die getrocknete Base gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_4O_2$.

Procente: C 46.67, H 4.44, N 31.11.

Gef. » » 46.46, » 4.53, » 31.14.

Die Ausbeute an Theophyllin ist, abgesehen von den unvermeidlichen Verlusten, fast quantitativ. Das Präparat zeigte volle Uebereinstimmung mit einer Probe Theophyllin, welche Hr. Kossel uns zur Verfügung stellte. Der Vergleich erstreckte sich auf den Schmelzpunkt, den äussern Habitus der Krystalle, die Löslichkeit in Wasser, auf die Silberverbindung und das Aurochlorat. Schliesslich haben wir auch noch unser Präparat nach den Angaben von Kossel in Caffein übergeführt, dessen Schmelzpunkt mit dem des natürlichen Caffeins ganz gleich gefunden wurde.

Der Thee enthält nach der Angabe von Kossel das Theophyllin in so geringer Menge, dass seine Gewinnung daraus eine wenig lohnende Aufgabe ist. Durch die vorliegende Synthese wird die Base trotz der grossen Zahl der Operationen leichter zugänglich. Man geht dabei am besten von dem Caffein aus und verwandelt dasselbe nach unserer Vorschrift (diese Berichte 28, 2475) in Dimethyluramil. Letzteres geht bei Anwendung von reinem Kaliumcyanat fast quantitativ in Dimethylpseudoharnsäure über. Diese liefert beim Schmelzen mit Oxalsäure 60 pCt. γ -Dimethylharnsäure, aus welcher man 35—40 pCt. reines Theophyllin gewinnt. Die Ausbeute an letzterem beträgt deshalb etwa 10 pCt. des angewandten Caffeins und die Arbeit ist nicht allzu gross, da die Operationen leichter auszuführen sind, als man nach der Natur der Reactionen vermuthen sollte.

Verwandlung des Chlortheophyllins in Chlorcaffein.

Dieselbe gelingt sehr leicht durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz. Um das letztere zu bereiten, löst man 1 g Chlortheophyllin in etwa 40 ccm Ammoniak, fügt eine Lösung von 2 g Silbernitrat und dann so viel starkes Ammoniak hinzu, bis der sehr voluminöse Niederschlag wieder gelöst ist. Verjagt man jetzt das Ammoniak durch Erhitzen, so fällt das Silbersalz in feinen, farblosen Nadeln aus, welche bei längerer Dauer der Operation eine graue Farbe annehmen. Seine Menge ist ungefähr gleich der des angewandten Chlortheophyllins, da ein Theil des Salzes in Lösung bleibt. Das bei 100° getrocknete Präparat wurde mit der gleichen Menge Jodmethyl und dem doppelten Gewicht Aether im geschlossenen Rohr 20 Stunden auf 100° erhitzt. Um das Chlorcaffein, welches über den Silbersalzen als weisse Krystallmasse abgesetzt war, zu isoliren, wurde der Röhreninhalt nach dem Verdampfen des Aethers mit ungefähr 50 Theilen Wasser ausgekocht und das aus der filtrirten Lösung beim Erkalten

krystallisirende Chlorcaffein aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Seine Menge betrug ungefähr 50 pCt. der Theorie. Das Product schmolz zusammen mit einer Probe von reinem Chlorcaffein an demselben Thermometer bei 187—188° und besass auch die übrigen Eigenschaften desselben.

Einwirkung von Phosphorpentabromid und Phosphoroxychlorid auf γ -Dimethylharnsäure.

Die Reaction verläuft ähnlich wie bei Anwendung von Pentachlorid und liefert das Bromtheophyllin. Daneben entsteht aber auch, wahrscheinlich durch die Wirkung des Oxychlorids, Chlorthetheophyllin. Das Product ist also ein Gemenge der beiden Halogenverbindungen, deren Trennung uns noch nicht gelungen ist. 2 Theile scharf getrocknete und fein zerriebene γ -Dimethylharnsäure wurden mit 7 Theilen Phosphoroxychlorid und 4 Theilen Phosphorpentabromid im geschlossenen Rohr unter öfterem Umschütteln 2 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 145—150° erhitzt. Zuerst ging der grösste Theil der festen Substanz in Lösung, dieselbe färbte sich röthlich-braun und schied schon in der Wärme eine reichliche Menge von kleinen, gelbbraunen Krystallen ab. Dieselben wurden nach dem Erkalten abgesaugt, mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Mit starker schwefliger Säure übergossen und erwärmt, verwandelt sich dieses Product in ein wenig gefärbtes, schwer lösliches krystallinisches Pulver, dessen Menge 60—70 pCt. der angewandten γ -Dimethylharnsäure betrug. Dasselbe wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, mit etwas Thierkohle kurze Zeit gekocht, mit Salzsäure wieder ausgefällt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. So resultirten mikroskopisch kleine, farblose Spiesse, welche gegen 320° unter völliger Zersetzung schmolzen. Das Product ist nach der Analyse ein Gemisch von ungefähr 2 Gewichtstheilen Bromtheophyllin und 1 Theil Chlorthetheophyllin.

Analyse: Berechnet für ein Gemisch von $\frac{2}{3}$ Bromtheophyllin und $\frac{1}{3}$ Chlorthetheophyllin

Procente: C 34.66, H 2.89, N 23.12, Halogen 26.1.

Gef. » » 34.7, » 3.12, » 22.3, » 26.4.

Aus dem gefundenen Halogensilber ist das Halogen nach dem angenommenen Mischungsverhältniss 1 Theil Chlorthetheophyllin zu 2 Theil Bromtheophyllin berechnet.

In seinen äusseren Eigenschaften ist das Präparat dem reinen Bromtheophyllin sehr ähnlich, durch Jodwasserstoff wird es unter denselben Bedingungen, wie sie zuvor für das Chlorthetheophyllin beschrieben worden sind, reducirt und glatt in Theophyllin verwandelt.

Bromtheophyllin.

Da die zuvor beschriebene Methode stets ein Gemisch von Brom- und Chlorthetheophyllin giebt, so haben wir zum Vergleich die reine

Bromverbindung aus dem Theophyllin selbst bereitet. Die bei 110° scharf getrocknete und fein gepulverte Base wird mit der fünffachen Menge trockenem Brom zunächst im geschlossenen Rohr 4 Stunden auf 100° und dann nach dem Oeffnen des Rohrs im Oelbad langsam auf 150° erhitzt, bis im Laufe von etwa einer halben Stunde die Entwicklung von freiem Brom aufgehört hat. Die noch immer schwach braunroth gefärbte, trockne Masse wird nun zerrieben und mit starker schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, wobei man zweckmässig, um Flüssigkeit zu sparen, noch Schwefeldioxyd einleitet. Schliesslich wird gelinde erwärmt, bis die feste Masse ganz entfärbt ist. Der grösste Theil des Bromtheophyllins, welches eine sehr schwache Base ist, bleibt hierbei ungelöst. Dasselbe wird filtrirt, mit Wasser gewaschen, dann in warmer, verdünnter Natronlauge gelöst, mit Thierkohle rasch entfärbt, durch Säuren sofort wieder ausgefällt und endlich aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Für die Analyse war das Präparat bei 110° getrocknet.

Berechnet für $C_7H_7N_4O_2Br$.

Procente: C 32.41, H 2.70, N 21.63, Br 30.89.

Gef. » » 32.65, » 2.96, » 21.58, » 30.30.

Das Bromtheophyllin krystallisirt aus Alkohol, worin es übrigens ziemlich schwer löslich ist, beim Erkalten in sehr kleinen, farblosen Spiessen, welche beim raschen Erhitzen nicht ganz constant zwischen 315 und 320° (uncorr.) unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen. In heissem Wasser ist es sehr schwer löslich, von starken Säuren wird es etwas leichter aufgenommen. In überschüssigem Ammoniak und in verdünnten Alkalien ist es leicht löslich, concentrirte Laugen fällen aber aus dieser Lösung die krystallinischen Alkalisalze. Das Silbersalz fällt aus der ammoniakalischen Lösung beim Wegkochen des Ammoniaks als farbloser, amorpher Niederschlag. Durch Jodwasserstoff wird die Bromverbindung leicht in Theophyllin zurückverwandelt.

Ueberführung der Dimethylbarbitursäure in Dimethylviolursäure.

Nach einer kurzen Angabe von A. Baeyer¹⁾ verwandelt sich die Barbitursäure durch die Wirkung von Kaliumnitrit in Violursäure. Derselbe Vorgang findet, wie zu erwarten war, sehr leicht bei der Dimethylverbindung statt. 2 g Dimethylbarbitursäure wurden in 14 ccm warmem Wasser gelöst und in die auf 60° abgekühlte Flüssigkeit eine concentrirte Lösung von 2 g Natriumnitrit eingegossen, wobei sie sich sofort tief violettblau färbt. Nach kurzer Zeit fällt das Natriumsalz der Dimethylviolursäure als Krystallbrei aus. Die Ausbeute ist sehr gut. Aus warmem Wasser umkrystallisirt, bildet

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 130, 140.

dasselbe kleine Nadeln, welche eine schöne, pfirsichblüthrothe Farbe besitzen und an der Luft bei 15° getrocknet 3 Moleküle Krystallwasser enthalten. Das letztere entweicht theilweise schon im Exsiccator und vollständig beim Erhitzen auf 115°, wobei die Krystalle vorübergehend blauviolett und schliesslich wieder roth werden.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_3O_4Na + 3H_2O$.

Procento: H_2O 20.7.

Gef. » » 20.67, 20.4.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_3O_4Na$.

Procento: Na 11.1.

Gef. » » 11.0.

Das Salz unterscheidet sich mithin durch den Krystallwassergehalt etwas von dem Präparat, welches Andreasch¹⁾ durch Zusatz von starker Natronlauge zu einer alkoholischen Lösung von Dimethylviolursäure erhielt und welchem er die Formel $C_8H_8N_3O_4Na + 4H_2O$ gab.

Die aus dem Natriumsalz dargestellte Dimethylviolursäure schmolz im wasserhaltigen Zustande bei 124° und trocken bei 141°. So erklärt sich die Verschiedenheit der Angaben von Techow, welcher offenbar für die Schmelzpunktbestimmung die krystallwasserhaltige Säure benutzte, und von Andreasch, welcher das getrocknete Präparat prüfte.

Schliesslich sagen wir Hrn. Dr. P. Hunsalz für die werthvolle Hilfe, welche er uns bei dieser Arbeit leistete, besten Dank.

612. Wilhelm Koenigs: Ersetzung von Hydroxyl in Chinaalkaloiden durch Wasserstoff. I.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. d. kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 21. December.)

Erwärmt man die trocknen salzsauren Salze des Chinins und Conchinins, $C_9H_5(OCH_3)N \cdot C_{10}H_{15}(OH)N$, oder des Cinchonins und Cinchonidins, $C_9H_6N \cdot C_{10}H_{15}(OH)N$, mit Fünffachchlorphosphor in Chloroform, so tauschen²⁾ diese Alkaloide mit Leichtigkeit ihr Hydroxyl³⁾ gegen Chlor aus. Die so entstehenden Chloride Chinin- und Conchininchlorid, $C_9H_5(OCH_3)N \cdot C_{10}H_{15}ClN$, sowie Cinchonin- und Cinchonidinchlorid, $C_9H_6N \cdot C_{10}H_{15}ClN$, spalten beim Kochen mit

¹⁾ Wiener Monatsh. 16, 21.

²⁾ Koenigs, diese Berichte 13, 285. — Comstock u. Koenigs, diese Berichte 17, 1934; 18, 1219 u. 2379.

³⁾ Hesse, Ann. d. Chem. 205, 314. Vergl. auch Skraup u. Konek, diese Berichte 26, 1968.

alkoholischem Kali Salzsäure ab unter Bildung der Anhydrobasen Chinen oder Conchinen, $C_9H_5(OCH_3)N \cdot C_{10}H_{11}N$, und Cinchen oder Cinchoniden, $C_9H_6N \cdot C_{10}H_{11}N$.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen ist es mir jetzt gelungen, das Chlor im Cinchonin- und Conchininchlorid durch Wasserstoff zu ersetzen, ohne den Chinolinrest, die sog. erste Hälfte der Chinaalkaloide zu verändern. Man braucht zu diesem Zweck nur die verdünnt essig- oder schwefelsauren Lösungen der genannten Chloride bei gewöhnlicher Temperatur mit Eisenfeile zu behandeln. Hierbei entstehen zwei neue prächtig krystallisirte Basen, welche Wasserstoff an Stelle der Hydroxyle der ursprünglichen Alkaloide enthalten, und welche also um 2 Wasserstoffatome reicher sind als die zugehörigen Anhydrobasen Cinchen und Conchinen. Ich will diese neuen Basen als Desoxycinchonin und Desoxyconchinin bezeichnen, da sie in demselben Verhältniss zu ihren Muttersubstanzen stehen wie das Desoxybenzoïn zum Benzoïn.

Aus dem Cinchoninchlorid entsteht neben dem Desoxycinchonin $C_9H_6N \cdot C_{10}H_{11}N$ auch Cinchen, während das Conchininchlorid ausser dem Desoxyconchinin, $C_9H_5(OCH_3)N \cdot C_{10}H_{11}N$, keine nachweisbaren Mengen der entsprechenden Anhydrobase, des Conchinens, bildet. Das Desoxyconchinin und Desoxycinchonin unterscheiden sich vom Conchinen und Cinchen durch die Leichtlöslichkeit ihrer sauren Tartrate und namentlich durch ihr Verhalten gegen conc. Bromwasserstoffsäure. Bei anhaltendem Kochen mit dieser Säure gehen bekanntlich die Anhydrobasen zu etwa 40 pCt unter Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak und Aufnahme von 1 Mol. Wasser über in die γ -Phenylchinolinderivate Apochinen und Apocinchen, $C_9H_6N \cdot C_{10}H_{11}(OH)N$, während die genannten Desoxybasen keine derartige Veränderung erleiden, sondern lediglich Bromwasserstoffadditionsproducte liefern.

Etwas eingehender untersucht ist bisher das Desoxycinchonin, $C_{19}H_{23}N_2$, welches viel weniger leicht in einfache Chinolinderivate gespalten wird als das Cinchen. Die letztere Base bildet, in kalt gehaltener schwefelsaurer Lösung mit Permanganat oxydirt, reichlich Cinchoninsäure (γ -Chinolincarbonensäure). Aus dem Desoxycinchonin entsteht unter denselben Bedingungen keine Cinchoninsäure, sondern eine Verbindung, welche der Analyse des Platinsalzes ihres Aethyl-esters zufolge die Zusammensetzung $C_{18}H_{20}N_2O_2$ zu besitzen scheint, und welche demnach sich dadurch vom Cinchotenin, $C_{18}H_{20}N_2O_3$, ableiten würde, dass an Stelle des alkoholischen Hydroxyls sich Wasserstoff befindet. Beim Erhitzen mit 25 procentiger Phosphorsäure im Rohr auf 180° spaltet allerdings auch das Desoxycinchonin etwas Lepidin ab, indessen bei Weitem nicht so reichlich wie das Cinchen.

Aehnlich den Chinaalkaloïden selbst zeichnen sich auch das Desoxyconchinin und Desoxycinchonin durch grössere Beständigkeit

vor den leichter spaltbaren Anhydrobasen aus. Diese Eigenschaft gestattet vielleicht einen allmählichen Abbau der Desoxybasen zu Producten, welche noch den grössten Teil des ursprünglichen complexen Moleküls des betreffenden Chinaalkaloïds enthalten und die weitere Aufschlüsse über die Structur derselben gestatten. Vor Allem aber dürfte die optische Untersuchung der reinen Desoxy- und Anhydrobasen der vier oben genannten Chinaalkaloïde von Wichtigkeit sein für die Beurtheilung der Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome in diesen Pflanzenbasen. Die hervorragendsten Anhaltspunkte boten bisher in dieser Beziehung die Untersuchungen von Pasteur, Howard und Hesse über das Chinicin und Cinchonin sowie die von Skraup festgestellte Thatsache, dass nicht nur aus dem rechtsdrehenden Cinchonin und Conchinin, sondern auch aus den linksdrehenden Isomeren, dem Cinchonidin und Chinin, durch Oxydation ein und dieselbe rechtsdrehende Cincholoiponsäure entsteht. Das aus Cinchonin stammende Merochinen fand ich schwach rechtsdrehend. Ich hoffe demnächst festzustellen, wie sich das aus den drei anderen Alkaloïden gewonnene Merochinen verhält.

Desoxycinchonin, $C_{19}H_{29}N_2$.

4 g krystallisirtes Cinchoninchlorid werden in 8 ccm concentrirter Schwefelsäure und 80 ccm Wasser gelöst mit 4 g Eisenfeile bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Schütteln behandelt, bis eine Probe der Base sich chlorfrei erweist. Dazu sind etwa 48 Stunden erforderlich. Die vom angelösten Eisen abfiltrirte Lösung wurde heiss mit überschüssiger Soda gefällt, nach dem Erkalten filtrirt und der ausgewaschene Niederschlag mit kochendem Sprit ausgezogen. Der nach dem Verjagen des Alkohols bleibende Rückstand wurde in Aether aufgenommen und der Aetherrückstand in 40 ccm einer heissen zehaprocentigen wässrigen Weinsäurelösung gelöst. Die erkaltete Lösung hatte beim Stehen über Nacht etwa 1.5 g lufttrockenes saures Tartrat von Cinchen ausgeschieden, welche Base durch Ueberführung in das Apocinchen noch genauer identificirt wurde. Das Filtrat vom ausgeschiedenen weinsauren Cinchen wurde mit Natronlauge übersättigt und die ausgefällte organische Base aus Aether umkrystallisirt. Diese Krystalle von Desoxycinchonin gehören einer gütigen Mittheilung von Hrn. Prof. Muthmann zufolge einem andern System an als die des Cinchens. Die Ausbeute an krystallisirter Desoxybase betrug etwa 42 pCt. vom angewandten Cinchoninchlorid.

Das wiederholt aus reinem Aether umkrystallisirte Desoxycinchonin schmolz bei $90-92^{\circ}$, nachdem es im Vacuum über Schwefelsäure oder im Trockenschrank bei $50-60^{\circ}$ getrocknet war.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{29}N_2$.

	Procents: C 82.01,	H 7.91,	N 10.07.
Gef.	» » 81.76, 81.79,	» 8.41, 8.11,	» 10.70.

Das Platindoppelsalz ist selbst in kochender verdünnter Salzsäure schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in rothgelben Krystallwarzen aus. Es enthält kein Krystallwasser. Das bei 130° getrocknete Salz hinterliess beim Glühen 28.57 pCt. Pt (ber. für $C_{19}H_{22}N_2H_2PtCl_6$ 28.28 pCt. Pt).

Die Base ist in den gewöhnlichen organischen Solventien leicht löslich; ebenso wie aus Aether krystallisirt sie auch sehr schön aus Ligroin. Die alkoholische Lösung zeigte starke Rechtsdrehung. In demselben Sinne drehen auch alkoholische Lösungen von Cinchoninchlorid und von Cinchen (aus Cinchonin).

In der nicht zu verdünnten salzsauren Lösung des Desoxycinchonins ruft Chlorzink zunächst eine harzige Fällung hervor, die aber sehr bald, namentlich bei gelindem Erwärmen, krystallisirt. In heisser, verdünnter Salzsäure löst sich das Salz ziemlich leicht auf, um beim Erkalten wieder auszukrystallisiren.

Das Desoxycinchonin ist bestimmt verschieden von dem isomeren Dihydrocinchen, welches Hoerlin¹⁾ und ich aus dem natürlich vorkommenden Dihydrocinchonin (Cinchotin) durch successive Behandlung mit Phosphorpentachlorid und alkoholischem Kali dargestellt haben. Diese Base schmilzt bei 145°, bildet ein schwerlösliches, saures weinsaures Salz und wird durch Phosphorsäure bei 180° ebenso glatt gespalten wie das Cinchen. Sie unterscheidet sich in ihrer Structur von letzterer Base dadurch, dass sie an Stelle der Vinylgruppe, welche an dem Piperidiurest der zweiten Hälfte gebunden ist, Aethyl enthält. Sie könnte daher als ω -Dihydrocinchen bezeichnet werden. Das Desoxycinchonin dagegen kann man als ein Meso- oder *ms*-Dihydrocinchen betrachten, weil es zwei Wasserstoffatome an die im Cinchen enthaltene Doppelbindung, $C_9H_6N.C:C.$, also in der Mitte des Moleküls, angelagert enthält.

Das Verhalten des Desoxycinchonins gegen kochende concentrirte Bromwasserstoffsäure und gegen Phosphorsäurelösung bei 180° ist schon oben erwähnt worden. Bei Oxydation der Base in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat unter Eiskühlung entstand keine Cinchoninsäure, sondern ein in Soda und Säuren lösliches Product, welches mittelst alkoholischer Salzsäure esterificirt wurde. Der durch Soda in Freiheit gesetzte Ester wurde in Aether aufgenommen und nach Verjagen des Aethers in alkoholischer Salzsäure gelöst und mit alkoholischem Platinchlorid versetzt. Es fielen hellgelbe, krystallinische Flocken eines Platinsalzes aus, welches, bei 100° getrocknet, bei der Analyse zur Formel $(C_{19}H_{19}N_2O_2C_2H_5)_2PtCl_6$ annähernd, aber noch nicht genügend scharf stimmende Zahlen lieferte.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2290.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{21}N_2O_2, H_2PtCl_6$.

Procents: C 32.72, H 3.54, Pt 26.50.

Gef. » » 33.48. » 4.01, » 26.25.

Wahrscheinlich liegt das Platinsalz des Aethylsters vom »Desoxycinchotenin«, $C_{18}H_{20}N_2O_2$, vor. Indessen bedarf diese Vermuthung noch weiterer Belege.

Desoxyconchinin, $C_{20}H_{21}N_2O + 2H_2O$.

Dasselbe wurde aus dem Conchininchlorid auf dieselbe Weise dargestellt wie das Desoxycinchonin aus dem Cinchoninchlorid. Die durch Aether extrahirte chlorfreie Base schied, in überschüssiger, wässriger, zehnpcentiger Weinsäure gelöst, auch nach längerem Stehen nichts aus, enthielt also keine nennenswerthen Mengen Conchinen, welche Base ja ein ziemlich schwerlösliches, saures weinsaures Salz bildet. ~~Zu demselben Schluss führt auch die Beobachtung,~~ dass die neue Base nach 18stündigem Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure keine nachweisbare Menge von Apochinen gebildet hatte. Dagegen war unter Abspaltung des Methyls von der Methoxylgruppe eine in Alkali lösliche, bromhaltige Base entstanden, deren bromwasserstoffsäures Salz aus nicht zu verdünnter Lösung in concentrisch gruppirten, undurchsichtigen weissen Warzen krystallisirte — wahrscheinlich das Salz eines Bromwasserstoff-Additionsproductes des entmethylirten Desoxyconchinins. Durch Erhitzen von Desoxyconchinin mit 25procentiger Phosphorsäure im Rohr auf 180° war nur eine sehr geringe Menge einer mit Wasserdampf flüchtigen Base (Methoxylepidin?) entstanden.

Im Uebrigen aber zeigt das Desoxyconchinin eine so grosse Aehnlichkeit mit dem Conchinin, dass ich lange im Zweifel war, ob nicht doch etwa beide Basen identisch seien. In Schmelzpunkt $80-82^\circ$ und Krystallwassergehalt herrscht völlige Uebereinstimmung. Die Verschiedenheit beider Basen ergiebt sich aber einmal aus dem schon erwähnten verschiedenen chemischen Verhalten und dann auch aus der durchaus verschiedenen Krystallform. Die Krystalle¹⁾ des Conchinins gehören dem rhombischen, die des Desoxyconchinins dem asymmetrischen System an, nach einer vorläufigen Messung von Hrn. Prof. Muthmann.

Das wiederholt aus Aether umkrystallisirte Desoxyconchinin enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche allmählich im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure unter Erweichen der Substanz, rascher aber und vollständig bei 100° entweichen. Der Gewichtsverlust betrug bei dieser Temperatur 10.17 pCt., während sich für 2 Moleküle Wasser 10.46 pCt. berechnen. Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse befriedigende Zahlen.

¹⁾ Grünling, diese Berichte 18, 1224.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O$.

Procente: C 77.92, H 7.79, N 9.09.

Gef. » » 77.73, » 8.02, » 9.05.

Die Ausbeute an krystallisirtem Desoxyconchinin betrug etwa 55 pCt. vom Conchininchlorid.

Von den Salzen krystallisiren aus verdünnter heisser Salzsäure namentlich gut das Hydrochloraurat in gelben Blättern und die Chlorzinkdoppelverbindung in federfahnartig gestreiften Aggregaten.

Stark verdünnte Lösungen von Desoxyconchinin in Alkohol oder in Weinsäure zeigen eine intensive, schön violetblaue Fluorescenz. Die alkoholische Lösung ist stark rechtsdrehend, ebenso wie die des Conchinens.

Hrn. Karl Bernhart sage ich besten Dank für seine energische und erfolgreiche Unterstützung.

618. Wilhelm Koenigs: Ueber einige Dicarbonsäuren von Piperidinbasen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 21. December.)

Der Chinaalkaloide zerfallen bei Oxydation mit schwefelsaurer Chromsäure in γ -Carbonsäuren des Chinolins resp. *p*-Methoxychinolins (Cinchonin- und Chininsäure) einerseits und in Merochinen, $C_9H_{15}NO_2$ ($C_8H_{14}N \cdot CO_2H$), andererseits, welches zum Theil weiter oxydirt wird zur Cincholoiponsäure, $C_8H_{13}NO_4[C_6H_{11}N(CO_2H)_2]$, von Skraup. Für die Beurtheilung der Structur der Chinabasen ist die Aufklärung der Constitution der Cincholoiponsäure von ähnlicher Wichtigkeit wie die der Tropinsäure für die Erkenntniss des Atropins und Cocaïns.

Die Tropinsäure, $C_8H_9N(CH_3)(CO_2H)_2$, sowohl wie die mit ihr isomere Cincholoiponsäure sind von ihren Entdeckern Merling und Skraup als Dicarbonsäuren von Piperidinbasen angesprochen worden, die erstere als eine $\alpha\beta'$ -Säure des *n*-Methylpiperidins, die Cincholoiponsäure als eine Dicarbonsäure eines Pipecolins. Für die Tropinsäure haben neuere Versuche von Hrn. Dr. Willstätter über das Verhalten derselben bei erschöpfender Methylierung die von Merling geltend gemachte Auffassung sehr wahrscheinlich gemacht. Die von Skraup¹⁾ geäußerte Ansicht über die Constitution der Cincholoiponsäure bedarf dagegen noch dringend weiterer experimenteller Stützen.

¹⁾ Skraup, Wiener Monatshefte 9, 325 und 16, 173; vergleiche auch v. Miller und Rohde, diese Berichte 28, 1060.

Es schien mir wünschenswerth, Dicarbonsäuren von Piperidinbasen synthetisch darzustellen und dieselben zu vergleichen mit der Cincholoiponsäure von Skraup in Bezug auf Esterbildung, Basicität der Säuren selbst wie auch ihrer Nitroso- und Acetyl-derivate, Beständigkeit der Goldsalze, Abspaltung von Kohlensäure und Anhydridbildung. Sollte die Abspaltung der Kohlensäure bei den hydrirten Dicarbonsäuren des Pyridins in ähnlicher Weise Gesetzmässigkeiten erkennen lassen, wie solche bei den nicht hydrirten Polycarbonensäuren nachgewiesen sind, so würden sich hieraus vielleicht Schlüsse ziehen lassen auf die bisher noch wenig bekannte Stellung der beiden Carboxyle in der Cincholoiponsäure.

Hr. Dr. E. Besthorn¹⁾ hatte die Liebeshwürdigkeit, die $\alpha\beta$ -Piperidindicarbonsäuren (Hexahydrochinolinsäuren) darzustellen und eingehend zu untersuchen. Da die Cincholoiponsäure optisch activ ist, so ist es für eine eventuelle Synthese derselben von Wichtigkeit, das zunächst entstehende optisch inactive Gemenge stereoisomerer Säuren in die verschiedenen Componenten zu spalten. Bei den Reductionsproducten der Chinolinsäure ist das Hr. Besthorn zum Theil schon gelungen und können diese Beobachtungen wichtige Fingerzeige für spätere Versuche der Synthese der Cincholoiponsäure geben.

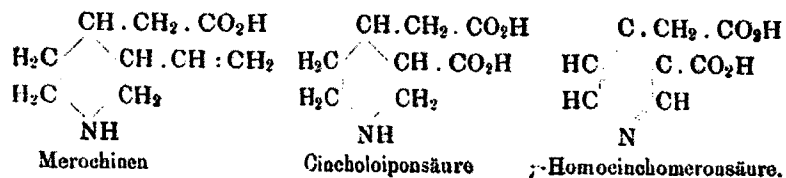
Bisher sind ferner dargestellt, aber noch nicht genügend untersucht worden die Hexahydrolepidinsäure (γ -Pipicolin- $\alpha\beta$ -dicarbon-säure) durch Hr. Karl Bernhart und die Hexahydrocinchomeronsäure (Piperidin- $\beta\gamma$ -dicarbon-säure) durch Hr. cand. chem. Fritz Wolff. Als Repräsentant einer $\beta\beta$ -Dicarbon-säure soll die leicht zugängliche symmetrische Collidindicarbon-säure von Hantzsch reducirt werden.

Die Darstellung der Hexahydrodicarbon-säuren erfolgte nach demselben Verfahren, welches Ludenburg bei der Synthese der Piperidimonocarbon-säuren eingeschlagen hat. Die Reduction wurde durch Kochen der Pyridindicarbon-säuren mit 10 Th. metallischem Natrium und 100 Th. absolutem Alkohol ausgeführt, das Reactionsproduct mit concentrirter Salzsäure angesäuert, von Chlornatrium filtrirt, das Filtrat durch Destillation im luftverdünnten Raum von Alkohol befreit und durch Erwärmen mit Natriumnitrit in das Nitrosamin übergeführt. Dieses wurde ausgeäthert, der Aetherrückstand in Salzsäure gelöst und die Nitrosogruppe durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff unter Erwärmen abgespalten. Beim Einengen krystallisiren die salzsauren Salze der Hexahydro-säuren aus.

¹⁾ Vergl. die folgende Abhandlung E. Besthorn: Ueber Reductionsproducte der Chinolinsäure.

Die salzsaure Hexahydrocinchomeronsäure schmolz unter Zersetzung bei 237° und gab bei der Analyse befriedigende Zahlen ebenso wie die salzsaure Hexahydrolepidinsäure, deren Zersetzungs- und Schmelzpunkt bei 222° — also 30° höher als der der isomeren salzsauren Cincholoiponsäure — liegt. Die freie Hexahydrocinchomeronsäure krystallisiert aus Wasser und schmilzt unter Gasentwicklung bei 256°. Zu Spaltungsversuchen reichte das Material noch nicht aus. Die Verschiedenheit der Cincholoiponsäure von einer der durch Spaltung vielleicht darstellbaren rechtsdrehenden synthetischen Hexahydrolepidinsäuren ist daher einstweilen nicht festgestellt.

Der Uebergang des Cinchens in Apocinchens sowie der hydrolytische Zerfall der ersteren Base in Lepidin und Merochinen lässt sich am einfachsten erklären, wenn man die folgenden Formeln für Merochinen und Cincholoiponsäure annimmt:



Beiläufig sei bemerkt, dass die Oxydation des Merochinens, welches ich durch Hydrolyse des Cinchens dargestellt hatte, zu Cincholoiponsäure nicht nur durch Chromsäure¹⁾, sondern auch — und zwar weit glatter — durch 2-procentige Chamäleonlösung bewirkt wird in eiskalt gehaltener schwefelsaurer Lösung. Dabei entsteht gleichzeitig Ameisensäure. Die Cincholoiponsäure sowie das Cincholoipon entfärben in kalter schwefelsaurer Lösung Permanganat erst nach längerem Stehen, während das Merochinen unter denselben Bedingungen momentan entfärbt.

Falls die oben formulirte Auffassung zutrifft, musste der Cincholoiponsäure die γ-Homocinchomeronsäure zu Grunde liegen. Versuche zur Synthese dieser letzteren Säure sind in Angriff genommen.

¹⁾ Koenigs, diese Berichte 28, 1986.

614. E. Besthorn: Ueber die Reduction der Chinolinsäure.
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 21. December.)

Bezugnehmend auf die vorstehende Mittheilung von Hrn. Prof. Koenigs theile ich im Folgenden die Resultate mit, die ich bei der Reduction der Chinolinsäure erhalten habe.

Soviel mir bekannt, sind in der Literatur über die Reduction von Pyridindicarbonsäuren nur die Versuche von Weidel¹⁾ und seinen Mitarbeitern, dann die Reduction der Phenyllutidindicarbonsäure von Kirchner²⁾ und endlich eine kurze Mittheilung von Auerbach³⁾ über die Reduction der Isocinchomeronsäure verzeichnet.

Weidel hat mit Natriumamalgam in wässriger alkalischer Lösung gearbeitet und erzielte dadurch eine Aufspaltung des Pyridinkerns unter Elimination des Stickstoffs. Die Chinolinsäure speciell wurde nach dieser Methode von Perlmutter⁴⁾ reducirt. Der genannte Forscher erhielt daraus das α - γ - δ -Butenyl- θ -oxytricarbonsäure- θ -lacton. Kirchner und Auerbach haben — nach der Methode, die Ladenburg bei der Reduction der Pyridinmonocarbonsäuren angewendet hat — in amy- resp. äthylalkoholischer Lösung mit metallischem Natrium reducirt. Kirchner erhielt dabei die hexahydrirte Phenyllutidindicarbonsäure, während Auerbach bei der Reduction der Isocinchomeronsäure, wegen der Schwerlöslichkeit dieser Säure in Alkohol kein genügend charakterisirtes Reductionsproduct isoliren konnte.

Ich habe nun die letztere Reductionsmethode auf die Chinolinsäure angewandt und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

Zunächst reducirte ich die Chinolinsäure in amyalkoholischer Lösung mit Natrium. Hierbei wurde unter Kohlensäureabspaltung Hexahydronicotinsäure gebildet. Diese Reaction spielt sich in zwei Phasen ab. Zuerst wird aus der Chinolinsäure — in Folge der hohen Reactionstemperatur — die α -ständige Carboxylgruppe vom Pyridinkern losgelöst und die so gebildete Nicotinsäure wird dann durch den Einfluss des Reductionsmittels zur Nipicotinsäure Ladenburg's⁵⁾ reducirt.

Dass die Abspaltung der Kohlensäure schon bei der Chinolinsäure und nicht bei der Hexahydrochinolinsäure erfolgt, konnte dadurch nachgewiesen werden, dass man Chinolinsäure längere Zeit in einer ziemlich concentrirten Lösung von Natrium in Amylalkohol

¹⁾ Monatshefte für Chemie 3, 603 und 13, 573.

²⁾ Diese Berichte 23, 2786.

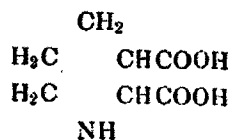
⁴⁾ Monatshefte für Chemie 13, 340.

³⁾ Diese Berichte 25, 3493.

⁵⁾ Diese Berichte 25, 2763.

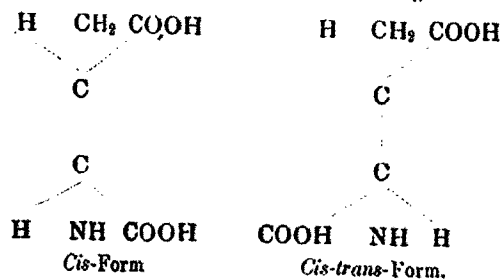
(ohne Gegenwart von metallischem Natrium) kochte. Die aus dem Reaktionsgemisch isolirte Säure zeigte nicht mehr die für die Chinolinsäure charakteristische Rothfärbung mit Eisenvitriol; sie war vollständig in Nicotinsäure umgewandelt. Wird dagegen die weiter unten beschriebene Hexahydrochinolinsäure einer gleichen Behandlung mit Natriumamylat ausgesetzt, so spaltet sie keine Kohlensäure ab, sondern erleidet eine Veränderung, von der später noch die Rede sein wird. In der Hexahydrochinolinsäure ist demnach die α -ständige Carboxylgruppe fester gebunden als in der Chinolinsäure.

In ganz anderer Weise verläuft die Reduction der Chinolinsäure, wenn man sie in äthylalkoholischer Lösung mit Natrium vornimmt. Hierbei ist die Reactionstemperatur keine so hohe, wie bei der Reduction mit Amylalkohol. In Folge dessen bleiben beide Carboxylgruppen intact und man erhält die hexahydrirte Chinolinsäure



Das Reactionsproduct ist aber kein einheitliches, sondern enthält zwei verschiedene Säuren von empirisch gleicher Zusammensetzung. Es besteht hier offenbar geometrische Isomerie und finden sich ganz ähnliche Verhältnisse vor, wie sie von Baeyer¹⁾ in seiner Arbeit über die Reductionsproducte der Phtalsäure für die Hexahydroorthophtalsäure festgestellt hat.

Die Hexahydrochinolinsäure unterscheidet sich von der Hexahydroorthophtalsäure nur dadurch, dass an Stelle einer CH_2 -Gruppe die NH -Gruppe steht. Die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome sind bei ihr also nicht wie bei der Hexahydroorthophtalsäure mit gleichen Atomgruppen verbunden, sondern mit ungleichen



Dieser letztere Umstand bedingt, dass bei der Hexahydrochinolinsäure nicht nur die *cis-trans*-Form, sondern auch die *cis*-Form optisch

¹⁾ Ann. d. Chem. 258, 145.

spaltbar sein muss. Die Hexahydrochinolinsäure muss also in 6 verschiedenen Formen existieren, nämlich in 2 inactiven und 4 activen.

Die Trennung der geometrisch isomeren Säuren geschah vermittelst ihrer Nitrosoverbindungen, von denen die eine in Wasser schwer löslich ist und ankrystallisirt, während die andere in Lösung bleibt. Die Nitrosoverbindungen wurden mit gasförmiger Salzsäure bei Wasserbadtemperatur zersetzt und es wurden so die salzsauren Salze der beiden Hexahydrosäuren erhalten. Aus den salzsauren Salzen wurden durch Behandeln mit kohlensaurem Silber die freien Säuren dargestellt. Die beiden Säuren unterscheiden sich durch ihre Schmelzpunkte und ihre Löslichkeit in Wasser. Die eine schmilzt bei 253° und ist in Wasser schwerer löslich als die andere, deren Schmelzpunkt bei 227° liegt. Durch Kochen der Säure vom niedrigeren Schmelzpunkt mit Natriumamylat und Amylalkohol am Rückflusskühler wird sie quantitativ in die Säure vom Schmelzpunkt 253° übergeführt. Demnach repräsentirt die Säure vom Schmelzpunkt 253° die beständigere Form und darf mit Rücksicht auf die Verhältnisse bei der Hexahydroorthoptalsäure, als die *cis-trans*-Form betrachtet werden¹⁾. Es ist mir ferner gelungen, diese letztere Säure und zwar vermittelst der Strychninsalze ihres Nitrosoderivates in optisch Active zu spalten. Versuche, die Säure vom Schmelzpunkt 227° mit Hilfe ihrer Cinchoninsalze in optisch Isomere zu zerlegen, hatten keinen Erfolg. Doch sollen diese Versuche mit den Alkaloidsalzen der Nitrosoverbindung dieser Säure wiederholt werden.

Die Hexahydrochinolinsäure ist eine einbasische Säure. Wird aber in die NH-Gruppe die negative NO eingeführt, so erhält man die zweibasische Nitrososäure. Durch Esterificirung mit Salzsäure und Alkohol werden Dialkyläther erhalten. Die Hexahydrochinolinsäure zeigt also in diesen Beziehungen genau dasselbe Verhalten, wie es Skraup²⁾ bei der Cincholoiponsäure festgestellt hat.

Experimenteller Theil.

Nipcotinsäure aus Chinolinsäure.

2 g Chinolinsäure wurden in 160 ccm absolutem Amylalkohol gelöst und in die Lösung 15 g Natrium eingetragen. Die Masse wird so lange am Rückflusskühler im Sieden erhalten, bis alles Natrium gelöst ist. Dann lässt man abkühlen und versetzt nach und nach unter beständiger Kühlung mit 70 g (38 pCt.) Salzsäure. Vom ausgeschiedenen Chlornatrium saugt man ab, kocht letzteres mehrere Male mit Alkohol aus und destillirt von den vereinigten Auszügen

¹⁾ Versuche über die Anhydridbildung, welche noch gemacht werden sollen, werden dies endgültig entscheiden.

²⁾ Monatsh. für Chem. 9, 786.

den Alkohol im Vacuum ab. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, von etwas Harz abfiltrirt und auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Ausscheidung des Chlornatriums eingeengt. Setzt man nun (in der Wärme) überschüssige Nitritlösung zu, so scheidet sich die Nitrosnipecotinsäure als hellbraunes Oel aus. Durch mehrmaliges Ausäthern entzieht man es der wässrigen Salzlösung. Das nach dem Verjagen des Aethers zurückbleibende Oel wird mit wenig Wasser versetzt und unter Erwärmen auf dem Wasserbad gasförmige Salzsäure eingeleitet.

Es entweichen anfangs rothe Dämpfe und nach einiger Zeit erstarrt der Gefässinhalt zu einer krystallinischen Masse. Nach dem Reinigen schmolzen diese Krystalle unter Bräunung und Gasentwicklung gegen 235° .

Das Platindoppelsalz wurde in wohl ausgebildeten orangerothern Krystallen erhalten und zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren und Trocknen bei 110° den Schmelzpunkt $219-220^{\circ}$ (unter Gasentwicklung).

Analyse: Ber. für $(C_6H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 29.19.

Gef. » » 29.07.

Das Goldsalz zeigte die von Ladenburg angegebene Krystallform und schmolz unter Zersetzung bei 194° .

Hexahydrochinolinsäure.

10 g Chinolinsäure werden in 500 ccm absolutem Aethylalkohol gelöst und diese Lösung wird langsam auf 100 g in Scheiben geschnittenes Natrium gegossen, welches sich in einem mit Rückflusskühlung verbundenen Rundkolben befindet. Zum Schluss wird, um vollends alles Natrium in Lösung zu bringen, noch kurze Zeit im Oelbad erwärmt.

Die Reaktionsmasse lässt man erkalten und fügt dann unter beständiger Kühlung 450 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) nach und nach hinzu. Vom Chlornatrium wird abgesaugt und letzteres 4 bis 5 Mal mit Alkohol ausgekocht. Der Alkohol wird von den vereinigten Filtraten im Vacuum abdestillirt. Den schwach braun gefärbten Destillationsrückstand löst man in Wasser, befreit ihn durch Filtration von etwas Harz und dampft ihn auf dem Wasserbad bis zur Krystallisation des Chlornatriums ein. Hierauf werden ungefähr 50—60 ccm einer Nitritlösung (1:5) in kurzen Zwischenpausen zugesetzt. Es wird dabei Sorge getragen, dass die Flüssigkeit immer heiss bleibt und überschüssige Salzsäure enthält. Die ganze Operation (das Nitrosiren) dauert etwa 10 Minuten. Zu langes Erwärmen ist nicht rathsam, da dabei leicht Zersetzung der Nitrososäuren eintritt. Nachdem alles Nitrit zugesetzt ist, scheidet sich gewöhnlich eine geringe

Menge gelben Harzes aus. Von diesem wird abfiltrirt und dem Filtrat werden durch fünfmaliges Ausschütteln mit viel Aether die Nitrososäuren entzogen. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt ein hellbraunes dickflüssiges Oel zurück, welches, nachdem man es in 2 bis 3 cem heissem Wasser gelöst hat, beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Dieser Krystallbrei enthält die Nitrosoverbindungen der beiden isomeren Hexahydrochinolinsäuren und zwar die eine in fester krystallinischer, die andere in flüssiger Form.

I. Schwerer lösliche krystallinische Nitrosohexahydrochinolinsäure.

Die Krystalle werden durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, ein paar Mal mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und dann auf Porcellan gestrichen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus wenig Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle erhält man die Verbindung fast weiss.

Die bei 100° getrocknete Substanz schmolz unter Bräunung und Zersetzung ziemlich scharf bei 154°. In heissem Wasser ist die Nitrososäure leicht löslich und kann daraus beim langsamen Erkalten in grossen derben, meist etwas gefärbten Krystallen erhalten werden. Aus 10 g Chinolinsäure wurden in der Regel 3 g dieser Nitrososäure gewonnen.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}N_2O_5$.

Procente: C 41.58, H 4.95, N 13.86.

Gef. » » 41.36, » 5.42, » 13.93.

In Alkohol ist der Körper leicht löslich, schwerer in Aether und Benzol. Die Säure zeigt in eclatanter Weise die Liebermann'sche Reaction; ihre wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine Rothfärbung und darauffolgende Ausscheidung eines voluminösen, schwach braun gefärbten Niederschlags. Die Nitrosohexahydrochinolinsäure ist zweibasisch, wie dies durch die Analyse ihres Baryt- und Silbersalzes dargethan werden konnte.

Barytsalz. Das Barytsalz ist in Wasser ungemein leicht löslich und wurde nur als eine im Vacuum eingetrocknete glasartige Masse erhalten, wenn man die durch Kochen der Nitrososäure mit kohlensaurem Baryt und vom überschüssigen Baryt abfiltrirte Lösung im Vacuum eindunstete.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_5Ba + 2aq$.

Procente: Ba 40.65, H_2O 9.66.

Gef. » » 39.22, » 8.89.

Das Salz enthält demnach 2 Mol. Krystallwasser, die sich aber selbst bei einer Temperatur von 170° noch nicht ganz austreiben lassen, daher auch die ungenauen Analysenzahlen.

Silbersalz. Das Silbersalz wurde aus der wässrigen Lösung des Barytsalzes durch Zusatz von salpetersaurem Silber als weisses krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver ausgefällt.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_5 Ag_2$.

Procente: Ag 51.92.

Gef. » » 51.28.

Optische Spaltung der Nitrosohexahydrochinolinsäure
(Schmp. 154°).

Die wässrige Lösung der Nitrososäure wurde mit überschüssigem fein gepulverten Strychnin gekocht. Vom ungelöst gebliebenen Strychnin wurde abfiltrirt und erkalten gelassen. Es schied sich eine reichliche Menge des gut krystallisirenden, in kaltem Wasser schwer löslichen Strychninsalzes aus. Das einmal aus Wasser umkrystallisirte Salz schmolz nach dem Trocknen bei 100° über 250° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit zusammen. Aus diesem Salz wurde durch Natronlauge das Strychnin ausgefällt und abfiltrirt. Das Filtrat zeigte deutliche Linksdrehung. Darauf wurden die Mutterlauge des Strychninsalzes mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, vom ausgeschiedenen Strychnin abfiltrirt und das Filtrat im Polarisationsapparat untersucht. Es zeigt ausgesprochene Rechtsdrehung.

Durch Ansäuern der alkalischen Lösungen wurden die freien optisch activen Nitrososäuren und aus diesen durch Zersetzen mit gasförmiger Salzsäure die entsprechenden salzsauren Hexahydrochinolinsäuren dargestellt. Die Lösungen der letzteren drehten entgegengesetzt, wie die zugehörigen Nitrosoderivate. Es zeigte sich kaum ein Unterschied in Schmelzpunkt und Wasserlöslichkeit zwischen den optisch activen Formen dieser Verbindungen und ihrer racemischen Form. Die optische Spaltung soll jedoch — sobald mehr Material zur Verfügung steht — noch einmal genauer ausgeführt und die Resultate derselben in einer späteren Abhandlung mitgetheilt werden.

Salzsaure Hexahydrochinolinsäure (Schmp. 221°).

Die Nitrososäure (Sdp. 154°) wird mit wenig Wasser überschichtet und unter Erwärmen im Wasserbad gasförmige Salzsäure eingeleitet. Sobald die anfangs auftretenden rothen Dämpfe vollständig durch entweichende Salzsäure verdrängt sind, ist die Zersetzung beendet. Die schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit wird zur Trockne gedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Thierkohle entfärbt. Das Filtrat wird wiederum eingeengt und in die stark concentrirte Lösung unter Eiskühlung Salzsäure eingeleitet. Dabei scheidet sich das salzsaure Salz der Hexahydrochinolinsäure in feinen rein weissen Nadelchen aus. Dieselben sind in Wasser spielend leicht löslich und lösen sich auch in concentrirter Salzsäure viel leichter als das später zu beschreibende salzsaure Salz der isomeren Hexahydrochinolinsäure. Die wässrige Lösung der salzsauren Hexahydrochinolinsäure giebt mit Kupfervitriol keine Fällung, ebenso erzeugt Phosphorwolframsäure in ihrer mit Salzsäure angesäuerten Lösung keinen

Niederschlag ¹⁾. Nach dem Trocknen bei 110° schmolz das Salz unter starker Gasentwicklung bei 221°.

Goldsalz: Durch Versetzen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des salzsauren Salzes mit überschüssigem Goldchlorid und Verdunstenlassen im Exsiccator über Schwefelsäure wurden grosse wohl ausgebildete Krystalle des Golddoppelsalzes erhalten. Dasselbe ist krystallwasserhaltig. Eine lufttrockne Probe schmolz schon etwas über 100°, während das vorher im Dampfschrank getrocknete Salz erst bei 185° schmolz.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}NO_4AuCl_4 + 1 aq.$

Procente: Au 37.09.

Gef. » » 37.45.

Kocht man das Goldsalz in neutraler Lösung, so scheidet sich nach einiger Zeit ein schwarzer Niederschlag von metallischem Gold aus, wobei ein eigentümlicher Geruch zu bemerken ist. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung bleibt beim Kochen klar.

Salzsaurer Hexahydrochinolinsäuredimethyläther.

Das salzsaure Salz der Hexahydrochinolinsäure (Sdp. 221°) wurde mit Methylalkohol überschichtet und bei Wasserbadtemperatur 10—12 Stunden Salzsäure eingeleitet. Dann wurde der Alkohol verdampft und der trockne Salzlückstand mit einer concentrirten kalten Potaschelösung behandelt. Das ausgeschiedene Oel wurde in Aether aufgenommen und die Aetherlösung mit kohlen saurem Kali getrocknet. Das nach dem Verjagen des Aethers zurückbleibende Oel wurde mit wenig Methylalkohol versetzt, in diese Lösung wurde trocknes Salzsäuregas eingeleitet und hierauf mit einem Ueberschuss von trockenem Aether das salzsaure Salz des Dimethyläthers ausgefällt. Das bei 100° getrocknete Salz schmolz unter Zersetzung bei 166—167°. Ein krystallisirtes Platinsalz konnte wegen der leichten Löslichkeit desselben nicht erhalten werden. Mit Phosphorwolframsäure entsteht in der wässrigen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Salzes ein dichter weisser Niederschlag.

Hexahydrochinolinsäure (Schmp. 253°).

Das salzsaure Salz der Hexahydrochinolinsäure (Sdp. 221°) wurde in der Kälte mit überschüssigem kohlen sauren Silber behandelt. In das Filtrat vom Chlorsilber wurde — zur Entfernung von etwas in Lösung gegangenen Silber — Schwefelwasserstoff eingeleitet. Um vom Schwefelsilber besser filtriren zu können, wurde die Flüssigkeit erwärmt und mit Thierkohle versetzt. Das klare Filtrat vom Schwefelsilber wurde stark eingedampft. Beim Erkalten schieden sich derbe

¹⁾ In der mit Salzsäure angesäuerten wässrigen Lösung von Chinolinsäure ruft Phosphorwolframsäure eine weisse Fällung hervor.

weisse Krystalle der freien Hydrosäure aus, deren Schmelzpunkt bei 253° (unter Gasentwicklung) lag. In kaltem Wasser ist die Säure viel schwerer löslich als die isomere Säure vom Schmelzpunkt 227° . Alkohol und andere organische Lösungsmittel lösen sie kaum. Die mit ein paar Tropfen Schwefelsäure versetzte wässrige Lösung der Hexahydrosäure lässt auf Zusatz von Permanganat lange Zeit die Farbe des letzteren unverändert.

II. Leicht lösliche Nitrosohexahydrochinolinsäure.

Salzsaure Hexahydrochinolinsäure (Schmp. 239°)

Der flüssige Theil des oben erwähnten Krystallbreis enthält die isomere Nitrosohexahydrochinolinsäure. Letztere wurde aber nicht isolirt, sondern es wurde in die syrupöse hellbraun gefärbte Flüssigkeit, wie sie von den Krystallen abgesaugt worden war, direct bei Wasserbadtemperatur gasförmige Salzsäure eingeleitet. Dabei entwichen wieder anfangs rothe Dämpfe und dann begann sich das salzsaure Salz der Hexahydrochinolinsäure schon in der Wärme krystallinisch auszuscheiden. Als Salzsäuredämpfe in Strömen entwichen, wurde aus dem Wasserbad herausgenommen und nun unter Eiskühlung Salzsäure bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und durch Waschen mit gekühlter concentrirter Salzsäure fast weiss erhalten. Durch Lösen in wenig Wasser und nochmaliges Ausfällen mit gasförmiger Salzsäure bekommt man die Verbindung in schönen weissen Kryställchen, welche bei 239° unter Gasentwicklung schmelzen. Aus 10 g Chinolinsäure wurden 4 g dieses Salzes erhalten (ohne Mutterlaugen). Prächtigt ausgebildete Krystalle dieses Salzes entstanden, als man seine Lösung in Salzsäure eindampfte und dann langsam erkalten liess.

Die salzsaure Hexahydrochinolinsäure unterscheidet sich von der schon beschriebenen Isomeren, ausser durch den Schmelzpunkt, durch ihre Schwerlöslichkeit in concentrirter Salzsäure, so dass man darauf auch eine Trennungsmethode beider Säuren gründen kann. Kupfervitriol ruft in der wässrigen Lösung des Salzes keine Fällung hervor, ebenso erzeugt Phosphorwolframsäure in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung keinen Niederschlag. In Alkohol ist das Salz schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_7H_{11}NO_4 \cdot HCl$.

Procente: C 40.09, H 5.72, Cl 16.94.

Gef. » » 40.33, » 5.98, » 16.87.

Golddoppelsalz: Dieses ist in Wasser schwerer löslich als das der isomeren Säure. Es krystallisirt in grossen, gut ausgebildeten Krystallen, welche kein Krystallwasser enthalten, und schmilzt unter Zersetzung bei 195° .

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}NO_4AuCl_4$.

Procente: Au 38.40.

Gef. » » 38.19.

Beim Kochen der neutralen Lösung des Goldsalzes scheidet sich metallisches Gold ab.

Salzsaurer Hexahydrochinolinsäuredimethyläther.

Derselbe wurde gerade so dargestellt, wie der der isomeren Säure. Er schmolz unter Zersetzung bei 189—190°; sein Platindoppelsalz wurde in schönen Krystallen erhalten.

Salzsaurer Hexahydrochinolinsäurediäthyläther.

Dieser schmilzt bei 204—205° unter Zersetzung, sein Platindoppelsalz ist leicht löslich und wurde nicht krystallisiert erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{20}NO_4Cl$.

Procente: Cl 13.37.

Gef. » » 13.30.

Mit Phosphorwolframsäure giebt, sowohl die wässrige, mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Dimethyl-, als auch die des Diäthyläthers einen dichten weissen Niederschlag. Die freien Aether stellen farblose Oele dar, welche mit Schwefelkohlenstoff reagiren und deren wässrige Lösungen alkalische Reaction zeigen.

Hexahydrochinolinsäure (Schmp. 227°).

Diese Säure wurde gerade so aus der salzsauren Hexahydrochinolinsäure (Sdp. 239°) dargestellt, wie es bei der isomeren Säure angegeben worden ist. Die freie Säure wurde nicht krystallisiert erhalten, da sie in Wasser zu leicht löslich ist. Man erhält sie beim vollständigen Eindampfen ihrer wässrigen Lösung als glasige Masse, deren Zersetzungspunkt bei 227° liegt. In Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung der Säure entfärbt Permanganat erst nach längerem Stehen.

Kalksalz: Dasselbe wurde folgendermaassen dargestellt: Die freie Säure wurde mit überschüssigem kohlensauren Kalk gekocht und dann bis zur alkalischen Reaction Kalkwasser zugegeben. Der überschüssige Kalk wurde durch Einleiten von Kohlensäure und darauf folgendes Kochen ausgefällt. Das Filtrat vom kohlensauren Kalk wurde stark eingedampft und dann mit Alkohol versetzt. Dabei schied sich das Kalksalz in feinen weissen Nadelchen aus.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}N_2O_8Ca + 5 aq.$

Procente: Ca 10.41, H_2O 18.99.

Gef. » » 10.11, » 19.25.

Das Salz enthält 5 Mol. Krystallwasser, welche bei 105° entweichen; in Wasser ist es äusserst leicht löslich. Ein Versuch, durch

Zusatz von salpetersaurem Silber zur concentrirten wässrigen Lösung des Kalksalzes ein Silbersalz zu gewinnen, scheiterte an der leichten Löslichkeit des letzteren.

Ueberführung der salzsauren Hexahydrochinolinsäure vom Schmp. 239° in die salzsaure Hexahydrochinolinsäure vom Schmp. 221°.

1 g salzsaure Hexahydrochinolinsäure Sdp. 239° wurde in eine Auflösung von 8 g Natrium in 80 ccm absol. Amylalkohol eingetragen und 5—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Darnach wurde nach früher angegebener Methode die Säure in Form ihres Nitrosoderivates wieder isolirt. Letzteres wurde krystallinisch erhalten und hatte den Schmp. 154°. Das salzsaure Salz aus dieser Nitrososäure schmolz bei 221°. Demnach ist die salzsaure Hexahydrochinolinsäure vom Schmp. 239° bei dieser Behandlung vollständig in das chlorwasserstoffsäure Salz der isomeren Hexahydrodrosäure vom Schmp. 221° übergeführt worden.

615. C. Paal und H. Jänicke: Ueber Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 21. December.)

Erhitzt man Amidosulfonsäure mit überschüssigem Anilin, so entsteht, wie der Eine von uns kürzlich gezeigt hat¹⁾, durch Umlagerung des zuerst gebildeten amidosulfonsauren Anilins das Ammonsalz der Phenylsulfaminsäure: $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{NH}_4$.

In analoger Weise reagirt, wie ebenfalls an gleicher Stelle schon mitgetheilt, das Phenylhydrazin unter Bildung von phenylhydrazidosulfonsaurem Ammon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{NH}_4$.

Um die Allgemeinheit der Reaction festzustellen, haben wir Amidosulfonsäure mit *o*- und *p*-Toluidin, α -Naphthylamin und zwei asym. Hydrazinen, dem Methylphenyl- und Diphenylhydrazin erhitzt. Die Säure reagirte auf sämtliche Basen mit Ausnahme des Diphenylhydrazins in glatter Weise unter Bildung der entsprechenden sulfaminsauren Salze. Der Misserfolg bei dem letztgenannten Hydrazin muss auf dessen relativ schwache Basicität und seine geringe Beständigkeit bei höherer Temperatur zurückgeführt werden.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1241.

Schliesslich haben wir auch das Amylamin in den Kreis der Untersuchung gezogen. Bei der Siedetemperatur dieser Base tritt eine Umlagerung des zuerst entstehenden amidosulfonsauren Amylamins nicht ein. Wird aber dieses Salz mit überschüssiger Base höher erhitzt, so erfolgt die Bildung des sulfaminsauren Salzes. Aus dem Reactionsproduct wurde jedoch nicht das erwartete Ammonsalz, sondern amylsulfaminsaures Amylamin isolirt, welches aus dem zuerst entstandenen Ammonsalz durch Massenwirkung der im Ueberschuss vorhandenen Base unter Verdrängung des Ammoniaks gebildet wurde.

Freie Sulfaminsäuren sind bisher nur in der aliphatischen Reihe in geringer Zahl bekannt geworden ¹⁾. W. Traube ²⁾, welcher zuerst sulfaminsaure Salze der aromatischen Reihe durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf aromatische Basen dargestellt hat, gelang es nicht, aus diesen Salzen die freien, aromatischen Sulfaminsäuren zu gewinnen. Beim Ansäuern der betreffenden Salze in wässriger Lösung erhielt Traube nur die Spaltungsproducte der Sulfaminsäuren, so z. B. an Stelle der gesuchten Phenylsulfaminsäure Anilinsulfat: $C_6H_5NH \cdot SO_3H + H_2O = C_6H_5NH_2 \cdot H_2SO_4$.

In dem *p*-tolyl- und α -naphtylsulfaminsauren Ammon fanden wir zwei Salze, aus denen sich durch Salzsäure die freien Sulfaminsäuren leicht und in guter Ausbeute erhalten lassen.

Amidosulfonsäure und Anilin.

Phenylsulfaminsaures Ammon, $C_6H_5NH \cdot SO_3 \cdot NH_4$.

Den in der ersten Mittheilung (loc. cit.) enthaltenen Angaben zufolge wird 1 Th. Amidosulfonsäure mit 5—6 Th. Anilin so lange zum Sieden erhitzt, bis sich Anzeichen einer beginnenden Krystallisation bemerklich machen, worauf man nach dem Erkalten und Entfernung des nicht in Reaction getretenen Anilins durch Waschen mit Aether das Reactionsproduct aus Wasser umkrystallisirt.

Es hat sich als vortheilhafter herausgestellt, das Erhitzen nur kurze Zeit, bis sich eine wieder verschwindende Trübung der Flüssigkeit bemerklich macht, dauern zu lassen, weil bei längerer Einwirkung zum Theil eine weitergehende Zersetzung unter Bildung von Nebenproducten stattfindet, in deren wässriger Lösung reichlich gebundene Schwefelsäure nachgewiesen wurde.

Zur Trennung von diesen Nebenproducten, welche noch der Untersuchung harren und deren Auftreten niemals ganz vermieden werden kann, eignet sich am besten absoluter Methylalkohol, welcher

¹⁾ Behrend, diese Berichte 15, 1618 und Ann. d. Chem. 222, 116; Beilstein und Wiegand, diese Berichte 16, 1264; Traube, diese Berichte 24, 364.

²⁾ Diese Berichte 23, 1653, 24, 360.

nur das sulfaminsaure Salz reichlich aufnimmt. Auf Zusatz von Aether zur filtrirten Lösung erhält man das phenylsulfaminsaure Ammon in weissen atlasglänzenden Blättern vom Schmp. 152°, welche sich leicht in Wasser und Methylalkohol, schwer in kaltem, leichter in siedendem Aethylalkohol lösen. Die concentrirte, wässrige Lösung des Salzes bleibt sowohl auf Zusatz von Chlorbaryum, wie auch von Natronlauge vollkommen klar. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}N_2SO_3$.

Procente: S 16.84.

Gef. » » 16.50.

Amidosulfonsäure und *o*-Toluidin.

Amidosulfonsaures *o*-Toluidin, $NH_2 \cdot SO_3H \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Dieses Salz lässt sich durch Zusammenbringen der Componenten in concentrirter, wässriger Lösung nicht in reiner Form gewinnen. In quantitativer Ausbeute erhält man es durch Zusatz der berechneten Quantität fein gepulverter Amidosulfonsäure zur alkoholischen *o*-Toluidinlösung. Unter Erwärmung tritt rasch Lösung ein und beim Erkalten krystallisirt das Salz in farblosen Prismen aus. Der in Lösung verbliebene Rest des Salzes wird durch Aether in weissen Nadeln gefällt. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, sie schmilzt bei 131°. Durch Alkalien wird sie unter Abscheidung von *o*-Toluidin zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}N_2SO_3$.

Procente: N 13.72, S 15.68.

Gef. » » 14.05, » 15.74.

o-Tolylsulfaminsaures Ammon, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NHSO_3NH_4$.

Zu seiner Darstellung wurde 1 Th. gepulverte Amidosulfonsäure mit 5—6 Th. *o*-Toluidin im Kolben über freier Flamme unter Umschütteln erhitzt. Bei Beginn des Siedens macht sich eine bald wieder verschwindende Trübung bemerklich, worauf man das Erhitzen unterbricht. Nach dem Erkalten des einen Krystallbrei bildenden Kolbeninhalts entfernt man das überschüssige Toluidin durch Waschen mit Aether, löst den Rückstand in wenig Methylalkohol und versetzt die von geringen Mengen unlöslicher Nebenproducte abfiltrirte Lösung mit Aether oder Ligroin. Das Ammonsalz krystallisirt in concentrisch gruppirten, weissen Nadeln, welche bei 214° sintern und bei 241° schmelzen. Die Substanz zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das vorstehend erwähnte phenylsulfaminsaure Ammon. Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}N_2SO_3$.

Procente: C 41.17, H 5.88, N 13.72.

Gef. » » 41.09, » 6.21, » 13.89.

Amidosulfonsäure und *p*-Toluidin.

Amidosulfonsaures *p*-Toluidin, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, wurde wie das oben erwähnte *o*-Toluidinsalz dargestellt. Es krystallisiert bei langsamer Abscheidung aus alkoholischer Lösung in farblosen Prismen, aus Wasser in glänzenden, sich fettig anführenden Blättern, Schmp. 139° . Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SO}_3$.

Procente: N 13.72, S 15.68.

Gef. » » 13.76, » 15.84.

p-Tolylsulfaminsaures Ammon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHSO}_2\text{NH}_2$.

Die Darstellung geschah in der bei der Orthoverbindung angegebenen Weise. Das Salz ist leicht in Wasser und Methylalkohol, schwerer in Aethylalkohol löslich. Es krystallisiert aus Alkohol-Aether in grossen, weissen, glänzenden Blättern, welche bei 206° sintern und bei 215° geschmolzen sind. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SO}_3$.

Procente: C 41.17, H 5.88, N 13.72.

Gef. » » 41.20, » 6.05, » 13.69.

Versetzt man die wässrige Ammonsalzlösung mit conc. Natron- oder Kalilauge, so scheiden sich die betreffenden Alkalisalze in weissen Blättchen ab. Lösungen von Blei-, Kupfer-, Silber- und Quecksilbersalzen bewirken keine Fällung.

Das Baryumsalz, $(\text{C}_7\text{H}_8\text{NSO}_2)_2\text{Ba}$, fällt auf Zusatz von Chlorbaryum zur wässrigen Lösung des Ammonsalzes als weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher sich in überschüssigem Baryumchlorid schwer, leicht in heissem Wasser löst und aus diesem in weissen, glänzenden, flachen Nadeln krystallisiert, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten. In Alkohol ist das Salz unlöslich.

Analysen: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Procente: H_2O 6.26.

Gef. » » 6.60.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba}$ (wasserfrei)

Procente: Ba 26.91.

Gef. » » 26.62.

p-Tolylsulfaminsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHSO}_3\text{H}$.

Giebt man zur concentrirten wässrigen Lösung des Ammonsalzes unter Kühlung vorsichtig concentrirte Salzsäure in mässigem Ueberschuss, so erfüllt sich nach kurzer Zeit die Flüssigkeit mit weissen, concentrisch gruppirten Nadeln der freien Sulfaminsäure. Die Krystalle werden abfiltrirt und auf porösem Thon getrocknet. Um die letzten Spuren anhängender Salzsäure zu entfernen, bringt man die Substanz in einen mit Stangenkali beschickten Vacuum-Exsiccator.

Wir erhielten so die Säure in derart reinem Zustande, dass ihre wässrige Lösung weder mit Baryum- noch mit Silbersalz eine merkliche Trübung gab. Die Verbindung ist sehr löslich in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol, dagegen wird sie von mässig concentrirter Salzsäure weniger reichlich aufgenommen. Sie zeigt, wie manche Sulfonsäuren, keinen scharfen Schmelzpunkt. Wir fanden ihn zwischen 175—190° liegend. Man erhält annähernd 80 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Analyse: Ber. für $C_7H_9NSO_3$.

Procente: C 44.92, H 4.81, N 7.49, S 17.11.

Gef. » » 44.40, » 5.24, » 7.69, » 17.40.

Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Baryumchlorid das in glänzenden Flittern ausfallende, schon erwähnte Barytsalz.

Wird die wässrige Lösung der Sulfaminsäure einige Zeit erhitzt, so tritt Zersetzung unter Bildung von *p*-Toluidinsulfat ein. Zusatz von Mineralsäuren beschleunigt diese Spaltung. Dieselbe Veränderung erleidet die Säure bei längerem Liegen in feuchter Luft, ebenso auch beim Erhitzen der trocknen Substanz auf 100°.

Uebersättigt man die wässrige Lösung der Säure mit Natriumnitrit, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung von kleinen, weissen, derben Krystallen eines Natriumsalzes in reichlicher Menge, welches in trockenem Zustande sehr unbeständig ist. Schon nach einer Viertelstunde macht sich eine langsam fortschreitende Zersetzung wahrnehmbar. Bildungsweise und Verhalten dieses sehr reactionsfähigen Salzes deuten darauf hin, dass in demselben das phenylnitrosaminsulfonsaure Natrium, $C_6H_5 \cdot N(NO)SO_3Na$, vorliegt, dessen eingehende Untersuchung wir uns vorbehalten.

Amidosulfonsäure und α -Naphthylamin.

Amidosulfonsaures α -Naphthylamin, $NH_2SO_3H \cdot NH_2 \cdot C_{10}H_7$.

Die concentrirte, wässrige Lösung der Amidosulfonsäure wird mit der berechneten Menge in Alkohol gelöstem α -Naphthylamin gemischt und mit Aether versetzt. Das Salz fällt in glänzenden Blättern aus, welche sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol lösen und sich bei längerem Liegen an der Luft oberflächlich violett färben.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2SO_3$.

Procente: N 11.66, S 13.33.

Gef. » » 11.88, » 13.78.

α -Naphtylsulfaminsaures Ammon, $C_{10}H_7NH \cdot SO_3NH_4$, wurde wie die vorstehend beschriebenen sulfaminsauren Salze erhalten.

Zur Entfernung des unangegriffenen α -Naphtylamins wurde die krystallinisch erstarrende Schmelze noch warm mit dem gleichen Volum Benzol und hierauf mit dem mehrfachen Volum Aether ver-

setzt. Durch Krystallisation aus Methylalkohol, dann aus Wasser wurde das Salz gereinigt.

Aus Alkohol krystallisirt es in kurzen, zu Drusen vereinigten, farblosen, zugespitzten Prismen; aus Wasser erhielten wir es in Gestalt glänzender Blättchen. Die Substanz ist nur wenig in kaltem Wasser und Alkohol löslich und schmilzt bei 245°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N_2SO_3$.

Procente: N 11.66.

Gef. » » 11.40.

Baryumsalz, $(C_{10}H_8NSO_3)_2Ba$. Dieses in Wasser schwer lösliche Salz wurde durch Fällung einer wässrigen Lösung des Ammonsalzes mit Baryumchlorid als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten. Aus heissem Wasser krystallisirt es in glänzenden Flittern.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2S_2O_6Ba$.

Procente: Ba 23.53.

Gef. » » 23.34.

Das Silbersalz, $C_{10}H_8NSO_3Ag$, fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Ammonsalzlösung als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der sich in siedendem Wasser nur schwierig löst und daraus in kurzen Nadelchen anschießt, welche sich nach einiger Zeit oberflächlich violett färben.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8NSO_3Ag$.

Procente: Ag 32.72.

Gef. » » 32.38.

α -Naphthylsulfaminsäure, $C_{10}H_7NH.SO_3H$, scheidet sich beim Ansäuern der wässrigen Lösung des Ammonsalzes mit Salzsäure in weissen Nadelchen ab, welche im Gegensatz zur weniger beständigen *p*-Tolylsulfaminsäure aus warmem Wasser oder siedendem Methylalkohol unzersetzt umkrystallisirt werden können. Wir erhielten so die Säure in farblosen, flachen Nadeln, welche bei 272° unter Zersetzung schmelzen. Auch diese Substanz nimmt nach einiger Zeit eine schwach violette Färbung an.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9NSO_3$.

Procente: C 53.81, H 4.04, N 6.27, S 14.35.

Gef. » » 54.06, 53.32, » 4.31, 4.48, » 6.05, » 14.71.

Amidosulfonsäure und asymm. Methylphenylhydrazin.

Amidosulfonsaures Methylphenylhydrazin, $NH_2.SO_3H.C_7H_{10}N_2$, wurde wie das oben erwähnte Naphthylaminsalz dargestellt und aus der alkoholischen Lösung durch Aether in Gestalt glänzender weisser Blätter vom Schmp. 106° abgeschieden. Die Substanz ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}N_2SO_3$.

Procente: S 14.61.

Gef. » » 14.97.

Methylphenylhydrazidosulfonsaures Ammon, $C_6H_5(CH_2)N \cdot NH \cdot SO_3NH_2$, erhielten wir durch vorsichtiges Erhitzen von Amidosulfonsäure (1 Th.) mit Methylphenylhydrazin (6 Th.). Die Isolirung des Salzes geschah in bekannter Weise. Es ist leicht in Wasser und Methylalkohol, schwerer in Aethylalkohol löslich und krystallisirt in grossen, weissen, glänzenden Blättern vom Schmp. 217° . Die Ausbeute ist eine sehr reichliche.

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}N_3SO_3$.

Procente: C 38.35, H 5.93, N 19.18, S 14.61.

Gef. » » 38.42, » 6.19, » 19.61, » 14.84.

Die Salze der Hydrazidosulfonsäure sind sämmtlich in Wasser leicht löslich. Das Silbersalz ist ganz unbeständig. Giebt man zur wässrigen Ammonsalzlösung Silbernitrat, so findet augenblicklich Abscheidung von metallischem Silber statt. Die Darstellung der freien Säure gelang nicht.

Amidosulfonsäure und asymm. Diphenylhydrazin.

Amidosulfonsaures Diphenylhydrazin, $NH_2SO_3H \cdot C_{12}H_{13}N_2$, bildet sich beim Erhitzen der Componenten in alkoholischer Lösung. Es krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln, welche sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol lösen. In Wasser löst sich das Salz unter partieller Dissociation. Es schmilzt bei $120-121^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}N_3SO_3$.

Procente: N 14.43.

Gef. » » 14.94.

Es ist uns auf keine Weise bisher gelungen, das entsprechende hydrazidosulfonsaure Ammon darzustellen. Neben Producten einer weitergehenden Zersetzung konnte nur unveränderte Amidosulfonsäure zurückgewonnen werden.

Amidosulfonsäure und Amylamin.

Amidosulfonsaures Amylamin, $NH_2 \cdot SO_3H \cdot NH_2 \cdot C_5H_{11}$. Erwärmt man die Componenten in concentrirter, alkoholischer Lösung, so erstarrt nach kurzer Zeit die klare Flüssigkeit zu einer grossblättrigen Krystallmasse. Bei langsamer Krystallisation bekommt man das Salz in grossen, durchsichtigen Tafeln, welche sich fettig anfühlen und von Wasser und Methylalkohol leicht und reichlich aufgenommen werden.

Die Krystalle schmelzen bei 185° .

Analyse: Ber. für $C_5H_{13}N_2SO_3$.

Procente: N 15.21, S 17.39.

Gef. » » 15.05, » 17.65, 17.74.

Amylsulfaminsaures Amylamin, $C_5H_{11}NHSO_3H \cdot NH_2 \cdot C_5H_{11}$. Erhitzt man Amidosulfonsäure mit überschüssigem Amylamin

zum Sieden, so bildet sich nur das vorstehend beschriebene Salz. Eine Umlagerung in das sulfaminsaure Salz tritt bei dieser relativ niedrigen Temperatur noch nicht ein. Es wurden daher 1 Th. Amidosulfonsäure und 6 Th. Amylamin im zugeschmolzenen Rohr 3—4 Std. auf 190—200° erhitzt. Der klare, flüssige Röhreninhalt schied auf Aetherzusatz glänzende Blättchen vom Schmp. 110° ab, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Natronlauge eine ölige Abscheidung von Amylamin. Dieses Verhalten und das Ergebniss der Analyse weisen darauf hin, dass in der Verbindung das Amylaminsalz der Amylsulfaminsäure in annähernd reinem Zustande vorliegt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{26}N_2SO_3$.

Procente: C 47.24, H 10.23, N 11.84.

Gef. » » 46.32, » 9.84, » 11.03.

616. Franz Feist und Hugo Arnstein: Ueber aromatische Homologe des Aethylendiamins.

(Mitgetheilt von Franz Feist.)

(Eingegangen am 21. December.)

Phenyläthylendiamin, $C_6H_5 \cdot CHNH_2 \cdot CH_2NH_2$, und Diphenyläthylendiamin, $C_6H_5 \cdot CHNH_2 \cdot CHNH_2 \cdot C_6H_5$, sind nebst einigen ihrer nächsten Derivate bereits kurz in vorläufigen Notizen¹⁾ beschrieben worden. Im Folgenden soll zusammenhängend über unsere Versuche berichtet werden.

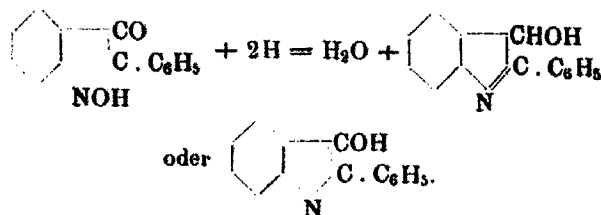
Die beiden Basen sind durch Reduction des Phenylglyoxims bzw. Benzildioxims mit Natrium und absolutem Alkohol auf ganz gleiche Versuchsart²⁾ erhalten worden. Das Diamin ist aber jeweilen nicht das einzige Product des Reductionsprocesses; vielmehr entstehen mehrere Nebenproducte, die im Falle des Diphenyläthylendiamins zum Theil näher untersucht worden sind. Wenn das Reactionsproduct mit Säure neutralisirt ist und der Alkohol mit Dampf abgeblasen wird, so geht mit diesem eine Verbindung von äusserst unangenehm indolartigem, sehr fest haftendem Geruche über, die aus äusseren Gründen noch nicht isolirt wurde. Da sie aus saurer Lösung übergeht, hat sie keinesfalls basischen Character; wahrscheinlich liegt ein

¹⁾ Ein grosser Theil der vorliegenden Angaben ist der Dissertation von Hrn. Hugo Arnstein, 1895, entnommen, die seit Juni abgeschlossen vorliegt.

²⁾ Feist, diese Berichte 27, 213; Feist und Arnstein, diese Berichte 28, 425.

³⁾ Beschrieben in diesen Berichten 27, 214.

Oxyindolderivat, vielleicht dasselbe Pr-2-Phenylindoxyl, das E. Fischer und Hütz¹⁾ aus α -Benzoinoxim durch Wasserabspaltung erhielten, vor, welches hier in analoger Weise aus intermediär gebildetem Benzilmonoxim entstehen könnte:



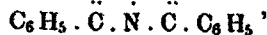
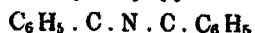
Auf vorübergehende Existenz von Benzilmonoxim beim Reducionsprocess deuten auch zwei andere Nebenproducte des Diamins, wovon eines zunächst sich nach Entfernen des Alkohols aus dem sauren Destillationsrückstand neben unverändertem Dioxim abscheidet. Es ist dies das Diphenyloxyäthylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, vom Schmp. 161° , das Zanetti²⁾ ja in der That aus Benzilmonoxim, Goldschmidt und Polonowska³⁾ aus Benzoinoxim erhalten hatten. Es reichert sich, bei wiederholter Verwendung des wiedergewonnenen Dioxims zur Reduction, immer mehr an und drückt die Ausbeute an Diamin aus solchem Dioxim bedeutend herab. Ein Theil des Oxyamins bleibt als Base in der sauren Lösung, wird mit dem Diamin durch Alkali abgeschieden und kann durch die weit geringere Löslichkeit in Aether davon getrennt werden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}$.

Procente: N 6.57.

Gef. » » 6.82.

Ein geringer Theil geht in den Aether, wird aber nicht, wie das Diamin, durch Kohlensäure als Carbaminat gefällt und findet sich deshalb in dem sehr allmählich erstarrenden Syrup, der nach Entfernen des Aethers hinterbleibt. In diesem Syrup liess sich ferner, als drittes Nebenproduct, Tetraphenylpyrazin (Tetraphenylaldin):



nachweisen, durch seine grössere Löslichkeit in Ligroin vom Diphenyloxyäthylamin trennen und aus Eisessig krystallisirt rein erhalten (Schmp. 244°).

Analyse: Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2$.

Procente: N 7.28.

Gef. » » 7.47.

¹⁾ Diese Berichte 28, 585.

²⁾ Diese Berichte 24, Ref. 153.

³⁾ Diese Berichte 20, 492.

Niemals wurde unter den Nebenproducten das kürzlich von E. Erlenmeyer jr.¹⁾ und von Söderbaum²⁾ gleichzeitig entdeckte optisch isomere Isodiphenyloxyäthylamin, Schmp. 128°, beobachtet, während man, der Theorie gemäss, bei einer Reaction, bei welcher die Asymmetrie zweier Kohlenstoffatome erzeugt wird, mindestens zwei Isomere (die racemische und die Mesiform, deren es hier zwei giebt) erwarten sollte.

Das Diphenyläthylendiamin besitzt wie die Weinsäure zwei asymmetrische mit den gleichen Substituenten verbundene Kohlenstoffatome, und zwar wird die Asymmetrie beider beim Bildungsvorgang des Diamins erst hervorgebracht. Es konnte sich demgemäss auch hier sowohl die Traubensäure- als die Mesoweinsäure-Modification gebildet haben, und es war daher von Interesse, die Spaltung des Diamins in optische Antipoden zu versuchen, um so mehr, als einfache (carboxylfreie) Basen mit 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen bis dahin nicht derartig zerlegt worden waren. Es lag die racemische Form vor, denn die Trennung gelang durch fractionirte Krystallisation des Bitartrats aus mässig warmem Wasser³⁾, und zwar besteht die schwerstlösliche Fraction aus dem Bitartrat der Linksbasis, während das Salz der Rechtsbasis sich in den syrupförmigen Mutterlaugen am andern Ende der Fractionsreihe anreichert.

Es hält deshalb sehr schwer, die Trennung der activen Basen vollkommen bis zu numerischer Gleichheit ihrer specifischen Drehungsgrössen durchzuführen, indess ist sie wenigstens ziemlich nahezu gelungen, denn die höchsten erzielten specifischen Drehungswerthe betragen in Aetherlösung

für Linksbasis: $(\alpha)_D = -128^\circ$,
für Rechtsbasis: $(\alpha)_D = +134.8^\circ$, bei etwa 15°.

$(\alpha)_D$ wurde aus der Formel $(\alpha)_D = \frac{a \cdot 100}{c \cdot l}$ berechnet. Die Concentration (c) der durch Zersetzen des Bitartrats mit Alkali und Ausäthern erhaltenen Aetherlösung wurde, nach beobachteter Drehung, so ermittelt, dass 10 ccm aus dem Polarisationsrohr mit der Pipette entnommen und in überschüssige verdünnte Salzsäure von bekanntem Gehalt eingetragen und der Säureüberschuss zurücktitrirt wurde.

Es lag nun nahe, durch Diazotirung des racemischen Diphenyläthylendiamins zu entscheiden, welches der beiden bekannten Hydrobenzoïne ebenfalls racemisch und welches die inactive Mesiform darstellt. Leider verläuft die Umetzung des Diamins mit salpetriger Säure nichts weniger als glatt, indem als Hauptproduct Diphenylacetaldehyd, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CHO$, aus dem erwarteten Hydrobenzoïn durch Umlagerung

¹⁾ Diese Berichte 28, 1866.

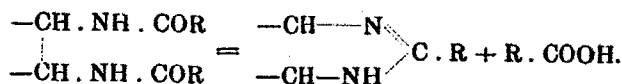
²⁾ Diese Berichte 28, 2522.

³⁾ Beim Kochen der Salzlösung tritt leicht wieder Racemisirung ein.

und Wasserabspaltung entsteht. Nur unter bestimmten Versuchsbedingungen gelingt es, zwei Verbindungen in sehr kleiner Menge zu fassen, von denen die eine identisch mit dem Isodiphenyloxyäthylamin Erlenmeyer's (Schmp. 128°) ist, während die andere, stickstofffreie, als Isohydrobenzoïn, wenn auch nicht in ganz reinem Zustand, angesprochen werden muss. Demnach wäre also Isohydrobenzoïn das racemische Diphenylglycol, zu welchem Resultat auch Erlenmeyer auf anderem Wege gelangte. Und ebenso ist Isodiphenyloxyäthylamin — für das hiermit also eine neue Bildungsweise zu verzeichnen ist — der racemischen Serie zuzuzählen, während das länger bekannte Isomere, Schmp. 161°, zwei in verschiedenem Sinne, aber ungleich stark drehende Kohlenstoffatome enthält, da sie nur drei gemeinsame Substituenten besitzen, der vierte (NH₂ resp. OH) verschieden ist.

Von den beiden phenylirten Aethylendiaminen wurden zur näheren Charakterisirung verschiedenartige Derivate dargestellt (s. unten), besonders solche unter Benutzung der Amidgruppen zu Ringschliessungen. Es geschah dies in der Absicht, festzustellen, ob die Gegenwart einer oder zweier Phenylgruppen im Aethylendiamin dessen Fähigkeit, extramolekulare Condensationen einzugehen, herabsetzt oder gar aufhebt, gerade so wie dies für intramolekulare Reactionen von verschiedenen Forschern häufig constatirt worden ist¹⁾. In der That erschweren die Phenylgruppen, mit ihrer Anzahl steigernd, die Condensationsproceß in vielen Fällen, von denen nur einige hier herausgegriffen werden mögen²⁾. Während Aethylendiamin mit Oxaläther glatt das entsprechende Oxamid liefert³⁾, giebt Diphenyläthylendiamin in der Kälte lediglich ein Additionsproduct mit zwei Molekülen Oxaläther, während in der Wärme gleiche Moleküle Diamin und Oxaläther unter Abspaltung von einem Mol. Wasser zusammentreten. —

Besonders interessant war der Verlauf der Umwandlung der diacylirten Basen in Dihydroimidazole (-glyoxaline):



Beim Aethylendiamin selbst lässt sich der Process sowohl durch Destillation der Diacylverbindungen, oder durch Erhitzen für sich oder im Salzsäurestrom⁴⁾ leicht ausführen, während bei den phenylirten

¹⁾ Hjelt, diese Berichte 24, 1246; 25, 3173; 26, 1925, Hantzsch und Miolati, Zeitschr. phys. Chem. 11, 737, diese Berichte 26, 1689; Miolati, Att. Lincei 1894, I, 515, 597.

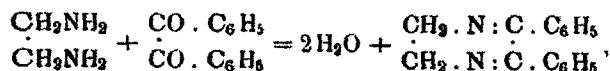
²⁾ Eingehenderes siehe in H. Arnstein's Dissertation und theilweise im experimentellen Theil.

³⁾ Hofmann, diese Berichte 5, 247.

⁴⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 21, 2333.

Basen nur letztere Methode bei gleichzeitig höheren Temperaturen anwendbar ist. Phenyl- und Diphenyläthylendiamin nehmen, in Bezug auf diese Reaction, eine Mittelstellung ein zwischen den aliphatischen und den echten aromatischen Orthodiaminen. Sie liefern, wie jene, in freier Form mit Essigsäure, Acetanhydrid oder Acetylchlorid behandelt, stets nur Acetylverbindungen, und beim Erhitzen derselben (ev. im Salzsäurestrom), wie gesagt, Anhydrobasen, während die aromatischen *o*-Diamine ja so leicht, schon beim Kochen mit organischen Säuren in die resp. Amidine übergehen. Andererseits besteht eine Aehnlichkeit unserer Basen mit den aromatischen Orthodiaminen darin, dass die daraus erzeugten Anhydrobasen in Wasser unlöslich sind, im Gegensatz zu den aus fetten Diaminen erzielten Dihydroglyoxalinen.

Schliesslich ein Wort über die aus den Basen mit 1,2-Diketonen erzeugten Pyrazine. Aus den eingehenden Untersuchungen von Mason ¹⁾ ergibt sich, dass das Benzil mit den fetten 1,2-Diaminen in normaler Weise zu 2,3-Dihydropyrazinen zusammentritt:



während Phenanthrenchinon und höhere Diketone, welche die beiden Ketongruppen ringförmig gebunden enthalten, im ersten Reactionsstadium sehr labile, schwer fassbare bisecundäre Dihydropyrazine $\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ unter Wanderung von 2 Wasserstoffatome vom $\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$

Kohlenstoff an Stickstoff liefern, die mit grösster Leichtigkeit jedoch diese zwei Wasserstoffatome abspalten, so dass echte Pyrazinderivate als Endproducte der Reaction entstehen. Beruht diese Eigenschaft der genannten höheren Diketone wirklich in ihrem ausgeprägter aromatischen, complexeren Charakter, gegenüber dem Benzil, so sollte durch den Eintritt von Phenylgruppen auch in das fette Diamin die Neigung zur Bildung nicht hydrirter Pyrazine — also unter Wasserstoffabspaltung — gesteigert werden. Mit anderen Worten: die Häufung von Benzolkernen in den Componenten bedingt, dass der fette Diaminrest sich nicht intact als solcher zu condensiren vermag, sondern dass Wasserstoffwanderung bezw. -abspaltung zum Gelingen der Azinringschliessung nothwendig wird.

Unsere Versuche bestätigen das, indem die Monophenylbase mit Benzil noch ein normales Dihydroderivat, mit Phenanthrenchinon ein nichthydrirtes Pyrazin liefert, dagegen die Diphenylbase mit beiden genannten Diketonen Körper der letzteren Kategorie erzeugt.

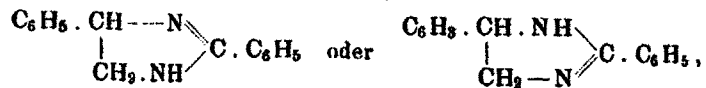
¹⁾ Diese Berichte 19, 112; 20, 267; Journ. chem. Soc., s. auch Straohe, diese Berichte 21, 2365.

Nachstehend seien die experimentellen Daten kurz zusammengestellt.

Phenyläthylendiamin, $C_6H_5 \cdot CHNH_2 \cdot CH_2NH_2$.

Zur Darstellung dieser Base verfährt man, wie dies früher¹⁾ für Diphenyläthylendiamin angegeben ist, nur empfiehlt es sich, die vierfache theoretische Menge Natrium successive in Scheiben in die kochende eitelalkoholische Phenylglyoximlösung einzutragen. Die Bildung eines Oxyamins wird so ganz umgangen; die Ausbeute beträgt 13 g Carbaminat aus 15 g Phenylglyoxim. Ueber die Eigenschaften des freien Diamins sowie ihres Carbaminats, des Pikrats, der Dibenzoylverbindung und deren Trinitroderivat ist schon berichtet worden²⁾.

Aus der Dibenzoylverbindung entsteht durch Erhitzen im Salzsäurestrom auf 240° deren Anhydrobase, das **F.4-Diphenyläthylhydroglyoxalin (Diphenyldihydroimidazol)**



neben Benzoesäure.

Die schwarzbraune, in der Kälte erstarrende Reactionsmasse wird mit Wasser ausgekocht, die salzsaure Lösung von Benzoesäure abfiltrirt, alkalisch gemacht und der ausfallende flockige Niederschlag in Aether aufgenommen, der das Imidazol als gelbliche, dicke, übelriechende Masse hinterlässt. Aus Ligroin krystallisirt es in harten, durchsichtigen, farblosen Prismen. Schmp. 78° .

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2$.

Procente: N 12.61.

Gef. » » 12.76.

Diacetylphenyläthylendiamin scheidet sich, nach längerem Kochen des Carbaminats des Diamins mit Essigsäureanhydrid, Eingiessen in Wasser und langem Stehen, in 2—3 cm grossen durchsichtigen Krystallen aus. Aus heissem Benzol krystallisirt es in schneeweissen Blättchen vom Schmp. 152° .

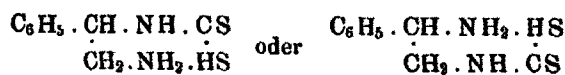
Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2(COCH_3)_2$.

Procente: N 12.72.

Gef. » » 12.70, 12.61.

Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Aceton, heissem Wasser und heissem Benzol, unlöslich in Ligroin.

Das Sulfocarbaminat der Base



¹⁾ Diese Berichte 27, 214.

²⁾ Diese Berichte 28, 425.

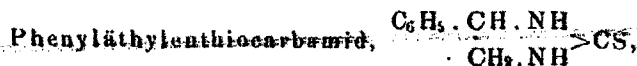
fällt momentan als weisser pulveriger Niederschlag bei tropfenweisem Zusatz von Schwefelkohlenstoff zur Lösung des freien Diamins in Chloroform. Aus Alkohol krystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 97° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}N_2S_2$.

Procente: N 13.20.

Gef. » » 13.37.

In Wasser und Alkohol ist die Verbindung leicht, in Aether weniger, in Chloroform und Benzol kaum löslich. Bei längerem Verweilen im Exsiccator, schneller beim Kochen mit Wasser, spaltet sie Schwefelwasserstoff ab und geht in das



über, das beim Erkalten in weissen Blättchen ausfällt. Nach öfterem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist es rein und schmilzt dann bei 184°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2S$.

Procente: N 15.73.

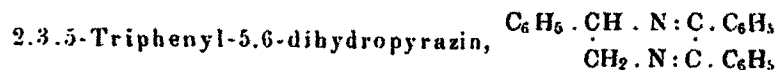
Gef. » » 15.83.

Das Product löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Durch Erhitzen der Base mit Oxaläther in alkoholischer Lösung bis auf 190°, selbst unter Druck, konnten, nach Abblasen des Alkohols und Zersetzen des Oxaläther-Ueberschusses, nur minimale Mengen eines weissen, pulverigen, in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig löslichen, in Aceton, Benzol, Ligroin und Aether unlöslichen Körpers erhalten werden, der sich bei 192°, ohne zu schmelzen, zersetzt. Es muss dahingestellt bleiben, ob er das Phenyläthylenoxamid darstellt.

Mit Benzaldehyd gemischt, erwärmt und trübt sich das Diamin, liefert aber nur ein schmieriges gelbes Product, das nicht zur Untersuchung einlud.

Gleich ungünstige Resultate hatten Condensationsversuche mit Nitrobenzaldehyd, Aceton und Dioxyweinsäure. Relativ glatt verlief dagegen die Einwirkung des Diamins auf Orthodiketone.



bildet sich bei einständigem Kochen äquivalenter Mengen Diamin und Benzil in alkoholischer Lösung. Die Flüssigkeit wird dunkelroth und scheidet beim Erkalten rothe sternförmig geordnete Kryställchen ab, die durch Lösen in Aceton und Ausspritzen mit Wasser gereinigt werden. So stellt der Körper feine broncefarbene Blättchen dar, die bei 149° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{18}N_2$.

Procente: C 85.16, H 5.81.
Gef. » » 85.09, » 6.33.

Aus den Mutterlaugen sind beim Eindunsten gelbe Krystallisationen erhältlich, die sich um so leichter am Licht oberflächlich rosaroth färben, je unreiner sie sind. Durch Ausspritzen aus Acetonlösung gereinigt, verlieren sie jene Eigenschaft.



wird aus Diamin und Phenanthrenchinon wie die vorige Verbindung dargestellt und bildet feine, gelbe, seideglänzende Nadeln, die sich in unreinem Zustand am Licht oberflächlich grün färben. Aus heissem Alkohol gereinigt, ist es lichtbeständig und schmilzt bei 190° . Organische Solventien lösen es leicht, Wasser nicht.

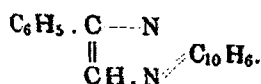
Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}N_2$.

Procente: C 86.27, H 4.57, N 9.15.
Gef. » » 85.78, » 5.04, » 9.11.

Für die um 2 Wasserstoffatome reichere Verbindung $C_{22}H_{16}N_2$ würden sich berechnen:

Procente: C 85.71, H 5.19, N 9.09.

Beim Mischen der alkoholischen Lösungen gleicher Moleküle Diamin und β -Naphthochinon tritt starke Erwärmung ein. Bei einstündigem Kochen unter Rückfluss wird die gelbe Lösung dunkel und scheidet beim Erkalten feine schwarzgrüne Krystalle ab. Man reinigt sie aus Alkohol. Schmp. 187° . Ausser in Wasser, löst sich die Verbindung in den üblichen Lösungsmitteln. Die Verbindung ist Phenyl- β -naphtopyrazin:



Analysen: Ber. für $C_{18}H_{12}N_2$: Procente: N 10.93.
» » $C_{18}H_{14}N_2$: » » 10.85.
Gef. » » 11.07.

Auch mit Isatin tritt das Diamin beim längeren Kochen der alkoholischen Lösungen in Reaction, das Product ist jedoch sehr schwer zu reinigen und wurde nicht weiter untersucht.

Diphenyläthylendiamin, $C_6H_5 \cdot CHNH_2 \cdot CHNH_2 \cdot C_6H_5$.

Darstellungsmethode und Eigenschaften dieser racemischen Base sowie des Carbaminats, des Hydrochlorids, des Platindoppelsalzes und des Pikrates sind schon in der vorläufigen Mittheilung¹⁾

¹⁾ Diese Berichte 27, 215. Ausbeute 8.5 g Carbaminat aus 25 g Dioxim.

beschrieben. Es erübrigt noch, die Analysen dieser Verbindungen anzuführen.

Freie Base:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2$.

Procente: C 79.24, H 7.55, N 13.20.

Gef. » » 78.83, » 6.95, » 13.53.

Pikrat, $(C_{14}H_{16}N_2) \cdot 2C_6H_5(OH)(NO_2)_3$, Schmp. 220°.

Analyse: Ber. Procente: C 46.56, H 3.28, N 16.71.

Gef. » » 46.43, » 3.68, » 16.30.

Platinsalz, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$, Schmp. 222—225°.

Analyse: Ber. Procente: $2H_2O$ 5.48, Pt 29.52.

Gef. » » 5.51, 5.46, » 28.99.

Chlorhydrat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$, Schmp. 248° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$.

Procente: Cl 22.12.

Gef. » » 22.23, 22.23.

Es verliert sehr leicht über Schwefelsäure, bei 100° oder bei längerem Liegen an der Luft ein Molekül Wasser.

Analyse: Ber. Procente: $1H_2O$ 5.94.

Gef. » » 5.85, 5.98.

Das zweite Molekül Wasser ist schwer auszutreiben. Für das Salz mit $1H_2O$ berechnet sich:

Analyse: Ber. Procente: Cl 23.43.

Gef. » » 23.15, 23.25, 23.60.

Ferner wurden dargestellt das Bitartrat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2C_4H_5O_6$, aus dem Carbaminat (25 g) und kalter Weinsäurelösung (36 g). Beim Eindunsten im Vacuum scheidet es sich in büschelförmig angeordneten weissen Nadeln aus. Es ist leicht löslich in Wasser. Schmp. 165 bis 166° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: N 5.46.

Gef. » » 5.06.

Durch fractionirte Krystallisation dieses Salzes wurde die racemische Base in optisch active Isomere zerlegt (s. oben).

Bei einstündlichem Kochen des Carbaminats mit Essigsäureanhydrid trübt sich die klare Lösung nach dem Entweichen der Kohlensäure. Aus dem ausgefallenen hellbraunen Pulver lässt sich durch kochendes Wasser das essigsäure Salz herauslösen, während die Diacetylverbindung ungelöst bleibt.

Das Diacetat fällt aus der heissen wässrigen Lösung in weissen flockigen Krystallen aus. Oefters umkrystallisirt schmilzt es bei 256°. Es löst sich auch in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2 CH_3COOH$.

Procente: N 8.43.

Gef. » » 8.40, 8.49.

Die Diacetylverbindung ist ein weisses Pulver, das sich in dünne lange farblose Nadeln umsublimiren lässt. Der Schmelzpunkt liegt über 360° . Die Verbindung löst sich leicht in Benzol und Chloroform, schwer in heissem Alkohol, garnicht in Aether und Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2(COCH_3)_2$.

Procente: N 9.45.

Gef. » » 9.55.

Dibenzoyl-diphenyläthylendiamin, aus der freien Base nach der Schotten-Baumann'schen Methode bereitet, fällt als weisses körniges Pulver aus und wird aus Chloroform rein erhalten. Schmp. 287° . In Chloroform und Benzol leicht löslich, wird es von Aether schwer, von Wasser, Alkohol und Ligroin nicht aufgenommen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2(COC_6H_5)_2$.

Procente: N 6.66.

Gef. » » 6.60.

Trinitrodibenzoyl-diphenyläthylendiamin. Ebenso wie das Dibenzoylderivat des Monophenyläthylendiamins liefert auch vorige Verbindung mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung eine Trinitroverbindung, die sich beim Eingiessen in Eiswasser als gelbe schleimige Masse abscheidet. Durch Lösen in Aether und Fällen mit Ligroin gereinigt, stellt es ein gelbes Pulver dar. Schmp. 137° unter Zersetzung. Löslich in Aether, Chloroform, Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2(COC_6H_5)_2$.

Procente: N 12.61.

Gef. » » 12.82, 12.89.

Im Uebrigen ist die dibenzoylirte Diaminbase eine äusserst beständige Verbindung, bleibt zum Beispiel beim Erhitzen mit Brom und Phosphor 4 Stunden auf 200° unter Druck völlig intact.

Diese Beständigkeit zeigte sich besonders bei den Versuchen zur Herstellung der Anhydrobasen aus den Diacylverbindungen. Bei der Dibenzoylverbindung führten folgende Methoden, nämlich:

- 1) Erhitzen für sich,
- 2) » mit Phosphorpentachlorid bis 180° ,
- 3) » » Essigsäureanhydrid im Rohr auf 180° ,
- 4) » » Phosphorsäureanhydrid auf 210° ,
- 5) » » Natriumacetat auf 260° ,

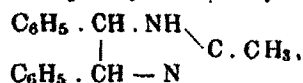
sämmtlich nicht zum Ziel; der Körper blieb unverändert. Lediglich Erhitzen im Salzsäurestrom auf 260° (nach Hofmann) führte zur

Bildung des 2.4.5-Triphenyl-4.5-dihydroglyoxalins (4.5-Di-
hydrolophin oder Isoamarin), $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{N} \end{array} \begin{array}{l} 5 \quad 1 \\ 4 \quad 3 \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, welches
sich als durchaus verschieden von dem so ähnlich constituirten
Amarin erwies und daher Isoamarin genannt werden möge. — Das
Reactionsproduct hinterblieb als zähe schwarze Masse, während Ben-
zoesäure an den Gefässwänden hinauf sublimirte. Aus der dunklen
Masse wird durch Aufkochen mit Wasser, Filtriren und Füllen mit
Alkali, Ausziehen mit Aether und Umkrystallisiren aus Ligroin die
Verbindung rein in harten weissen Krystallen vom Schmp. 175° ge-
wonnen¹⁾. Sie ist unlöslich in Wasser (Unterschied von Amarin),
löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Aceton und Chloroform.

Analysen: Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_2$.
Procente: C 84.55, H 6.05, N 9.39.
Gef. » » 84.41, » 6.28, » 9.55.

Auf ganz gleiche Weise wurde aus dem Diacetylderivat des Di-
phenyläthylendiamins das

2-Methyl-4.5-diphenyl-4.5-dihydroglyoxalin,



in durchsichtigen Prismen vom Schmp. 162° gewonnen, doch war die
Ausbeute zu gering zur Analyse.

In sehr geringer Menge scheint die Verbindung auch durch
Destillation des salzsauren Diphenyläthylendiamins (0.3 g) mit 2 Mol.
entwässertem Natriumacetat zu entstehen. Das theilweise erstarrende
Destillat wurde mit Wasserdampf behandelt und aus dem Rückstand
mit Alkali ein gelbes Oel abgeschieden, das in Aether aufgenommen
und mit Salzsäure in ein weisses Salz übergeführt wurde. Platin-
chlorid erzeugt in dessen wässriger Lösung eine gelbe Fällung, die
aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Das Doppelsalz schmilzt bei 163°
und zersetzt sich bei 178°. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz
hat die Zusammensetzung $(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$; bei 105° ge-
trocknet ist es wasserfrei.

Analyse: Ber. auf $(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$.
Procente: H_2O 3.91, Pt 21.15.
Gef. » » 3.42, » 21.04.

Berechnet auf wasserfreies Salz.
Procente: Pt 22.02.
Gef. » » 21.79.

¹⁾ Amarin schmilzt bei 110° resp. 126° (Claus, diese Berichte 18, 1676).

Diphenyläthylendiharnstoff, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CONH}_2$
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CONH}_2$

fällt beim Mischen wässriger Lösungen des Chlorhydrats (0.4 g) und Kaliumcyanat (0.2 g) nach kurzer Zeit in gelblichen Nadeln aus, wird durch Kochen mit absolutem Alkohol von beigemengtem Chlorkalium befreit und krystallisiert aus dem erkaltenden Alkohol in farblosen Nadeln; es schmilzt über 360° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$.

Procente: N 18.79.

Gef. » » 19.17.

Der Körper löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Diphenyläthylendisulfocarbarnstoff, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$

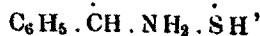
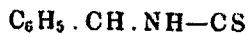
wie vorige Verbindung mittels Rhodankalium (0.25 g) bereitet und aus Alkohol umkrystallisiert, bildet weisse Nadeln; Schmp. 192° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$.

Procente: N 16.97.

Gef. » » 17.16.

Diphenyläthylendiamin-Sulfocarbaminat,



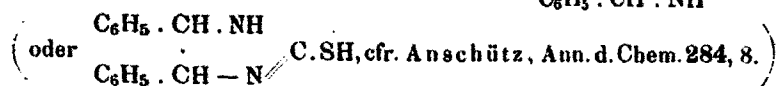
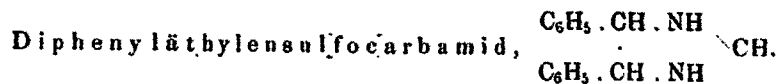
scheidet sich bei tropfenweisem Zusatz von Schwefelkohlenstoff zur Aetherlösung der freien Base als hellgelbes krystallinisches Pulver in geringer Ausbeute ab, löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels aber wieder auf und ist dann nur sehr unrein dottergelb und schmierig zu erhalten. Bei Zeiten abfiltrirt und aus Acetonlösung mit Wasser ausgespritzt, schmilzt es bei 132° . Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser und Aether.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{S}_2$.

Procente: N 9.72.

Gef. » » 9.64.

Die Verbindung spaltet beim Erhitzen Schwefelwasserstoff ab und geht über in das



welches dem Destillationsrückstand durch Aether entzogen wird. Der Extract ist ein weisses körniges Pulver, das mit Benzol gewaschen

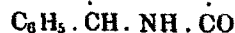
wird. In den üblichen organischen Solventien ist es leicht löslich.
Schmp. 183—184°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}N_2S$.

Procente: N 11.02.

Gef. » » 11.40.

Das Verhalten der Base gegen Oxaläther ist völlig anormal, indem nicht das sechsringhaltige Oxamid



entsteht. Wenn man nämlich alkoholische Baselösung tropfenweise, in der Kälte, mit Oxaläther versetzt, so fallen sofort dünne weisse Blättchen aus, die aus Alkohol gereinigt werden. Ueberschüssiger Oxalätherzusatz löst die Fällung wieder auf. Die bei 164° unter Zersetzung schmelzende Verbindung ist der Analyse nach ein Additionsproduct von einem Mol. Base mit zwei Mol. Oxaläther.

Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2(COOC_2H_5) = C_{20}H_{24}N_2O_4$.

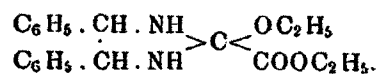
Procente: C 61.90, H 7.14, N 5.55.

Gef. » » 61.75, » 7.11, » 5.59.

Das Product ist unlöslich in Wasser und in Aether.

Wird andererseits freies Diamin mit Oxaläther am Rückflusskühler erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten eine andre Verbindung in weissen Krystallflocken aus, die in reinem Zustand (aus Alkohol) bei 242° unter Zersetzung schmelzen. Alkohol, Aether und Chloroform lösen die Verbindung, ebenso Oxaläther im Ueberschuss, weshalb zur Darstellung die berechnete Menge, eventuell mit etwas Aether verdünnt, anzuwenden ist.

Der Analyse nach ist je ein Molekül Base und Oxaläther unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in Reaction getreten, sodass sich kaum eine andere Constitutionsformel aufstellen lassen wird, als folgende



Analyse: Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_3$.

Procente: N 8.23.

Gef. » » 7.90.

Verhalten gegen Aldehyde und Ketone.

Durch Kochen der freien Base mit Benzaldehyd in Alkohol oder Benzol scheidet sich die Dibenzalverbindung in Blättchen aus, die mit Ligroin gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Schmp. 152°, löslich, ausser in Wasser.

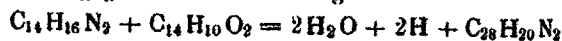
Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2$
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 Procente: N 7.21.
 Gef. » » 7.16.

Beim Erhitzen mit Salzsäure spaltet sich die Verbindung in Benzaldehyd resp. Benzoesäure und freies Diamin, das als Carbaminat (Schmp. 103°) isolirt wurde.

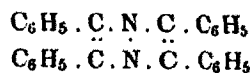
Mit Formaldehyd (40procentige Lösung) konnte die Base nicht condensirt werden, der grösste Theil blieb unangegriffen, daneben entstand eine dicke weisse Schmiere. Aehnlich unerquicklich war das Product mit Acetaldehyd und mit Acetessigester¹⁾.

Verhalten gegen 1.2-Diketone.

Mit Benzil reagirt das Diamin bei längerem Kochen in alkoholischer Lösung gemäss der Gleichung



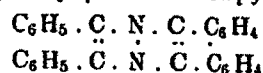
denn es entsteht das bekannte Tetraphenylpyrazin (Tetraphenylaldin)



das sich beim Erkalten abscheidet und aus heissem Eisessig in Nadelchen auskrystallisirt. Schmp. 244°²⁾. Es ist ferner in heissem Benzol und Chloroform löslich, weniger in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Mit Phenanthrenchinon entsteht auf dieselbe Weise ein in feinen rothen Nadeln ausfallender Körper, der aus Eisessig umkrystallisirt, feine hellbraune Nadeln vom Schmp. 265° bildet. Die Verbindung ist zu bezeichnen als

2.3-Diphenylphenanthrapyrazin,



Analyse: Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2$.

Procente: C 87.95, H 4.71, N 7.34.

Gef. » » 87.74, 8.68, » 4.80.

Auch bei dieser Condensation sind also zwei Wasserstoffatome abgespalten worden³⁾.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform, Benzol, heissem Eisessig und Alkohol.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2362.

²⁾ 240—241° (Polonowska). 245—246° (Braun u. Meyer). 246° (Japp u. Wilson). 247° (Japp).

³⁾ für $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2$ ber. sich C 87.50, H 5.50, N 7.00 pCt.

Verhalten des Diamins gegen salpetrige Säure.

Zur Lösung der Frage, welches Diphenylglykol, das Hydrobenzoin oder das Isohydrobenzoin, durch Diazotirung des Diphenyläthylen-diamins entsteht, wurde dessen Carbaminat in verdünnter eiskalter Salzsäure gelöst und die berechnete Menge Natriumnitrit zugegeben. Es entwickelt sich Stickstoff und ein Harz scheidet sich ab. Aus der Flüssigkeit lässt sich je nach der Dauer des Processes vorwiegend eine oder die andere der folgenden Verbindungen — jedoch stets in sehr geringer Ausbeute und daher nicht ganz rein — erhalten:

1. eine Base,

Isodiphenyloxyäthylamin, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHNH_2 \cdot C_6H_5$,
beobachtet¹⁾ Schmp. 122°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}NO$.

Procente: C 78.87, H 7.04, N 6.57.

Gef. » » 78.17, » 6.80, » 6.80.

2. ein neutraler Körper, nicht flüchtig mit Wasserdampf: Isohydrobenzoin. Beobachteter Schmp. 115—116°²⁾.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}O_2$.

Procente: C 78.50, H 6.54.

Gef. » » 77.49, » 6.74.

Das in kleiner Menge bereitete Dibenzoat schmolz bei 145°³⁾.

3. ein neutrales flüchtiges Oel, Diphenylacetaldehyd (C_6H_5)₂.
CH . CHO ein Oxydationsproduct des vorigen. Sdp. 310—320°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O$.

Procente: C 85.71, H 6.12.

Gef. » » 86.18, » 5.58.

Zürich, Chem.-analyt. Labor. des Polytechnicums.

¹⁾ Der Schmp. der reinen Verbindung liegt bei 128° (Erlenmeyer jr.)

²⁾ Reines Isohydrobenzoin schmilzt bei 119.5°; dagegen Hydrobenzoin bei 134°.

³⁾ statt bei 151° (Paal) 156° (Forst u. Zinke); das des Hydrobenzoin's bei 246° (Paal).

617. Carl Engels: Quantitative Bestimmung von Mangan und Zinn durch Elektrolyse.

[Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 23. December.)

Mangan.

Während es A. Classen gelungen ist, durch Anwendung mattirter Schalen Bleisuperoxyd in Mengen bis zu 4 g in wenigen Stunden haftend abzusecheiden, ist beim Mangansuperoxyd ein gleich günstiger Einfluss der rauhen Oberfläche der Schale auf das Haften des Niederschlages nicht vorhanden. Die Menge Mangan, die nach den verschiedenen Methoden mit Sicherheit haftend abgeschieden werden kann, überschreitet nicht 0.05 g. Bezüglich der Zeitdauer der Analyse zeigt die von Classen angegebene Methode die günstigsten Verhältnisse, indem bei Anwendung einer Stromstärke von $ND_{100} = 0.16$ bis 0.19 Ampère die Analyse in 3 Stunden beendet ist, jedoch ist auch nach dieser Methode die Fällung grösserer Mengen ausgeschlossen, da festhaftende Niederschläge nicht zu erhalten sind.

Viel günstiger als die Essigsäure verhält sich sowohl für die Dauer der Analyse als auch für die Menge des haftend abscheidbaren Mangansuperoxyds eine Lösung von Ammoniumacetat. Mit einer Stromdichte $ND_{100} = 1$ bis 1.2 Ampère lassen sich sowohl in der Kälte als in der Wärme Mengen bis 0.18 g Mangansuperoxyd in einer Stunde quantitativ abscheiden. Die Lösung des Mangansalzes muss mit 25–30 g Ammoniumacetat, etwa 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd und mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction versetzt werden. Die Analysenresultate zeigen unter sich und mit dem verlangten Werthe eine gute Uebereinstimmung, das Haften ist jedoch nicht immer ein vollkommenes, indem manchmal ganz kleine Flitterchen sich beim Auswaschen lösen.

Bei Versuchen, aus einer Ammoniumacetat-haltigen Lösung Mangan von Eisen zu trennen, setzte ich zu der Lösung Chromsäure, um eine Reduction des Eisensalzes und die damit verbundene Auflösung des Mangansuperoxyds zu verhindern. Da das in dieser Weise abgeschiedene Mangansuperoxyd stets eisenhaltig war, löste ich dasselbe in Essigsäure und Wasserstoffsuperoxyd, zerstörte das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd durch Chromsäure und wiederholte die Fällung nach Zusatz von Ammoniumacetat. Der so erhaltene Ueberzug unterschied sich vortheilhaft von den früheren; er war nicht spröde, haftete stets vollkommen und nahm nach dem Glühen eine hellbraune bis rothe Färbung an. Nach vielen Versuchen erkannte ich den Grund dieser veränderten physikalischen Beschaffenheit des

Mangansuperoxydüberzuges darin, dass sich bei der Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure ein Theil derselben in Chromoxyd verwandelt hatte, welches von unveränderter Chromsäure in Lösung gehalten wurde. Weiterhin zeigten dann Versuche mit Chromalaun und Chromoxalat, dass die günstige Einwirkung auf die Art der Abscheidung und das Haften des Mangansuperoxyds allen Chromoxydsalzen zukommt.

So gelangte ich zu einer Methode der Manganbestimmung, die, auf der Wirkung eines Chromoxydsalzes in einer mit Ammoniumacetat versetzten Lösung des Mangansalzes beruhend, es gestattet, Mengen bis 0.7 g Mangansuperoxyd in der Zeit von $\frac{3}{4}$ Stunden quantitativ und vollständig haftend abzuscheiden.

Bei der Ausführung der Analysen verfährt man folgendermaassen: Man löst das Mangansalz in der Schale in etwa 50 ccm Wasser, fügt 10 g Ammoniumacetat und $1\frac{1}{2}$ –2 g Chromalaun hinzu. Die Flüssigkeit wird dann auf 150 ccm ergänzt und auf 80° erwärmt. Die Fällung wird vorgenommen mit einem Strom von $ND_{100} = 0.6$ bis 1 Ampère. Der Strom wurde von 4 hinter einander geschalteten Accumulatoren geliefert; die Stromstärke kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken. Eine Erhöhung derselben über $ND_{100} = 0.9$ bis 1 Ampère hat auf die Dauer der Analyse keinen Einfluss; bei dieser Stromstärke wird man sich in der Regel schon nach einer Stunde durch Aufgiessen von Wasser überzeugen können, dass keine Abscheidung mehr erfolgt. Die Spannung an den Elektroden schwankte bei den verschiedenen Stromstärken zwischen 3 und 4 Volt.

Wesentlich ist zur Erzielung eines vollkommen haftenden Ueberzuges, dass die Schale auf das Sorgfältigste gereinigt ist und dass die Temperatur während der Analyse über 80° gehalten wird.

Die angegebenen Mengen von Ammoniumacetat und Chromalaun haben sich am günstigsten erwiesen für Lösungen, die 0.2 bis 0.25 g Mangan enthalten. Ist der Mangangehalt grösser oder geringer, so empfiehlt es sich, etwas mehr oder weniger zu nehmen; für Ammoniumacetat sind die äusseren Grenzen 5 g und 15 g; für Chromalaun 1 g und 3 g.

Ist die Ausfällung beendet, so giesst man die Flüssigkeit nach Stromunterbrechung aus, wäscht einige Male mit Wasser und Alkohol und trocknet in der bekannten Weise. Der Superoxyd-Niederschlag haftet so fest, dass sich beim Auswaschen mit einem kräftigen Strahle der Wasserleitung nichts löst; der Ueberzug ist nicht im Geringsten spröde, besteht vielmehr aus einem äusserst feinen Pulver, welches mit grosser Festigkeit in einander gefügt ist und der Schale anhaftet; durch Reiben mit dem Finger wird an den geriebenen Stellen die Oberfläche der Schale freigelegt. Das getrocknete Superoxyd wird bei möglichst hoher Temperatur geglüht und ist in wenigen

Minuten in Oxyduloxyd umgewandelt. Der Umwandlungsprocess ist beendet, sobald die Farbe eine gleichmässige, rothbraune, von bald hellerem, bald dunklerem Farbenton geworden ist.

Im Anfange ergaben die Analysen stets zu hohe Resultate. Der Grund hiervon lag darin, dass der poröse Mangansuperoxydüberzug geringe Mengen Chromsäure mit grosser Hartnäckigkeit festhält, so dass man nur durch lange fortgesetztes Waschen mit warmem Wasser die letzten Spuren entfernen kann. Mit Leichtigkeit wird dies jedoch erreicht, wenn man das Superoxyd nach dem Glühen, wodurch das Haften desselben in keiner Weise beeinträchtigt wird, noch einige Male mit kaltem Wasser und Alkohol ausspült. Man hält die getrocknete Schale noch einmal einen Augenblick in die Gebläseflamme und kann dann nach dem Erkalten wägen. Ein wiederholtes Glühen ist nicht nothwendig, da nach meinen Beobachtungen die Gleichmässigkeit der Farbe für die Vollständigkeit der Umwandlung bürgt.

Das Gewicht der Schale nimmt nach jeder Analyse um etwa 1 mg ab. Dass die Abnahme während der Analyse erfolgt, nicht etwa beim Auflösen oder Glühen, wurde dadurch festgestellt, dass zwei Schalen, mit einer Lösung von Ammoniumacetat und Chromalaun gefüllt, ohne Gegenwart eines Mangansalzes nach einstündigem Durchleiten eines Stromes von $ND_{100} = 1$ Ampère in der Wärme einen Gewichtsverlust von 0.001 und 0.0013 g zeigten. Es muss daher das Gewicht, welches die gereinigte Schale nach der Analyse hat, der Berechnung des ausgeschiedenen Superoxydes zu Grunde gelegt werden.

Zu den Analysen wurde das Doppelsalz $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 6aq$ verwandt. Dasselbe war durch wiederholtes Krystallisiren gereinigt und an der Luft getrocknet. Zwei Bestimmungen ergaben einen Gehalt an Wasser von 27.83 und 27.82 pCt.; dem entspricht ein Gehalt an Mangan von 14 pCt. und an Oxyduloxyd von 19.43 pCt., während die Formel verlangt 14.04 und 19.49 pCt.

Bei den im Folgenden angegebenen Bestimmungen betrug der Zusatz an Ammoniumacetat 10 g und an Chromalaun $1\frac{1}{2}$ bis 2 g.

Mn. $(NH_4)_2(SO_4)_2$ + 6aq g	Stromdichte ND_{100} Ampère	Elektroden- spannung Volt	Tempe- ratur °C.	Zeit Std.	Gefunden Mn_2O_4 g	pCt.
1.1522	0.6—0.5	2.8—3.1	80	$\frac{3}{4}$	0.2235	19.39
1.2554	0.6—0.5	2.8—3.1	80	$\frac{5}{4}$	0.2436	19.40
1.2994	0.6	3	88	$\frac{5}{4}$	0.2520	19.39
1.8099	1.1	3.7—4.1	80	$\frac{5}{4}$	0.3513	19.40

Die angewandten Mengen des Mangansalzes sind zur Erreichung eines genauen Resultates vollkommen hinreichend; ich habe jedoch, um zu constatiren, wie weit man gehen dürfe, auch grössere Mengen eingewogen. Bei den folgenden Analysen wurden der Lösung des Mangansalzes 15 g Ammoniumacetat und 3 g Chromalaun zugefügt.

Mn. (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ + 6 aq g	Stromdichte ND ₁₀₀ Ampère	Elektroden- spannung Volt	Tempe- ratur °C.	Zeit Std.	Gefunden Mn ₂ O ₄ g	pCt.
2.0313	1.2	4—4.4	86	1	0.3941	19.40
3.0299	1.1—1.2	3.4—3.7	81—84	$\frac{5}{4}$	0.5871	19.38
4.7706	1.3	3—3.5	85—90	$\frac{3}{4}$	0.9248	18.38

Bei Mengen von Mangan, wie sie in den beiden letzten Analysen zur Anwendung gelangten, kommt es vor, dass der Ueberzug sich blasig wirft; das Haften ist kein sicheres, und namentlich beim Glühen lösen sich Teile von der Schale ab; jedoch immer in grösseren derben Stücken, so dass ein Auswaschen in der Schale ohne Verlust mit Leichtigkeit vorgenommen werden kann.

Alle Analysen wurden in mattirten Schalen ausgeführt. Das Mangan muss als Sulfat in Lösung sein; bei Anwendung der Chlorverbindung haftet das Superoxyd nicht. Versuche, das Ammoniumacetat durch andere Substanzen zu ersetzen, namentlich durch verdünnte Mineralsäuren, hatten ein negatives Ergebnis. Ein Zusatz von 5 cem Essigsäure (50 pCt.) schadet der Analyse nicht.

Das Chromoxyd geht in der Lösung mehr oder weniger vollständig je nach der Dauer und Stärke des Stromes und der angewandten Menge in Chromsäure über. Man erkennt das sowohl an der von Grün nach Gelb sich ändernden Färbung als auch an der Chlorentwicklung, die eintritt, wenn man die abgegossene Flüssigkeit mit Salzsäure behandelt. So erklärt sich auch die erwähnte Thatsache, dass der Superoxydniederschlag geringe Mengen Chromsäure einschliesst. Das Chromoxyd wirkt demnach als Reduktionsmittel; es mässigt oder verhindert vollständig die Sauerstoffabscheidung am positiven Pole und vermindert dadurch die Gefahr einer mechanischen Lockerung des Ueberzuges durch die frei werdenden Gasblasen. Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, dass dies die einzige Wirkung sei. Vielmehr deuten Untersuchungen, mit denen ich zur Zeit beschäftigt bin, darauf hin, dass durch die reducirende Wirkung des Chromoxydsalzes die Zusammensetzung des Niederschlages eine Aenderung erleidet. Auf keinen Fall ist derselbe reines Mangansuperoxyd oder ein Hydrat desselben. Löst man ihn in verdünnter Salzsäure und bestimmt das frei werdende Chlor jodometrisch, so ergeben sich Schwankungen von 75 bis 95 pCt. der auf reines Mangansuperoxyd berechneten Menge, je nach den Umständen — Temperatur, Stromstärke u. s. w. — unter denen die Analyse ausgeführt wurde.

Nachdem ich erkannt, dass das Chromoxyd bei der Elektrolyse die Rolle eines Reduktionsmittels spielt, habe ich auch andere reducirende Substanzen in den Kreis der Betrachtung gezogen.

Mit Kaliumnitrit und Wasserstoffsuperoxyd liessen sich keine Resultate erzielen; in geringer Menge der Lösung zugesetzt, sind

diese Körper bald durch den Strom zerstört und bedürfen fortwährender Erneuerung; grössere Mengen verhindern jede Abscheidung.

Bei Gegenwart von Harnstoff scheidet sich das Superoxyd in gleicher Weise ab, wie es durch Chromoxydsalze bewirkt wird, jedoch löst sich der Ueberzug stets am Boden.

Günstige Resultate lieferte die Anwendung von Alkohol. Die Lösung des Mangansalzes wird mit 10 g Ammoniumacetat und 5 bis 10 ccm Alkohol versetzt und auf eine Temperatur von 70—80° erwärmt. Durch ein gut schliessendes Deckglas sucht man die vollständige Verdunstung des Alkohols möglichst zu verhindern. Es lassen sich nach dieser Methode Mengen bis 0.2 g Mangan haftend als Superoxyd abscheiden. Die Beschaffenheit des Ueberzuges ist die früher beschriebene; das Aussehen nach dem Glühen ist dunkelbraun. Die Analyse erfordert zu ihrer Vollenndung etwas längere Zeit als bei Anwendung von Chromalaun. Die nach $\frac{5}{4}$ Stunden unterbrochenen Analysen zeigen etwas zu geringe Werthe.

Mn. (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ + 6aq g	Stromdichte ND ₁₀₀ Ampère	Elektroden- spannung Volt	Tempe- ratur °C.	Zeit Std.	Gefunden Mn ₂ O ₄ g	pCt.
0.7696	1.1	4	70	$\frac{5}{4}$	0.1489	19.35
1.4287	1	4.4—4.2	70—80	$\frac{5}{4}$	0.2765	19.35
1.0714	1.1	4.2	70—80	$\frac{5}{4}$	0.2075	19.36

Es wurden auch mit grösseren Mengen Analysen ausgeführt; wenn auch der Niederschlag dann meistens nicht haftete, so konnte man doch leicht ohne Verluste in der Schale auswaschen. Die Resultate dieser Bestimmungen sind 19.39, 19.42, 19.42, 19.40 pCt. Mn₂O₄.

Durch Anwendung geringer Mengen, 0.2 bis 0.3 g, von schwefelsaurem Hydroxylamin gelang es in einigen Fällen, eine schöne Abscheidung zu erzielen, meistens jedoch lockerte sich der Ueberzug am Boden, wie beim Harnstoff.

Säuert man eine wässrige Lösung des Mangansalzes an und fügt alsdann 1 bis 2 g schwefelsaures oder salzsaures Hydroxylamin hinzu, so findet keine Manganabscheidung statt. Ein gleiches Verhalten zeigt auch Kaliumnitrit und Wasserstoffsuperoxyd, während jedoch diese Substanzen bald unter der Einwirkung des Stromes sich zersetzen, genügen die angegebenen Mengen Hydroxylamin, um bei mehrstündigem Durchleiten eines Stromes von ND₁₀₀ = 0.5 Ampère eine Mangansuperoxydabscheidung zu verhindern. Es scheint, dass das Hydroxylamin in der elektrolytischen Flüssigkeit zum Theil sich wieder regenerirt.

Es ist daher ein sehr geeignetes Mittel, um Mangan von anderen Metallen zu trennen. Ich habe mit Hydroxylamin mehrere Trennungen

durchgeführt, über die ich demnächst zu berichten gedenke, so z. B. die Trennung des Mangans von Kupfer und Quecksilber. Gegenüber dem Blei zeigt das Hydroxylamin das interessante Verhalten, dass es eine quantitative Abscheidung des Metalls ohne die geringste Bildung von Superoxyd gestattet, was ich zu einer Trennung von Blei und Mangan benutzt habe. Als ich Versuche anstellte, um mit Hilfe des Hydroxylamins Mangan von Zinn zu trennen, führte mich dieses Mittel zu einer neuen Methode der Zinnbestimmung, die bei grosser Sicherheit und Leichtigkeit der Ausführung sehr genaue Resultate liefert und in 2 bis 3 Stunden etwa 0.3 bis 0.4 g Zinn quantitativ abzuscheiden gestattet.

Z i n n.

Wie die Ausscheidung von Blei und Mangansuperoxyd, so wird auch die Bildung von Zinnsäure durch Hydroxylamin verhindert. Man braucht nur 0.2—0.3 g schwefelsaures Hydroxylamin der Lösung des Zinnsalzes zuzufügen, um unter den verschiedensten Bedingungen der Temperatur, Stromstärke und Spannung eine quantitative Abscheidung des Zinns zu ermöglichen. Es zeigt sich jedoch, dass gleichzeitige Anwesenheit anderer Stoffe, wie Essigsäure, Ammoniumacetat und Weinsäure auf die Art und Schnelligkeit der Abscheidung von wesentlichem Einflusse ist.

Will man mit schwachem Strome arbeiten und die Analyse längere Zeit, etwa die Nacht hindurch, gehen lassen, so empfiehlt es sich, zu der klaren Lösung des Zinnsalzes weiter nichts als 0.25 g schwefelsaures Hydroxylamin hinzuzufügen. Salzsäures Hydroxylamin ist zu vermeiden, weil es dann vorkommen kann, dass nach Zerstörung der Salzsäure sich Zinnsäure ausscheidet. Die Analyse wird in der Kälte ausgeführt bei einer Stromstärke $ND_{100} = 0.2$ Ampère. Eine hohe Spannung ist für die Vollständigkeit der Ausscheidung und die Beschaffenheit des Ueberzuges günstig; ich habe meistens den Stiel der Scheibenelektrode zum positiven Pole gemacht, so dass bei der angegebenen Stromstärke fast die volle Akkumulatorenspannung an der Platinschale herrschte. Das Zinn scheidet sich bei diesem Verfahren mit weisser Farbe in deutlich krystallinischer Form ab.

Zu den Analysen wurde das Doppelsalz von Chlorzinn und Chlorammonium verwendet. Dasselbe war aus reinstem Zinnchlorid und Chlorammonium hergestellt und hatte sich aus der wässrigen Lösung nach mehrwöchentlichem Verdunsten im Vacuum in grossen Krystallen abgeschieden; es konnte als chemisch rein betrachtet werden. Bei der Lösung dieses Salzes in Wasser zeigte sich manchmal eine geringe Trübung, die durch Zusatz von 2—3 ccm Oxalsäurelösung entfernt wurde. Folgende Bestimmungen wurden in der angegebenen Weise ausgeführt.

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ g	Stromdichte ND_{100} Ampère	Elektroden- spannung Volt	Tempe- ratur	Zeit Std.	Gefunden Sn g	pCt.
1.0528	0.2	7.3	20°	13—14	0.3402	32.32
1.0871	0.19	6.8	20°	13—14	0.3508	32.28
1.1660	0.2	6.6	20°	13—14	0.3767	32.31
1.0241	0.19	7.2	20°	13—14	0.3307	32.29
0.9554	0.18	7.9	20°	13—14	0.3028	32.35

Der theoretische Zinngehalt mit Zugrundelegung des Atomgewichtes 118.8 für Zinn beträgt 32.37 pCt.; die geringen Abweichungen von diesem Werthe erklären sich wohl daraus, dass das Auswaschen nicht ohne Stromunterbrechung vorgenommen wurde. Erst später merkte ich, dass die Flüssigkeit etwas lösend auf Zinn wirkt und habe demgemäss bei den anderen Analysen ohne Stromunterbrechung ausgewaschen.

Fügt man zu der Hydroxylamin enthaltenden Lösung des Zinnsalzes noch 2—5 ccm Essigsäure, so ist der bei schwachem Strome in der Kälte erzeugte Ueberzug von grauem Aussehen; schöner sieht er aus, wenn man bei einer Temperatur von etwa 60° mit einem Strome von $\text{ND}_{100} = 0.8$ Ampère arbeitet. Die Analyse ist dann durchschnittlich in 3 Stunden beendet.

Zusatz von 2—5 g Ammoniumacetat wirkt ähnlich wie Essigsäure. Weinsäure übt, in Mengen von 2—3 g der Lösung zugesetzt, auf die Beschaffenheit des Zinns einen günstigen Einfluss. Am schönsten jedoch wird die Metallabscheidung, spiegelblank und silberglänzend, von überall gleichmässiger Beschaffenheit, wenn man der Lösung des Salzes ausser Hydroxylamin sowohl etwas Ammoniumacetat wie Weinsäure zufügt. Da die so erhaltenen Resultate sowohl unter sich als mit dem verlangten Werthe die beste Uebereinstimmung zeigen, so möchte ich das Verfahren in Folgendem kurz zusammenfassen.

Zu der Lösung des Zinnsalzes, die im Falle eingetretener Trübung durch einige ccm Oxalsäurelösung zu klären ist, fügt man 0.3—0.5 g schwefelsaures Hydroxylamin, 2 g Ammoniumacetat und 2 g Weinsäure. Kleine Aenderungen der angegebenen Mengenverhältnisse haben auf die Abscheidung keinen Einfluss. Man ergänzt das Volumen der Flüssigkeit auf 150 ccm, erwärmt auf 60—70° und elektrolysiert mit einem Strome von $\text{ND}_{100} = 0.9$ bis 1 Ampère. Bei dieser Stromstärke ist bei Anwendung von etwa 1 g des Zinnsalzes die Ausscheidung in 3 Stunden beendet. Bei geringerer Stromstärke ist die Dauer etwas grösser. Während des Ganges bedarf die Analyse keiner weiteren Aufmerksamkeit; die Temperatur muss zwischen 60 und 70° gehalten werden. Durch ein gut schliessendes Deckglas ist die Verdunstung möglichst zu verhindern, da sonst ein dunkler Rand sich bildet, eventuell muss man ab und zu etwas Wasser zugliessen. Die folgenden Analysen sind nach dieser Vorschrift, und zwar die vier

ersten von mir an einem Tage, die vier folgenden von Praktikanten des hiesigen Laboratoriums ausgeführt.

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ g	Stromdichte ND_{100} Ampère	Elektroden- spannung Volt	Tempe- ratur	Zeit Std.	Gefunden Sn g	pCt.
0.9175	1—0.8	5.2—5.6	70°	3	0.2970	32.37
0.9859	1—0.8	4.8—5.3	63°	3	0.3195	32.40
0.9050	1—0.9	5—5.6	65°	3	0.2931	32.39
1.1879	0.5	5.1—6	45°	6	0.3847	32.38
1.0026	0.7	3.4	60°	3	0.3238	32.36
0.9940	0.7	4	60°	3½	0.3219	32.38
1.0024	0.8	4.6	60°	3	0.3250	32.42
1.0022	0.8	4.2—4.4	60°	3	0.3252	32.44

Zwei bei gleicher Zusammensetzung des Elektrolyten in der Kälte bei einem Strome $\text{ND}_{100} = 0.15$ Ampère und einer Spannung von 7 Volt während der Nacht ausgeführte Analysen hatten nicht dasselbe schön glänzende Aussehen, ergaben jedoch ebenso gute Resultate, nämlich 32.39 pCt. und 32.39 pCt.

In wie weit diese Methode der Bestimmung des Zinns zu Trennungen des Zinns von anderen Metallen geeignet ist, müssen weitere Versuche zeigen.

Aachen, den 10. December 1895.

618. E. Drechsel: Ueber die Abscheidung des Lysins.

[Vorläufige Notiz.]

(Eingegangen am 27. December.)

Vor einigen Jahren habe ich nachgewiesen, dass bei der Zersetzung des Caseïns durch Kochen mit starker Salzsäure neben den gewöhnlichen Producten auch starke Basen entstehen, die aus der sauren Lösung durch Phosphorwolframsäure gefällt werden und von denen ich die eine als Lysin bezeichnet habe. Dieses Lysin hat die Formel $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ und ist aller Wahrscheinlichkeit nach als eine Diamidocaprinsäure aufzufassen. Die Isolirung dieser Base ist mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden, und ich bin schon seit längerer Zeit mit Versuchen zur Auffindung einer guten Methode zu diesem Zwecke beschäftigt. Ich habe auch eine solche gefunden und will deren Grundzüge jetzt schon mittheilen, da in dem neuesten Hefte der Zeitschrift für physiologische Chemie Hr. S. G. Hedin ebenfalls

eine Methode zur Abscheidung des Lysins angekündigt hat und ich meine eigentlichen Untersuchungen über das Lysin erst in einiger Zeit zum Abschluss bringen kann. Meine Methode beruht auf folgenden Thatsachen:

1) Lysin wird beim Behandeln mit Chlorbenzoyl in alkalischer Lösung nach Schotten-Baumann leicht in das Dibenzoylderivat $C_6H_{12}(COC_6H_5)_2N_2O_2$ übergeführt.

2) Das Dibenzoyllysin ist eine Säure, die ich kurz als Lysursäure bezeichne; sie ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich, in Alkohol leicht.

3) Die Lysursäure, obgleich nur einbasisch, bildet doch mit den Alkalien und alkalischen Erden ausser leicht löslichen neutralen auch sehr schwer lösliche saure Salze; von diesen ist namentlich das Barytsalz zur Isolirung der Säure geeignet, das in prachtvollen weissen Nadeln krystallisirt, die in kaltem Wasser fast gar nicht und auch in kochendem nur wenig löslich sind. Wasserfrei hat es die Formel: $2 C_6H_{12}(COC_6H_5)_2N_2O_2 + (C_6H_{11}(COC_6H_5)_2N_2O_2)_2 Ba$ und löst sich leicht in heissem, absoluten Alkohol; vermischt man diese kalte Lösung mit etwa dem gleichen Volum Wasser, so erstarrt sie in kurzer Zeit zu einem Krystallbrei.

Wird ferner Lysursäure mit einem Gemische aus gleichen Volumen concentrirter Salzsäure und Alkohol auf $120 - 140^\circ$ erhitzt, so wird sie quantitativ in Lysin und Benzoësäure, die in ihren Ester übergeführt wird, gespalten.

Diese Methode eignet sich vortreflich, um das Lysin namentlich von fixen Alkalien, die sonst kaum wegzuschaffen sind und sich leider doch immer in der aus dem Phosphorwolframsäureniederschlage durch Baryt erhaltenen Lösung desselben finden, zu trennen, und ferner auch, um selbst kleine Mengen davon mit Sicherheit nachzuweisen und in eine zur Analyse geeignete Form überzuführen.

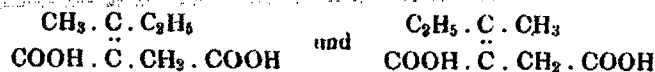
Bern, den 24. December 1895.

619. Hans Stobbe: Ueber die Condensation einfacher Ketone mit den Estern der Bernsteinsäure und Brenzweinsäure unter dem Einfluss von Natriumäthylat.

(Eingegangen am 23. December.)

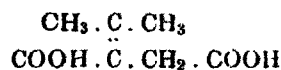
Bei der Einwirkung der beiden gemischten Ketone, des Methyläthylketons und des Acetophenons auf den Bernsteinsäureester¹⁾ bilden sich unter dem Einfluss des Natriumäthylats bei niedriger Temperatur ungesättigte Säuren von der Formel $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > C : C . COOH$ und zwar bei $CH_2 . COOH$

jeder Synthese je zwei isomere Säuren, deren Verschiedenheit ich z. B. bei der Methyläthylitaconsäure und Aticonsäure durch die Raumformeln



auszudrücken versucht habe²⁾.

Aber nicht nur gemischte Ketone condensiren sich mit dem Bernsteinsäureester zu einem solchen Säurepaare, sondern auch das Aceton liefert mit demselben Ester unter den gleichen Bedingungen zwei Säuren, die Dimethylitaconsäure (Teraconsäure) und die Dimethylaticonsäure, welche beiden man daher geneigt ist, die Formel von β - γ -Säuren



zu geben. Eine solche Formel mit zwei gleichen Substituenten am γ -Kohlenstoffatom kann aber nach unseren heutigen stereochemischen Anschauungen nicht der Ausdruck für die Constitution zweier Isomeren sein.

Fittig³⁾, welcher die zweite dieser Säuren vor Auffindung ihrer Synthese durch Umlagerung der Teraconsäure erhalten hat, ist augenblicklich mit dem Studium dieser beiden Säuren beschäftigt und man darf mit Spannung den Ergebnissen seiner Untersuchungen entgegensehen. Er hat z. B. für die Dimethylaticonsäure auch die Formel CH_2

CH_3 $C . CH . COOH$, also einer γ - δ -Säure in Betracht gezogen.

Ich stellte mir nun die Aufgabe, ähnlich constituirte Säuren mit zwei gleichen Radiculen aus einfachen Ketonen und Dicarbonsäureestern darzustellen und nachzuforschen, ob bei diesen Synthesen wiederum zwei Isomere entständen. Die Untersuchungen, welche

¹⁾ Ann. d. Chem. 282, 283.

²⁾ Ebenda, S. 310.

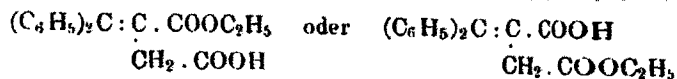
³⁾ Diese Berichte 27, 2682.

in Gemeinschaft mit Hrn. Max Noetzel und Julius Schulz ausgeführt wurden und nahezu abgeschlossen sind, haben für zwei Fälle ergeben, dass sich nur eine einzige zweibasische Säure bzw. deren Estersäure bildet.

Die Synthesen wurden genau nach dem von mir angegebenen Verfahren geleitet.

Benzophenon und Bernsteinsäureester.

Die aus den Natriumsalzen anfangs ölig abgeschiedenen Säuren erstarren im Laufe der Zeit zu einer Krystallmasse, welche, von den Oelen durch Absaugen befreit, sich durch siedenden Schwefelkohlenstoff in die darin unlösliche Bernsteinsäure und eine schön krystallisierende Estersäure, den Diphenylitaconsäuremonoäthylester, Schmp. 124.5—125.5°



zerlegen lässt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$.

Procente: C 73.55, H 5.80.

Gef. " " 73.73, " 5.94.

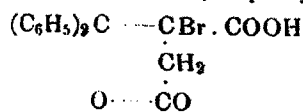
Diese Estersäure bleibt beim Kochen mit Salzsäure unverändert, giebt dagegen beim Verseifen mit Alkalien die in schillernden Schüppchen krystallisierende γ -Diphenylitaconsäure, welche bei 168—169° unter Zersetzung schmilzt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$.

Procente: C 72.34, H 4.96.

Gef. " " 72.31, " 5.10.

Versetzt man eine Chloroformlösung der Säure mit einigen Tropfen Brom, so tritt selbst nach einigen Tagen keine Entfärbung ein¹⁾. dagegen wandelt Brom bei Gegenwart von Wasser die Säure unter Bromwasserstoffabspaltung in die γ -Diphenyl- β -bromparaconsäure



um, welche nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff bei 166.5° unter stürmischer Gasentwicklung schmilzt. Diese Bromparaconsäure giebt bei der Reduction die bromfreie Paraconsäure und beim Kochen mit Wasser die entsprechende Aconsäure. In den Schwefelkohlenstoffmutterlaugen der Bromparaconsäure wurde ein bromhaltiges Lacton aufgefunden.

¹⁾ vergl. Ann. d. Chem. 282, 292.

Die von der ursprünglichen Estersäure Schmp. 124.5—125.5° abfiltrirten Oele wurden, nachdem sie keine Krystalle mehr absetzten, mit Natronlauge unter gleichzeitiger Entfärbung durch Thierkohle verseift und lieferten dabei wie die durch Schwefelkohlenstoff gereinigte Estersäure die Diphenylitaconsäure. Hr. Noetzel, welcher die Verseifungsproducte mit grosser Ausdauer und peinlicher Sorgfalt bis auf den letzten Krystall aufarbeitete, konnte nachweisen, dass nur diese eine Säure vorhanden war.

Die Säure ist der Itaconsäurereihe zuzurechnen, da sie sich beim Schmelzen zersetzt und nicht fähig ist, Brom in Chloroformlösung zu addiren.

Benzophenon und Brenzweinsäureester.

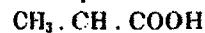
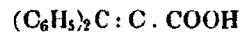
Das Ergebniss dieser Synthese ist das gleiche, wie das der obigen. Ohne hier auf die Einzelheiten eingehen zu wollen, begnüge ich mich vorläufig damit, anzuführen, dass die aus den sauren Reactionsproducten gewonnene krystallinische Säure der bei 143.5—144.5° schmelzende α -Methyl- γ -diphenylitaconsäuremonoäthylester ist.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}O_4$.

Procente: C 74.07, H 6.17.

Gef. » » 73.80, » 6.26.

Die bei der Verseifung dieses Esters und der ursprünglichen Oele entstehende zweibasische Säure ist die α -Methyl- γ -diphenylitaconsäure, Schmp. 179—180° unter Zersetzung.



Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}O_4$.

Procente: C 72.97, H 5.40.

Gef. » » 72.88, » 5.50.

Die Säure ist ebenfalls neben der Bernsteinsäure die einzige zweibasische Säure, welche bei der Synthese entsteht. Ihre Derivate sind die vollkommenen Analoga der vorigen. Auch sie gehört zu der Itaconsäurereihe.

Die Resultate der beiden Untersuchungen stimmen mit unseren Erwartungen überein. Hat eine β - γ -Säure zwei gleiche Substituenten am γ -Kohlenstoffatom, so ist die Existenz einer Stereoisomeren nach unserer heutigen Theorie nicht möglich. Andererseits ist auch die Entstehung einer Structurisomeren durch Wanderung der Doppelbindung von der β - γ zur γ - δ -Stelle bei den diphenylirten Itaconsäuren ausgeschlossen.

Dibenzylketon und Bernsteinsäureester.

Auch bei dieser Synthese, die von Hrn. Julius Schulz ausgeführt wurde, bildeten sich die erwarteten Producte und zwar neben

der immer auftretenden Bernsteinsäure 1) eine zweibasische Säure
 $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2C : C \cdot COOH$

$CH_2 \cdot COOH$, welche ohne Zersetzung bei 146—147°
 schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{18}O_4$.

Procente: C 73.55, H 5.81

Gef. » » 73.52, » 5.78

und 2) deren Monoäthylester Schmp. 127.5—129°:

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{22}O_4$.

Procente: C 74.55, H 6.42.

Gef. » » 74.64, » 6.50.

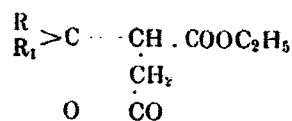
Die Rohproducte sind noch nicht vollständig aufgearbeitet; jedoch haben wir bis jetzt keine Beobachtung gemacht, welche auf die Existenz einer isomeren zweibasischen Säure schliessen lässt. Welcher der beiden Reihen die Säure Schmp. 146—147° angehört, wagen wir noch nicht zu entscheiden; wir sind geneigt, sie wegen ihrer Eigenschaft ohne Zersetzung zu schmelzen und Brom in Chloroformlösung, wenn auch sehr allmählich zu entfärben, sie als Dibenzylitaconsäure anzusprechen.

Ich habe oben zwei Formeln für den Diphenylitaconsäuremonoäthylester angegeben. Wir sind augenblicklich dabei, die Entscheidung zwischen beiden zu treffen. Die aus den substituirten Itaconsäuren leicht darstellbaren isomeren Paraconsäuren

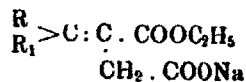


werden verestert. Diese Paraconsäureester werden durch Natriumäthylat in alkoholischer Lösung nach Fittig¹⁾ in die Natriumsalze von Estersäuren umgewandelt.

Das aus einem Paraconsäureester



entstehende Natrium Salz kann natürlich nur die Formel



haben. Ist die diesem Salze entsprechende Säure identisch mit der synthetisch gewonnenen, so ist ihre Formel festgestellt.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2681.

Die ausführliche Beschreibung aller dieser Untersuchungen wird demnächst im Zusammenhange mit anderen Synthesen an anderer Stelle erfolgen. Besonderes Interesse beanspruchen die Reactionsproducte aus Aceton und Brenzweinsäureester (die Homologen der Teraconsäure), ferner die von uns bereits analysirte Phenylbenzoylitaconsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} > \text{C} : \text{C} \cdot \text{COOH}$, aus Benzil und Bernstein-

säureester, also eine disubstituirte Itaconsäure mit zwei ungleichen Radicalen, bei welcher eine Wanderung der Doppelbindung zur γ - δ -Stelle ausgeschlossen ist; und schliesslich die Condensationsproducte der einfachen Ketone mit der unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure.

Leipzig, I. chemisches Universitätslaboratorium.

620. Victor Meyer: Bemerkungen zu der Abhandlung von Brühl: Ueber das Benzolproblem.¹⁾

(Eingegangen am 24. December.)

Anknüpfend an meine im vorletzten Hefte dieser Berichte erschienenen Veröffentlichungen²⁾ theilt J. W. Brühl³⁾ soeben eine Reihe von Erwägungen mit, unter welchen ich zwei nicht unbeantwortet lassen möchte.

I.

Meine Untersuchung über die Art der im Benzol enthaltenen Bindungen bekämpft Brühl unter Anderem durch den Hinweis, dass olefinische Doppelbindungen im Benzol nicht anzunehmen seien, welchen er auf die Untersuchungen A. von Baeyer's sowie die Ergebnisse der physikalisch-chemischen Forschung stützt. Er führt aber nicht an, dass in meiner Abhandlung, und zwar unter Hinweis auf die nämlichen Untersuchungen, dieser Punkt in bestimmtester Form hervorgehoben worden ist. Das Gleiche gilt von seiner Bemerkung über die Bedeutung, welche der cyclischen Bindung des Benzols für die vorliegende Frage zukommt. Auch dieses Moment ist von mir in eingehender Weise bei der Discussion der Frage herangezogen worden. Diese Erwägungen waren es, welche mich veranlassten, am Eingange meiner Abhandlung nachdrücklich zu betonen, dass meine Untersuchung (ebenso wie die meisten der früher zu dem gleichen Zwecke unternommenen) eine endgültige Lösung des Benzolproblems keineswegs erstrebte⁴⁾, sondern lediglich

¹⁾ Diese Berichte 28, 2981. ²⁾ Diese Berichte 28, 2775 u. 2776 ff.

³⁾ l. c. ⁴⁾ Diese Berichte 28, 2776.

bestimmt war, ein bisher nicht benutztes Moment in die Untersuchung einzuführen.

Indem Brühl davon absah, diese meine Erörterungen zu erwähnen, erweckte er den Anschein, als seien diese Punkte von mir übersehen worden. Durch eine persönliche Besprechung weiss ich jetzt, dass ihm diese Absicht fern lag. Ich begnüge mich daher, auf Seite 2776 und 2777 meiner Abhandlung zu verweisen, auf welchen sich meine Darlegungen über diese Punkte finden. Die wesentliche Bedeutung der cyklischen Bindung für die Erscheinungen der erschwerten Esterbildung habe ich zudem früher eingehend theoretisch¹⁾ und experimentell²⁾ behandelt.

II.

Wie ich bei Anlass einer, zwischen den Herren Brühl und Wegscheider stattgehabten Prioritätsdebatte³⁾ hervorgehoben hatte⁴⁾, ist die Regelmässigkeit, dass die Geschwindigkeiten der Esterbildung und der Esterverseifung bei den organischen Säuren in gleichem Sinne steigen und fallen, zuerst von Conrad und Brückner ausgesprochen worden. Dieser Behauptung tritt Brühl unter Hinweis auf die Arbeiten von Menschutkin, Reicher und seine eigenen, entgegen, indem er bemerkt⁵⁾, dass Conrad und Brückner in Bezug auf diesen Gegenstand der früheren Kenntniss nichts wesentlich Neues hinzugefügt hätten.

Demgegenüber stelle ich im Folgenden den Sachverhalt an der Hand von Jahreszahlen fest: Menschutkin⁶⁾ untersuchte 1880 bis 1883 die Geschwindigkeit der Esterbildung, Reicher⁷⁾ 1885 diejenige der Verseifung. Reicher nahm indessen eine Vergleichung seiner Resultate mit denjenigen Menschutkin's in Bezug auf die vorliegende Frage nicht vor. 1891 sprachen Conrad und Brückner⁸⁾ auf Grund ihrer an Fettsäuren gemachten Beobachtungen die Gesetzmässigkeit in klaren Worten aus. Im darauffolgenden Jahre (1892) veröffentlichte Brühl⁹⁾ — gestützt auf eigene Versuche, theoretische Betrachtungen und auf eine Vergleichung der Resultate von Menschutkin und Reicher — die gleiche Gesetzmässigkeit, wobei ihm die Arbeit von Conrad und Brückner offenbar entgangen war.

Hiernach ist es unzweifelhaft, dass die in Frage stehende Gesetzmässigkeit zuerst von Conrad und Brückner veröffentlicht worden ist.

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte 28, 1266.

²⁾ J. van Loon, diese Berichte 28, 1270.

³⁾ Diese Berichte 28, 1913 u. 2536.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 2775.

⁵⁾ Diese Berichte 28, 2986, Fussnote.

⁶⁾ Ann. chim. phys. 20, 23 u. 30.

⁷⁾ Ann. d. Chem. 228, 257.

⁸⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 290.

⁹⁾ Diese Berichte 25, 1812.

621. Victor Meyer: Notizen zur Geschichte der Esterbildung und Verseifung.

(Eingegangen am 24. December.)

I. Esterbildung der Benzoësäure und Phenyllessigsäure.

Wie ich früher¹⁾ mitgetheilt habe, lässt sich die Mesitylessigsäure mit grösster Leichtigkeit durch Alkohol und Salzsäure esterificiren, während dies bekanntlich bei ihrer nächst niederen Homologen, der Mesitylameisensäure, nicht der Fall ist. Diese Thatsache wurde damals von mir vorausgesagt und ist eine natürliche Folge meiner sterischen Auffassung der Erscheinungen, welche dem Gesetze der Esterbildung zu Grunde liegen. Eine einfache Ueberlegung führt nun zu dem Ergebniss, dass auch bei den entsprechenden methylfreien Säuren, der Benzoësäure und Phenyllessigsäure, eine, in gewissem Sinne analoge Erscheinung zur Geltung kommen muss.

Vergleicht man nämlich die Formeln der Benzoësäure mit derjenigen ihrer nicht esterificirbaren Homologen:



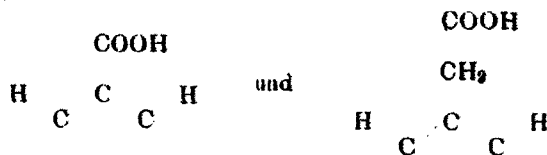
so ergibt sich, dass der Unterschied in ihrem Verhalten bei der Esterificirung kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller sein kann. Beide Säuren unterscheiden sich dadurch, dass im ersten Falle Wasserstoff — d. i. das leichteste aller bekannten Radicale — mit den beiden, dem Carboxyl benachbarten Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, im andern Falle aber ein viel schwereres Radical R. — Schon früher habe ich gezeigt²⁾, dass die Radicale sich hier je nach ihrer Grösse verschieden verhalten, da solche von kleinem Molekulargewicht, wie CH₃ und OH, die Esterificirung nur sehr erschweren, d. h. sie in der Kälte fast gänzlich aufheben, in der Hitze aber in erheblichem Umfange eintreten lassen, während schwerere Radicale wie Cl, Br, NO₂, COOH auch in der Hitze eine, soweit merklich, vollständige Aufhebung bewirken³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1587.²⁾ Diese Berichte 28, 1260.³⁾ Die früher von mir erörterte Frage, ob hierbei nur die Grösse der betreffenden Radicale oder auch andere Umstände, wie z. B. deren Negativität, eine Rolle spielen, habe ich, wie damals schon mitgetheilt, durch Untersuchung einer fluorhaltigen Säure zu prüfen gesucht. Fluor ist von kleinem Atomgewicht und doch stark negativ, eignet sich also besonders gut zur Prüfung.

Leider bietet die Darstellung einer Fluorbenzoësäure

$$\begin{array}{ccc} & \text{COOH} & \\ & | & \\ \text{F} & \text{C} & \text{R} \\ & | & \\ & \text{C} & \\ & | & \\ & \text{C} & \end{array}$$

Vergleicht man nun die Formeln der Benzoësäure und Phenyl-essigsäure:



und giebt man zu, dass auch der Wasserstoff einen, wenn auch in Folge seines kleinen Atomgewichts nur geringen, hemmenden Einfluss auf die Esterificirung ausüben muss, so erkennt man, dass die Phenylessigsäure bei Weitem leichter esterificirbar sein muss als die Benzoësäure. Denn bei jener ist das Carboxyl gänzlich ausserhalb der Sphäre der hindernd wirkenden Atome, während es bei der Benzoësäure innerhalb derselben sich befindet. Diese Verschiedenheit ist es ja, welche bei den beiden entsprechenden Mesitylderivaten das ganz verschiedene Verhalten bei der Esterbildung bewirkt.

Der Versuch hat diese Voraussage in überraschender Weise bestätigt. Es hat sich gezeigt, dass die Phenylessigsäure ganz unvergleichlich leichter esterificirbar ist als die Benzoësäure. Eingehendere Messungen findet man in der folgenden Abhandlung des Hrn. Schukoff, hier möge nur bemerkt werden, dass eine Lösung von Phenylessigsäure in Methylalkohol, welcher nur 3 pCt. Salzsäure enthält, schon nach 5 Minuten langem Stehen bei 0° C. ca. 50 pCt. Ester gebildet hat, während bei der Benzoësäure unter diesen Bedingungen kaum Spuren von Ester erzeugt werden.

Von besonderem stereochemischen Interesse erscheint die Thatsache, dass die beiden Methylenwasserstoffatome der Phenylessigsäure keine hemmende Wirkung verrathen, während eine solche sich bei den beiden Methinwasserstoffatomen der Benzoësäure zeigt. Diese Erkenntniss stimmt vollkommen mit der Thatsache überein, dass die Mesitylencarbonsäure schwer, die Isobuttersäure und Trimethylessigsäure dagegen leicht esterificirbar sind. Es wird hierdurch wahrscheinlich, dass die beiden *o*-Wasserstoffatome der Benzoësäure dem Carboxyl räumlich näher stehen, als die Methylwasserstoffatome der Essigsäure und der übrigen aliphatischen Säuren.

grosse Schwierigkeiten, welche indessen endlich von Hrn. stud. van Loon

durch Darstellung der Säure: $\text{F} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} \text{NO}_2$ überwunden worden sind.

Eine schwere Erkrankung des Hrn. van Loon hat die Beendigung der im Gange befindlichen Untersuchung verzögert, doch hoffe ich, dass dieselbe in nicht all zu fernrer Zeit zum Abschlusse gelangen wird. V. M.

II. Bildung der Ester und Verseifbarkeit von Nitrilen.

Es wird jetzt vielfach angenommen, dass die Schwierigkeit der Verseifbarkeit des Nitrils und diejenige der Esterbildung bei der zugehörigen Säure in gleichem Sinne fallen und steigen. In der That findet man ja häufig, dass Säuren, deren Nitrile sehr schwer verseifbar sind, durch Alkohol und Salzsäure nicht oder nur schwierig esterificirt werden. Dennoch stehen beide Erscheinungen nicht in einem so einfachen Verhältniss, wie sich mir neulich¹⁾ besonders deutlich bei der Untersuchung der Triphenyllessigsäure und der Triphenylacrylsäure zeigte. Von diesen Säuren ist die erstere sehr schwer, die andere leichter esterificirbar. Dagegen ist das Nitril der ersteren mit Eisessig und Salzsäure zwar schwierig — aber doch genügend verseifbar, um darauf eine leidliche Darstellungsmethode der Säure begründen zu lassen; während das Nitril der zweiten durch Säure so wenig verseift wird, dass es nicht möglich ist, mehr als eben sichtbare Spuren auf solche Weise zu gewinnen.

III. »Schwierige« und »verzögerte« Esterbildung. Wochenlange Esterificirungen.

Von befreundeter Seite bin ich angefragt worden, warum ich in meinen Abhandlungen über Esterbildung meist von »schwererer und leichter« Esterbildung spreche, anstatt den bestimmteren Ausdruck der »Reactionsgeschwindigkeit« einzuführen und die Säuren als langsamer oder schneller esterificirbar zu unterscheiden. Ich bemerke hierzu, dass ich diesen correcteren, der Messung zugänglichen Begriff da, wo es irgend anging, angewandt habe, und auch so viel als möglich Geschwindigkeitsmessungen habe vornehmen lassen, dass aber die allgemeine Einführung dieses Begriffs aus folgendem Grunde zunächst nicht zweckmässig erschien:

Wie ich mehrfach hervorgehoben, zeigen die verschiedenen diorthosubstituirten Säuren in Hinsicht der Esterbildung ein verschiedenes Verhalten, insofern diejenigen mit kleinen Radicalen äusserst langsam —, diejenigen mit grossen dagegen anscheinend garnicht esterificirt werden. Ob im letzteren Falle das völlige Ausbleiben einer nachweisbaren Reaction auf absolute Reactionslosigkeit zurückzuführen ist oder darauf, dass die Reactionsgeschwindigkeit eine äusserst kleine ist, lässt sich experimentell nicht leicht entscheiden.

Mit Bezug auf die sehr schwer esterificirbaren, aber doch nicht völlig unangreifbaren Säuren (als deren Typus die Mesityl-Ameisensäure gelten mag) möchte ich hier noch Folgendes bemerken:

Bekanntlich geben diese Säuren in der Kälte bei 12 stündiger Behandlung keinen Ester, während sie in der Kochhitze nach einigen

¹⁾ Diese Berichte 28, 2783, 2785.

Stunden nicht unerhebliche Mengen davon erzeugen¹⁾. Um nun die angeregte Frage auch in der Kälte genauer zu prüfen, habe ich Hrn. H. Erb veranlasst, Mesityl-Ameisensäure bei 0° während einer Woche Tag und Nacht hindurch in holzgeistiger Lösung einem Salzsäure-Strom auszusetzen. Es ergab sich dabei, dass sie so 26 pCt. Ester erzeugte. Als der Versuch 2 Wochen lang Tag und Nacht — ebenfalls bei 0° — durchgeführt wurde, ergaben sich 46 pCt. Ester.

Die 1.3.5-Trinitrobenzoësäure, welche bisher weder in der Kälte, noch in der Kochhitze durch Alkohol und Salzsäure esterificirt werden konnte, wurde nun ebenfalls bei Zimmertemperatur eine Woche lang Tag und Nacht mit CH₃OH und HCl behandelt. Sie ergab hierbei keinen Ester, sondern nur 0.7 pCt. eines in Alkali unlöslichen, undefinirbaren (von dem gut krystallisirenden Ester ganz verschiedenen) Rückstandes. Als der Versuch doppelt so lange (14 Tage und Nächte) fortgesetzt wurde, ward dasselbe Resultat (0.8 pCt. Rückstand) erhalten. Bekanntlich geben — nach meinen früheren Beobachtungen — auch symm. Trichlor-, Tribrom- und o-o-Dibrombenzoësäure gar keine nachweisbaren Mengen von Ester, während ihre Isomeren in 12 Stunden 90 pCt. davon liefern²⁾.

Um die Frage endgültig zu entscheiden, habe ich jetzt ein grösseres Quantum der Säure (25 g) mit Alkohol und Salzsäure angesetzt und beabsichtige, dasselbe mehrere Wochen hindurch einem Salzsäurestrom auszusetzen. Hierbei könnten selbst Spuren von Ester, die sich etwa bilden, nicht wohl übersehen werden.

IV. Benzoësäure und ihre Ortho-, Meta- und Paraderivate.

Vor längerer Zeit³⁾ habe ich gezeigt, dass die orthosubstituirten Benzoësäuren bedeutend langsamer als ihre Isomeren esterificirt werden, wie sich dies nach meiner sterischen Hypothese mit Sicherheit voraussehen liess. In Fortsetzung dieser Versuche habe ich die Benzoësäure und deren sämtliche isomeren monosubstituirten Derivate, welche die Gruppen CH₃, Cl, Br, J, NO₂

¹⁾ Meine früher gemachte Mittheilung, die Salicylsäure gebe mit CH₃OH und HCl in der Kälte ca. 50 pCt. Ester, ist, wie ich einer geschätzten brieflichen Mittheilung entnehme, dahin missverstanden worden, dass mit dem genannten Betrage die Grenze erreicht sei. Aus meinen Mittheilungen ergibt sich aber deutlich, dass ich nur die in 12 Stunden gebildete Estermenge bezeichnen wollte. Wird die Reaction länger fortgesetzt oder arbeitet man in der Hitze, so erhält man bei weitem grössere Mengen von Ester.

²⁾ Neuere Versuche von Hrn. Stud. Rupp haben ergeben, dass die vierfach gechlorten und gebromten Terephtalsäuren und Isophtalsäuren in ausgezeichneter Weise durch die Nichtesterificirbarkeit der vierfach substituirten Säuren gereinigt und isolirt werden können. Eine einzige Esterificirung genügt, um sie vollständig von den gleichzeitig entstehenden niedriger halogenirten Säuren zu trennen.

V. Meyer.

³⁾ Diese Berichte 28, 1265.

enthalten (im Ganzen also 16 Säuren), auf den Zusammenhang prüfen lassen, welcher zwischen Geschwindigkeit der Esterbildung und derjenigen der Verseifung der Ester besteht. Wie zu erwarten war, hat sich in allen Fällen gezeigt, dass die *o*-Säuren bei Weitem am langsamsten esterificiren und dass die gebildeten Ester auch am langsamsten verseift werden.

V. Höhere Alkohole.

Ich bemerke endlich, dass die Untersuchung über das Estergesetz nicht bloss auf den Methylalkohol beschränkt, sondern auch auf die höheren Alkohole, soweit sie leicht zugänglich sind, ausgedehnt worden ist. Es ergab sich dabei, dass auch bei Anwendung anderer Alkohole die diorthosubstituirten Benzoësäuren nicht oder äusserst schwierig esterificirbar sind.

Die sub IV und V angeführten Versuche sind von den Herren Gernsheimer und B. Hartmann ausgeführt und sollen später noch ergänzt und dann veröffentlicht werden.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

622. A. Shukoff: Ueber eine neue Erscheinung bei der Esterbildung durch Wirkung von Alkohol und Salzsäure auf aromatische Säuren.

(Eingegangen am 24. December.)

Bei den Esterificirungsversuchen mit Phenyllessigsäure, welche ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Victor Meyer anstellte, bemerkte ich ausser der überraschenden Leichtigkeit der Esterificirung auch eine sehr interessante Wirkung auf die Geschwindigkeit der Esterificirung in der Concentration der Salzsäure in der methylalkoholischen Lösung; man ersieht aus den nachfolgenden, für Phenyllessigsäure und Benzoësäure zusammengestellten Versuchsergebnissen, dass eine gewisse Concentration der Salzsäure in einer bestimmten Zeit ein Maximum an Ester giebt, nimmt man stärkere oder schwächere alkoholische Salzsäurelösungen, so bekommt man weniger Ester. Somit ergiebt sich, dass man in manchen Fällen garnicht das übliche Kochen oder stundenlange Salzsäureeinleiten braucht, vielmehr konnte man zuweilen bei mässig concentrirtem Salzsäure-Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Stunden eine beträchtliche Esterausbeute erhalten.

Die Esterificirung wurde folgendermaassen vorgenommen: 5 g der betreffenden Säure wurde in einer Präparatenflasche abgewogen, auf die betreffende Temperatur gebracht, mit 100 ccm der methylalkoholischen Salzsäurelösung übergossen und eine bestimmte Zeit in einem grossen Gefässe mit Kühlwasser stehen gelassen, dann

in Wasser gegossen und auf übliche Weise weiter verarbeitet. Es wurden immer zwei Parallel-Versuche ausgeführt. Wegen der schweren Löslichkeit der Benzoesäure in salzsäurehaltigem Alkohol, wurde diese Säure vorher in wenig Methylalkohol gelöst und dann in der vorher beschriebenen Weise mit der alkoholischen Salzsäure vermischt.

Die methylalkoholische Salzsäurelösung bereitete ich mir durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in reinen Methylalkohol bis zu einer bestimmten Gewichtszunahme. Diese Lösung wurde jeden Tag frisch bereitet, da ich bemerkte, dass sie durch längeres Stehen, besonders bei höheren Concentrationen, in Folge der Bildung von Chlormethyl verändert wird und anormale Esterificirungszahlen giebt.

Bei der Benzoesäure wurden die Versuche so ausgeführt, dass man die Estermenge bestimmte, welche sich in einer Stunde bildet.

Bei der Phenyllessigsäure kann in dieser Weise nicht gearbeitet werden, da sie sich viel zu rasch esterificirt.

Es wurde daher die Estermenge bestimmt, welche sich nach 5, 15 und 30 Minuten gebildet hatte.

Die folgende Tabelle enthält meine Ergebnisse:

Phenyllessigsäure bei 0°				Benzoesäure bei 22°	
HCl- Menge auf 100 g CH ₃ .OH	5 Min. pCt. Ester	15 Min. pCt. Ester	30 Min. pCt. Ester	HCl- Menge auf 100 g CH ₃ .OH	1 Stunde pCt. Ester
3	46—49	—	81	20	61
15	69—71	—	—	50	66
30	76—77	81	—	70	39.7
40	79	82	—		
50	71	—	—		
106	32.5	70—76	—		

Somit ergibt sich unzweideutig, dass bei der Phenyllessigsäure ein Maximum der Wirkung bei einem Salzsäuregehalt von 40, bei der Benzoesäure bei einem solchen von 50 Theilen liegt. Weitere Vergrößerung des Salzsäuregehaltes führt in beiden Fällen eine beträchtliche Verzögerung der Esterbildung herbei¹⁾.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Eine Hypothese zur Erklärung des von Hrn. Shukoff beobachteten Maximums ist mir von Hrn. Professor Heinrich Goldschmidt freundlichst mitgeteilt worden. Derselbe fand, dass die Wirkung der Salzsäure bei der Esterificirung schon durch Verdünnung mit wenig Wasser sehr stark herabgemindert wird. Da nun concentrirte alkoholische Salzsäure leichter in Chloralkyl und Wasser umgewandelt wird, als verdünnte, so erscheint es möglich, dass die schwächere Wirkung der concentrirteren alkoholischen Salzsäure auf das gebildete Wasser zurückzuführen ist.

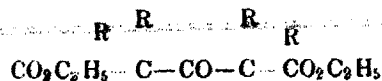
Victor Meyer.

623. P. Petrenko-Kritschenko:

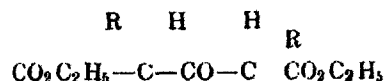
Ueber die sterische Hinderung chemischer Reactionen.

(Eingegangen am 24. December.)

Im Juni dieses Jahres habe ich mit meinen Mitarbeitern — L. Pissarchewsky, M. Herschkowitsch und S. Efrussi — an das Journal der russ. chem. Gesellsch., sowie im August an Liebig's Annalen eine Abhandlung über den Einfluss der Substitution auf Ketonreactionen geschickt. Ich habe gezeigt, dass typische Ketonreactionen, wie die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phenylhydrazin, durch die fortschreitende Substitution geschwächt werden, so dass auf die Verbindung

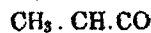


Phosphorpentachlorid nicht reagirt und auf die Verbindung



Phenylhydrazin ohne Einwirkung bleibt, während minder substituirt Acetondicarbonsäureester mit denselben Körpern reagiren. Ein ähnlicher Einfluss der Substitution ist längst von Kehrman für aromatische Chinone constatirt. Ich habe Reactionsbeeinflussungen durch Raumverhältnisse in der Fettreihe beobachtet, wie sie bisher nur in der aromatischen Reihe bekannt geworden waren.

In der genannten Abhandlung habe ich einen Ester beschrieben, der bei der Condensation des Phenylhydrazins mit Methylaceton-dicarbonsäureester entsteht. Dieser Ester (C₁₄H₁₆N₂O₃) schmilzt bei 129° und die daraus gewonnene Säure (C₁₂H₁₂N₂O₃) bei 169°. Jetzt



kan ich mittheilen, dass dieser Säure die Structur

$$\begin{array}{c} | \\ C : N \cdot N C_6 H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2 H \end{array}$$

zukommt, da sie nach dem Abspalten von Kohlensäure in der Hitze und nach der Destillation im Vacuum eine mit Knörr's Dimethyl-



phenylpyrazolon identische Base giebt:



Analyse: Ber. Procente: C 70.2. H 6.4.

Gef. » » 70.6. » 6.7.

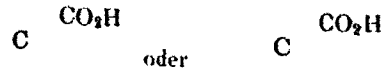
Diese Base schmilzt bei 120° und giebt bei der Oxydation Bisdimethylphenylpyrazolon.

Im den durch Condensation des Phenylhydrazins mit Methyl-
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_6\text{H}_5$
 acetoncarbonsäureester erhaltenen Hydrazone $\text{C} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 \text{CO}_2 \text{C}_6\text{H}_5$

findet also der Ringschluss ausschliesslich an der Seite statt, wo schon ein Substituent existirt. Also ein Ring, der 3 C und 2 N enthält, verhält sich in Betreff des durch Substitution bedingten leichteren Ringschlusses ebenso wie die Anhydridformen der Bernstein-Glutar-Lävulinsäuren und Aethylenoxydringe.

Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir einige Bemerkungen zu der soeben erschienenen Abhandlung¹⁾ von Hrn. Prof. V. Meyer auszusprechen. Ich bin mit einigen in dieser Abhandlung ausgesprochenen Ansichten meines hochgeehrten Lehrers nicht einverstanden.

Aus der glänzenden Forschung über die Aetherification der aromatischen Säuren folgt unzweifelhaft, dass man die Abwesenheit der Aetherificirungsfähigkeit auch bei den fetten Säuren erwarten muss, deren Structur durch eine der Formeln



oder



ausgedrückt ist, je nachdem man für Benzol die Formel Kekulé's oder die Diagonalformel annimmt. Ich zweifle aber, dass Diphenylacrylsäure und Triphenylacrylsäure diesen Formeln entsprechen. Hr.

Prof. V. Meyer vergleicht $\text{C} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ und $\text{C} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ mit jenen

allgemeinen Formeln, indem er Phenyl für ein tertiäres Radical hält: $-\text{C} = (\text{CH})_3$, und die obengenannten Säuren durch folgende Formeln

ausdrückt: $\text{C} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} (\text{CH})_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ und $\text{C} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ (\text{CH})_3 \end{array}$ Phenyl ist nach

vielen seiner Eigenschaften wirklich ein tertiäres Radical, ob es aber in stereochemischer Hinsicht die Gruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{R} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ ersetzen kann, das

ist eine Frage. Ich meine eben, dass Phenyl stereochemisch nicht mit der Gruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{R} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ gleichwerthig ist, sondern eher die Rolle des

¹⁾ Ueber eine neue Behandlung des Benzolproblems: diese Berichte 28, 2776.

primären Radicals $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} - \text{C} - \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array} - \text{C}$ spielt. Gründe für diese Meinung

finde ich in den von mir gefundenen Thatsachen, dass $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} - \text{CO} - \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$

oder sogar $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{R} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} - \text{C} - \text{CO} - \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{R} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ einige der charakteristischen Keton-

reactionen nicht zeigen¹⁾; könnte Phenyl die Rolle des tertiären Radicals spielen, so sollte auch das Benzophenon $(\text{CH})_6 : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : (\text{CH})_6$, diese Reactionen nicht zeigen, was indessen nicht zutrifft. Sobald wir aber im Benzol die Orthowasserstoffatome durch irgend welche Radiale ersetzen, so bekommt Phenyl den ausgeprägten stereochemisch tertiären Charakter, welcher sogar noch prägnanter ist als in der

Gruppe $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ und eher dem der Gruppe $\begin{array}{c} \text{C} : \text{R}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} : \text{R}_3 \\ \diagup \\ \text{C} : \text{R}_3 \end{array}$ oder

$\begin{array}{c} \text{C} : \text{R}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} : \text{R}_3 \end{array}$ ähnelt. Dementsprechend giebt, wie Hantzsch nachge-

wiesen hat²⁾, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$ einige der Ketonreactionen nicht.

Ich glaube daher, dass Triphenylacrylsäure und Triphenyllessigsäure den Formeln $\begin{array}{c} \text{C} < \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{CR}_3 \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R}_3 \end{array}$ entsprechend constituirte sind und nach ihrer Structur den aromatischen Verbindungen nicht so nahe verwandt sind, wie Hr. Prof. V. Meyer es meint.

Als weitere Stütze meiner Ansicht kann ich noch die Arbeit Bevan Lean's³⁾ erwähnen, welcher zeigte, dass die Verbindung

$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{array}$, die wie $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ auch der allgemeinen $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

¹⁾ Es ist mir sehr angenehm, die Bestätigung dieser Thatsachen in der Abhandlung von Hrn. Prof. V. Meyer zu finden, welcher flüchtig erwähnt, dass es nicht gelingt, Blausäure an $\text{Br}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_3$ zu addiren.

²⁾ Diese Berichte 23, 2772.

³⁾ Proceedings of the Chem. Soc. 1894, 185.

Formel $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}_3 \end{array}$ entspricht, merkwürdiger Weise eine zweibasische Säure ist.

Anormale Eigenschaften der erwähnten Verbindungen hängen nicht von ihrer Structur ab, sondern eher von der Raumerfüllung der Radicale, wie daraus ersichtlich ist, dass die Verbindungen von

demselben Typus, aber mit anderen Radicalen, z. B. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CO}_2\text{H} \qquad \qquad \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ sich ganz normal verhalten.

Schliesslich erlaube ich mir zu bemerken, dass man auf Grund der Entdeckung des ähnlichen Einflusses der Substitution in Chinonen und Benzoesäuren, sowie zufolge meiner Beobachtungen über Acetondicarbonsäureester, die anormale Aetherificationsfähigkeit nicht nur

bei den Säuren $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{CR}_2 \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{CR}_3 \quad \text{CR}_3 \quad \text{CR}_3 \end{array}$, sondern auch bei der Säure $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{R}_3\text{C}-\text{C}-\text{CR}_3 \\ | \\ \text{R} \end{array}$ erwarten kann.

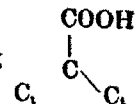
Odessa. Universität.

Nachschrift.

Der Herr Verfasser der vorstehenden Abhandlung hat die Liebenswürdigkeit gehabt, mir das Manuscript derselben zu übersenden mit der Bitte, es der Redaction der »Berichte« mit Anfügung meiner Bemerkungen zu übermitteln. Ich mache von diesem mir freundlich übertragenen Rechte Gebrauch und bemerke Folgendes:

Dass das Phenyl als ein tertiäres Radical anzusehen ist, welches für die Zwecke meiner Untersuchung durchaus verwerthbar war, scheint mir auch nach den Darlegungen Petrenko-Kritschenko's unzweifel-

haft. Bei meiner Arbeit kam es darauf an, die Bindung



herzustellen, in welcher C_i ein tertiäres, kein Wasserstoffatom tragendes Radical darstellt, denn diese Gruppierung ist in den schwer esterificirbaren aromatischen Säuren vorhanden. Dass die Phenylgruppe

dieser Bedingung genügt, zeigt ein Blick auf ihre Formel, in welcher das zur Anlagerung an andere Reste dienende Kohlenstoffatom tatsächlich frei von Wasserstoff ist.

Hiermit soll aber in keiner Weise bestritten werden, dass an ihrer Stelle das Pseudobutyl oder die Gruppe CBr_3 noch werthvoller gewesen wäre. Dass ich Verbindungen, die diese Radicale enthalten, nicht verwandte, lag, wie ich ausführlich mitgetheilt habe, nur an der Unmöglichkeit, dieselben darzustellen.

Wenn ich dem Hrn. Verfasser in Bezug auf den, das Phenyl betreffenden Einwand nicht beipflichten kann, so nehme ich mit um so grösserem Interesse Kenntniss von seinen wichtigen Ergebnissen bezüglich der Verschiedenheit in der Wirkung von Phenyl und CB_3 in Bezug auf manche Ketonreactionen. Es erscheint jetzt von grossem Interesse, zu prüfen, ob das Keton $(CH_3)_2C : CO . C : (CH_3)_3$, welches ja, wie der Herr Verfasser mit Recht hervorhebt, dem Benzophenon in gewissem Sinne analog ist, wie dieses mit Hydroxylamin reagiren oder sich indifferent verhalten werde. Ebenso ist es von Wichtigkeit, zu prüfen, ob die vom Herrn Verfasser am Schlusse seiner Arbeit bezeichneten Säuren wirklich, wie er vermuthet, schwierig esterificirbar sein werden. Bei der, vom Herrn Verfasser angeführten Trimethyllessigsäure liegt — wie ich ebenfalls eingehend erörterte — gar kein Grund vor, erschwerte Esterbildung zu erwarten.

Bei allen diesen Fragen stellt sich der experimentellen Prüfung leider immer wieder der Umstand hindernd in den Weg, dass es nicht — oder doch nur äusserst schwierig gelingt, tertiäre aliphatische Radicale in den Malon- und Acetessigsäureester einzuführen.

Victor Meyer.

624. Fritz Baum: Ueber den hindernden Einfluss orthoständiger Methylgruppen auf die Bildung der Oxime.

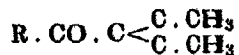
(Eingegangen am 24. December.)

Vor einigen Jahren machten die HH. Feith und Davies¹⁾ unter der Leitung von Hrn. Prof. Victor Meyer die Beobachtung, dass das Acetomesitylen mit Hydroxylamin kein Ketoxim erzeugt. Bei niederer Temperatur, und mit alkalischen Hydroxylaminlösungen überhaupt, zeigt es gar keine Reaction, mit salzsaurem Hydroxylamin giebt es bei hoher Temperatur unter Eintreten der Beckmannschen Umlagerung Acet-Mesidid. Kurz vorher hatte Hantzsch²⁾

¹⁾ Diese Berichte 24, 3546.

²⁾ Diese Berichte 23, 2769.

gezeigt, dass das Benzoylmesitylen überhaupt gar nicht, auch nicht mit salzsaurem Hydroxylamin reagiert, dass man selbst bei hohen Temperaturen nur stickstofffreies Keton zurück gewinnt. Zu einem ähnlichen Resultate war schon früher Claus (diese Berichte 20, 3101) beim symmetrischen Durol gelangt. Durch all dies wurde es wahrscheinlich, dass aromatische Ketone der Formel:



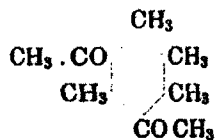
keine Oxime geben. Da diese Erscheinung in naher Beziehung zu dem von V. Meyer entdeckten Estergesetze steht, so habe ich dieselbe auf seine Veranlassung etwas eingehender geprüft. Ich theile darüber Folgendes mit:

I. Salzsaures Hydroxylamin und Dibenzoylmesitylen.

Das Keton wurde in Alkohol gelöst, nach der von Auwers angegebenen Methode¹⁾ behandelt, in Wasser gegossen, mit Salzsäure neutralisirt und die sich ausscheidende feste Substanz abfiltrirt. Wie die Prüfung auf Stickstoff mittels metallischen Kaliums ergab, hatte sich das Oxim nicht gebildet.

Das gleiche negative Resultat ergab sich nach dreistündigem Erhitzen auf 150° C. in der Bombe, wobei das Keton in sehr wenig Alkohol gelöst und salzsaures Hydroxylamin fein gepulvert in der Lösung suspendirt war.

II. Salzsaures Hydroxylamin und Diacetoisodurol



Es wurde wie bei I. verfahren. Das Oxim wurde auch hierbei nicht erhalten, weder durch dreistündiges Kochen der alkalischen Lösung unter Rückfluss auf dem Wasserbade, noch durch fünfständiges Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in der Bombe auf 150° C. Die ganze angewandte Menge des Ketons wurde unverändert zurückgenommen.

III. Salzsaures Hydroxylamin und Monoacetoisodurol.

Ich arbeitete in stark alkalischer Lösung. Auch hierbei wurde kein Oxim erhalten. Das zur Darstellung des Acetylderivates verwendete Isodurol war aus Monobrommesitylen dargestellt und durchaus rein. Der Sdp. lag zwischen 196—197° C. (corr.).

¹⁾ Diese Berichte, 22, 604.

Wenn Claus¹⁾ angiebt, aus diesem Keton ein Oxim bekommen zu haben, so kann das nur auf Verarbeitung eines nicht reinen Isodarols beruhen.

IV. Salzsaures Hydroxylamin und Acetopentamethylbenzol.

Verfahren wurde wie oben. Die Prüfung auf Stickstoff ergab, dass sich kein Oxim gebildet hatte.

Das meines Wissens noch nicht beschriebene Acetopentamethylbenzol zeigte nach einmaliger Fraktionierung den Schmp. 74—75° C. und destillierte zwischen 270—280° C.

V. Salzsaures Hydroxylamin und Mesitylglyoxylsäure.

Siehe weiter unten.

VI. Salzsaures Hydroxylamin und Mesitylglyoxylsäuremethylester.

Der Ester wurde mit der dreifachen molekularen Menge salzsauren Hydroxylamins und wenigen Tropfen Alkohol einige Stunden in der Bombe auf 140° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde mit Wasser und Aether ausgespült und letzterer filtrirt, getrocknet und verdunstet. Zurück blieb ein braunes Oel, das stark den Geruch nach dem später zu besprechenden β -Isodurylsäurenitril zeigte. Nach Entfernung des ziemlich flüchtigen Nitriles durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das erhaltene, nicht zu krystallisierende Produkt analysirt.

Analyse: Ber. für das Oxim.

Procente: N 6.33.

Gef. » » 5.91, 6.12.

Vielleicht lag somit das Oxim des Esters vor. Diese Frage soll indessen noch durch eine genauere Untersuchung sicher beantwortet werden; es erscheint nämlich in Rücksicht auf die sonst immer erhaltenen negativen Resultate, denkbar, dass kein Oxim, sondern ein amidartiges Derivat der Mesitylglyoxylsäure vorlag.

VII. Phenylhydrazin und Acetomesitylen.

Das Keton und überschüssiges Phenylhydrazin wurde bis zur einheitlichen Lösung mit etwas mit Wasser verdünntem Eisessig versetzt. Das Gemisch ward nach vierstündigem Erhitzen mit Wasser behandelt und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser wurde zur vollständigen Entfernung des Phenylhydrazins öfters mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, dann getrocknet und verflüchtigt. Die restirende Substanz destillierte unzersetzt bei 235° C., war also unverändertes Acetomesitylen. Das Hydrazon hatte sich nicht gebildet.

¹⁾ Diese Berichte 20, 3098. Journ. f. prakt. Chem. 45, 383.

VIII. Phenylhydrazin und Monobenzoylmesitylen.

Keton und Phenylhydrazin wurden in essigsaurer Lösung 8 Std. erhitzt und, wie angegeben, weiter behandelt. Die Probe auf Stickstoff ergab ein negatives Resultat.

IX. Phenylhydrazin und Dibenzoylmesitylen.

Es wurde bei gleicher Behandlung und 9stündigem Erhitzen kein Hydrazon erhalten.

X. Phenylhydrazin und Propionylisodurool.

Das Keton wurde nach vierstündiger Einwirkung unverändert zurückgewonnen.

Einen sehr interessanten Verlauf nimmt

XI. Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityl-glyoxylsäure.

Mesityl-glyoxylsäure wurde in alkoholischer Lösung mit der dreifachen Menge Hydroxylamins und neun Molekülen Aetznatron fünf Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Hierbei tritt keine Reaction ein. Als ich aber eine wässrig-alkoholische Lösung von Mesityl-glyoxylsäure und salzsaurem Hydroxylamin mit Salzsäure destillirte, trat ein zimmtartig aromatischer Geruch auf, der einem Körper eigen war, welcher mit Wasserdämpfen überging. Aus dem zurückbleibenden Theil wurde unveränderte Mesityl-glyoxylsäure wiedergewonnen. Der mit dem specifischen Geruch behaftete Körper war kein Oxim und auch die Annahme, dass sich unter Kohlensäureabspaltung ein Umlagerungsproduct dieses, das Formylmesidin gebildet habe, bestätigte sich nicht; sondern es war durch Kohlensäure- und Wasserabspaltung aus der Mesityl-glyoxylsäure das Nitril des Mesitylencarbonensäure, das Cyanmesitylen, geworden.

Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. Procente: N 9.65.

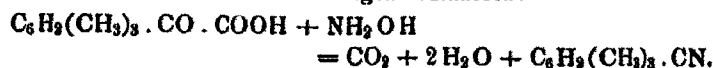
Gef. » » 9.94.

Die Identität der so gewonnenen Substanz mit dem Nitril wurde noch bestätigt durch die Darstellung des letzteren aus Amidomesitylen, nach der von Küster und Stallberg beschriebenen Methode¹⁾. Merkwürdigerweise ist an dieser Stelle von dem eigenartigen Geruche des Nitrils nichts erwähnt. Den Schmelzpunkt dieser auf so verschiedene Weise erhaltenen Substanz stellte ich nach häufigem Umkrystallisiren aus Ligroin auf 53° C. fest. (Küster und Stallberg geben 55° C. an). Sie bildet schöne farblose Krystalle von sehr intensivem, ungemein charakteristischen Zimmtgeruche. Die Uebereinstimmung der Nitrile ergab sich auch noch aus der Her-

¹⁾ Ann. d. Chem. 278, 213.

stellung ihres Nitroderivates durch Eintragen derselben in rauchende Salpetersäure unter Wasserkühlung. Nach dem Ausfällen mit Wasser krystallisirte ich aus Alkohol um und erhielt das Nitro-Cyanmesitylen in langgestreckten seideglänzenden Prismen vom Sdp. 90° C. (corr.)

Die Reaction verläuft also folgendermaassen:



Die sterische Behinderung der Oximbildung führt also zu dem Ergebnisse, dass Kohlensäure abgespalten, und statt des so zu erwartenden, von Feith erhaltenen Aldoxims, unter Wasseraustritt ein Nitril gebildet wird.

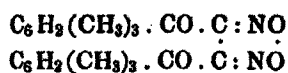
~~In Allgemeinen entsprechen die vorliegenden Resultate also der zu Beginn ausgesprochenen Ansicht, dass die Oximbildung durch zwei Alkylgruppen in o-Stellung zum Carbonyl verhindert werde.~~

Der einzige, dem scheinbar widersprechende Fall ist, wie bereits erwähnt, noch eingehender zu untersuchen.

Zum Schlasse möchte ich noch einen Körper erwähnen, den ich bei dem Versuch, Acetomesitylen zu nitriren erhielt. Wie bereits von Feith und Davies festgestellt ist, bildet das Acetomesitylen kein Oxim. Die Vermuthung, dass die Nitrogruppe bei sonst nicht oximbildenden Ketonen eine Oximbildung ermöglichen werde, veranlasste mich, die Darstellung des Nitroacetomesitylens zu versuchen. Ich erhielt dieses Nitroderivat nicht, doch trat beim Zufügen des Ketons zu concentrirter Salpetersäure (nicht rauchender) bei ruhigem Stehen nach ca. 20 Minuten von selbst, unter Entwicklung salpetriger Dämpfe, Reaction ein, deren Product eine oben auf schwimmende feste Masse war. Nach dem Umkrystallisiren derselben ergab die Analyse folgende Resultate:

Gef. Procente: C 68.42, 68.45, H 5.68, 5.73
N 7.96, 7.97.

Die Substanz ist ein Nitrosacyl, deren einfachster Vertreter von Hollemann¹⁾ beschrieben wurde, und hat als solches folgende Constitutionsformel:



Hiernach:

Ber. Procente: C 69.84, H 5.82, N 7.41.

Dieser neue Körper wäre nach den Vorschlägen von Hollemann als: »Dimesityldinitrosacyl« anzusprechen.

¹⁾ Diese Berichte 21 b, 2837.

Durch Kochen mit Aetznatron in alkoholischer Lösung wird aus dem Körper Mesitylencarbonsäure gebildet, analog der von Hollemann aus dem Nitrosacyl des Acetonphenons erhaltenen Benzoësäure.

Das Dimesityldinitrosacyl krystallisirt aus heissem Alkohol, schöner noch aus kaltem Aether in voluminösen, gelblichen Nadeln bis zu mehreren Centimetern Grösse und hatte nach häufigem Umkrystallisiren den Schmp. 141° C.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

626. Frita Baum und Victor Meyer: Ueber die zweimalige Einführung der Acetylgruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 24. December.)

Bekanntlich gelingt es bis jetzt auf keine Weise, nach der Friedel-Craft'schen Reaction 2 Acetylgruppen ¹⁾ in das Benzol oder seine Homologen einzuführen, und selbst das so überaus reactionsfähige Thiophen giebt, auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses der Agentien, immer nur ein Mono-Derivat. Die Darstellung eines Diacetylbenzols ist zwar Ingle in A. von Baeyer's Laboratorium gelungen, allein auf einem ganz anderen Wege, nämlich durch Einwirkung von Terephtalylchlorid auf Natriummalonsäureester ²⁾. Nun hat der Eine von uns auf der Lübecker Naturforscher-Versammlung ³⁾ über einen räthselhaften Fall berichtet, darin bestehend, dass er — in Gemeinschaft mit Chr. Hartmann — aus dem Durol ein Mal bei der Behandlung mit Propionylchlorid und Chloraluminium ein gut krystallisirendes Dipropionyldurol erhalten hat, welches er der Versammlung vorlegen konnte, während es bei oftmaliger Wiederholung des Versuches unter den verschiedensten Bedingungen niemals gelang, den Körper wieder zu gewinnen. Es wurde stets nur das Mono-Derivat erhalten.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, dieser Erscheinung auf den Grund zu kommen, was uns denn auch nunmehr gelungen ist.

Wir übergehen die zahlreichen vergeblichen Versuche, welche wir, von naheliegenden Erwägungen ausgehend, angestellt haben, und theilen nur mit, dass man nach dem folgenden Verfahren leicht und

¹⁾ Dagegen gelingt es bekanntlich, zwei Benzoylgruppen bei höherer Temperatur in Mesitylen und Durol einzuführen. (Louise, Friedel, Crafts, Ador.)

²⁾ Diese Berichte (1894) 27. 2526.

³⁾ V. Meyer, Sitzung der chemischen Section vom 16. September 1895.

sicher nach Belieben die mono- oder die diacetylierten Durole erhalten kann:

Es hat sich gezeigt, dass, beim Vermeiden längeren Erhitzens, mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid zuerst immer das Bi-Derivat entsteht, welches aber, wenn man, wie bei dem Friedel-Crafts'schen Verfahren üblich ist, längere Zeit erhitzt, durch Abspaltung von Acetyl in das Mono-Derivat übergeht.

Es kommt also nur darauf an, bei der Darstellung die Erwärmung soviel als möglich zu beschränken, um mit Sicherheit das Bi-Derivat zu gewinnen. Arbeitet man, wie gewöhnlich, längere Zeit in gelinder Wärme, so erhält man nur das Mono-Derivat.

Beim Benzol und Mesitylen scheinen, nach den bis jetzt gemachten Versuchen, ähnliche Derivate auf die besprochene Weise nicht zu entstehen, denn selbst beim Arbeiten unter Eiskühlung entstanden sofort Acetophenon bzw. Monoacetomesitylen. Diese Versuche werden indessen noch fortgesetzt. Versuche in der Thiophenreihe sind im Gange.

Im Folgenden geben wir eine Beschreibung des Verfahrens und der erhaltenen Körper:

Diacetyldurol. 1 g Durol wurde mit 2—3 g frisch destillirtem Acetylchlorid in 15 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, gut abgekühlt und allmählich ca. 6 g Aluminiumchlorid zugefügt. Nach höchstens 15 minutenlangem, gelindem Sieden auf dem Wasserbade wurde der Schwefelkohlenstoff möglichst rasch verdampft. Die Operation des Erhitzens und Verdampfens des Schwefelkohlenstoffes darf insgesamt höchstens 20 Minuten in Anspruch nehmen, da sich sonst, wie oben erwähnt, eine Acetylgruppe wieder abspaltet. Das Aluminiumchlorid wurde alsdann vorsichtig mit Eisstückchen zersetzt, verdünnte Salzsäure zugefügt, und der abgeschiedene Niederschlag abgesaugt. Die fast weisse Masse wurde auf Thon getrocknet und darauf der fractionirten Destillation unterworfen, wobei das Diacetyldurol zwischen 323 und 326° übergeht. Es zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol oder Aether, worin es nicht sehr löslich ist, den Schmp. 178° C. Aus Aether krystallisirt das Diacetyldurol in glänzenden, sechsseitigen Blättchen.

Das Monoacetyldurol wurde bei gleicher Darstellung, jedoch unter $\frac{1}{2}$ —1 stündigem Kochen erhalten. Es besitzt den Schmp. 73° C., und den Sdp. 255—260° C.

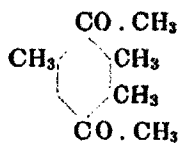
Diacetylisodurol. 2 g reines Isodurol, erhalten aus Monobrommesitylen mit Methyljodid und Natrium, und uns vom Entdecker, Hrn. Prof. Jannasch freundlichst überlassen, wurden mit 4—5 g Acetylchlorid und 5 g Aluminiumchlorid genau wie beim ersten Ver-

sich behandelt. Die Ausbeuten bei diesen Reactionen sind fast theoretische. Das Diacetylderivat destillirt bei 312—317° C. über und ist aus verdünntem Alkohol oder auch aus Aether schön krystallisirt zu erhalten. Aus letzterem scheidet es sich bei freiwilligem Verdunsten in seidglänzenden Täfelchen ab, vom Schmp. 121° C.

Analyse: Ber. Procents: C 77.06, H 8.26.
Gef. » » 76.33, » 8.35.

Das Entstehen eines solchen Körpers erscheint dadurch etwas auffallend, dass in demselben die beiden Acetylgruppen in der Meta-Stellung zu einander angenommen werden müssten.

Es mag daher die Bemerkung nicht unterdrückt werden, dass die Zusammensetzung des Diacetyldurols sich von derjenigen seines nächst niederen Homologen nur sehr wenig unterscheidet, so dass die bisher einzig vorliegende Verbrennung nicht unzweifelhaft entscheidend für die Auffassung des Körpers ist. Es wäre denkbar, dass die zweite Acetylgruppe, um in die Para-Stellung zur ersten treten zu können, eine Methylgruppe verdrängt (wie Aehnliches ja bei Chloraluminiumreactionen öfter beobachtet ist) und dass der Körper als Diacetylderivat eines Trimethylbenzols, etwa von der Formel:



aufzufassen wäre. Um diesen, hier nur vermuthungsweise geäußerten Gedanken zu prüfen, soll die Substanz in grösserem Maassstabe bereitet und einer genauen Untersuchung unterzogen werden.

Monoacetylisodurol. Es wurde gerade wie bei dem vorausgehenden Versuche verfahren, jedoch zwei Stunden gekocht. Die Reaktionsmasse wurde nach Zufügen von Eis und Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt. Das Monoacetoisodurol wurde in fast theoretischer Ausbeute als Oel erhalten, das bei 255 — 260° destillirt.

Dipropionyldurol. Auf 1 g Durol nimmt man 2.5 g frisch destillirtes Propionsäurechlorid, versetzt mit Aluminiumchlorid und erwärmt höchstens 15—20 Minuten auf dem Wasserbade. Schon auf Zusatz von Eiswasser und Salzsäure fällt das Keton rein weiss aus und ist leicht durch Filtriren zu gewinnen. Nach dem Fractioniren und mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zeigte es den Schmp. 176° C. Sdp. 330 — 335° C.

Analyse: Ber. Procents: C 78.05, H 8.94.
Gef. » » 78.3, 78.3, 78.1, 77.7, 78.3.
» » H 8.69, 8.94, 8.94, 8.72, 8.94.

Monopropionyldurol bildet sich bei einstündigem Erhitzen der zur Darstellung des Di-Derivates verwendeten Substanzen im gleichen Mengenverhältniss. Es geht bei 265 — 270° C. über und schmilzt in reinem Zustande bei 79° C.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

626. Felix Muhr: Ueber eine Gesetzmässigkeit bei der Spaltung aromatischer Ketonsäuren.

(Eingegangen am 24. December.)

Bei Gelegenheit seiner Arbeiten über die Esterbildung aromatischer Säuren versuchte Hr. Prof. Victor Meyer die α - β -Trimethylbenzoylpropionsäure mittels Jodwasserstoff zu Mesitylbuttersäure zu reduciren, fand jedoch, dass dabei eine Spaltung in Mesitylen und Bernsteinsäure eingetreten war¹⁾. Ich wurde daraufhin veranlasst, diese Erscheinung an homologen Verbindungen näher zu studiren und namentlich zu untersuchen, ob die Spaltung in den betreffenden Kohlenwasserstoff und Bernsteinsäure auch bei anderen Radicalen eintrete. Statt Jodwasserstoff habe ich mich bei den folgenden Versuchen der Salzsäure bedient, mit welcher die Spaltung ebenfalls gelingt. Von den zu untersuchenden Ketonsäuren waren bis jetzt, ausser der einfachsten β -Benzoylpropionsäure, in der Literatur nur die vom *m*- und *p*-Xylol, sowie vom Pseudocumol sich ableitenden homologen Säuren²⁾ beschrieben. Ich bediente mich bei der Darstellung dieser und der folgenden noch unbekanntten Säuren der Burker'schen, von Claus (l. c.) modificirten Methode, indem ich dem betreffenden Kohlenwasserstoffe, in der achtfachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, die molekulare Menge Bernsteinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid hinzufügte. Die Reaction war unter schwacher Salzsäure-Entwicklung meistens nach 24 stündigem Stehen beendet; bei den schwerer angreifbaren Kohlenwasserstoffen, wie Benzol und Toluol, wurde die Reaction durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade unter Rückfluss gefördert. Der Schwefelkohlenstoff, der fast Nichts gelöst enthielt, wurde nach beendeter Reaction abgossen und der Rückstand mit Eiswasser versetzt. Es entstand hierbei entweder ein dickes, braunes Oel oder eine zähe Masse, die nach längerem Verreiben mit Wasser fest wurde. Um die Thonerde zu entfernen, wurde das Rohproduct mit verdünnter Salzsäure versetzt und mit Wasser gewaschen, dann zur Reinigung in Soda gelöst, vom Rückstande abfiltrirt und mit Salzsäure wieder aus-

¹⁾ Diese Berichte 28, 1270.

²⁾ Claus, Diese Berichte 20, 1375.

gefällt. Alle diese Säuren können gut aus grossen Mengen heissen Wassers, in dem sie aber sehr schwer löslich sind, umkrystallisirt werden. Was ihre Constitution anbelangt, so darf man aus analogen Reactionen ohne Zweifel schliessen, dass die an den Benzolkern tretende Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, wo dies möglich, in die Parastellung zu der oder zu einer der vorhandenen Alkylgruppen tritt.

Da die Spaltung der zuerst untersuchten *s*-Trimethylbenzoylpropionsäure (aus Mesitylen) nach fünfständigem Erhitzen mit Salzsäure auf 150° eintrat, so bediente ich mich dieser Zeit und Temperatur auch bei den folgenden Versuchen, um eine Regelmässigkeit bei gleichen Bedingungen feststellen zu können.

Die Benzoylpropionsäure gab keine Spaltung, auch nicht bei neunständigem Erhitzen auf 200° .

Die *p*-Methylbenzoylpropionsäure (aus Toluol) schmilzt bei 117° und krystallisirt in schönen, weissen Nadeln. Sie gab ebenso wenig eine Spaltung.

Die *m*-Dimethylbenzoylpropionsäure (aus *m*-Xylol) schmilzt bei 106° und krystallisirt in weissen Nadeln. Die Spaltung (2 g Säure mit 10 ccm Salzsäure) gab 1.01 g *m*-Xylol, berechnet 1.01 g.

Um den Kohlenwasserstoff nachzuweisen, wurde hier wie bei den folgenden Versuchen der Inhalt der Bombe mit Wasser verdünnt und der Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf überdestillirt.

Die *o*-Dimethylbenzoylpropionsäure (aus *o*-Xylol) schmilzt bei 105° und krystallisirt in sehr feinen weissen, seidenglänzenden Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 69.90, H 6.79.
Gef. » » 69.71, » 6.94.

Die Spaltung (2 g mit 10 ccm Salzsäure) ergab nur Spuren (0.075 g *o*-Xylol, berechnet 1.01 g.

Die von Claus bereits beschriebene *p*-Dimethylbenzoylpropionsäure (aus *p*-Xylol) schmolz ganz constant bei 62° , während Claus für sie den Schmp. 84° angiebt. Sie krystallisirt in sehr feinen weissen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 69.90, H 6.79.
Gef. » » 69.60, » 7.05.

Die Spaltung (2 g mit 10 ccm Salzsäure) ergab 0.87 g *p*-Xylol, berechnet 1.01 g.

Die schon von V. Meyer beschriebene *s*-Trimethylbenzoylpropionsäure (aus Mesitylen) schmilzt bei 106° und krystallisirt in weissen, derben Nadeln. Die Spaltung (2 g mit 10 ccm Salzsäure) ergab 0.86 g Mesitylen, berechnet 1.08 g.

Die *as*-Trimethylbenzoylpropionsäure (aus Pseudocumol) schmilzt bei 98° und krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln. Die Spaltung (2 g mit 10 ccm Salzsäure) ergab 0.68 g Pseudocumol, berechnet 1.08 g.

Die Tetramethylbenzoylpropionsäure (aus Duro) schmilzt bei 117° und krystallisiert in weissen Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: C 71.79, H 7.68.

Gef. » » 70.74, » 7.62.

Die Spaltung (0.6 g mit 3 ccm Salzsäure) ergab 0.26 g Duro, berechnet 0.33 g Duro.

Die Pentamethylbenzoylpropionsäure krystallisiert in sehr feinen, weissen Blättchen und schmilzt bei 104°. Die Spaltung (0.1 g mit 0.5 ccm Salzsäure) ergab 0.04 g Pentamethylbenzol, berechnet 0.06 g Pentamethylbenzol.

Die Aethylbenzoylpropionsäure schmilzt bei 90° und krystallisiert in sehr feinen, seidenglänzenden, weissen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 69.90, H 6.79.

Gef. » » 70.16, » 6.92.

Die Spaltung (2 g mit 10 ccm Salzsäure) ergab nur Spuren von Aethylbenzol und auch bei neunstündigem Erhitzen auf 200° nur unbestimmbare Mengen.

Die *o*-Methyläthylbenzoylpropionsäure schmilzt bei 78° und krystallisiert in sehr langen, feinen, seidenglänzenden, weissen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 71.79, H 7.69.

Gef. » » 71.20, » 7.35.

Die Spaltung (2 g mit 10 ccm Salzsäure) ergab nur unbestimmbare Mengen Methyläthylbenzol auch bei neunstündigem Erhitzen auf 200°.

Die Isopropylbenzoylpropionsäure (aus Cumol) schmilzt bei 72° und krystallisiert in schönen weissen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 70.90, H 7.27.

Gef. » » 70.37, » 6.99.

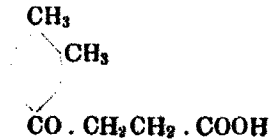
Die Spaltung ergab auch bei neunstündigem Erhitzen auf 200° nur unbestimmbare Mengen Kohlenwasserstoff.

Die *p*-Methylisopropylbenzoylpropionsäure (aus Cymol) schmilzt bei 70° und krystallisiert in weissen Blättchen; die Krystalle sind nicht so schön, wie die der früher beschriebenen Säuren. Die Spaltung (0.7 g mit 3.5 ccm Salzsäure) ergab bei neunstündigem Erhitzen auf 200° 0.25 g Cymol, berechnet 0.40 g Cymol.

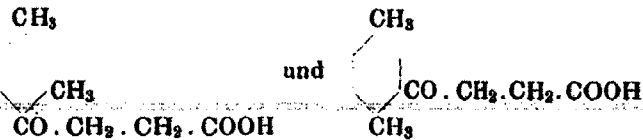
Schlussresultat.

Betrachtet man diese Resultate, so lässt sich eine Regelmässigkeit im Eintreten der Spaltung erkennen. Bei denjenigen der angeführten Säuren, bei denen die Zersetzung in den betreffenden Kohlenwasserstoff und Bernsteinsäure gelang, findet man, dass die das Carboxyl enthaltende Seitenkette neben einer oder zwischen zwei Alkylgruppen steht; die Säuren, bei denen das nicht der Fall ist, werden nicht, oder nur in ganz geringem Masse gespalten. Am auf-

fallendsten zeigt sich diese Erscheinung bei den drei Dimethylbenzoylpropionsäuren. So spaltet die vom *o*-Xylol sich ableitende Säure, welcher die folgende Constitution zukommt,



sich nur in ganz geringem Maasse, während die vom *m*- und *p*-Xylol derivirenden Säuren von der folgenden Constitution:



beinahe die berechnete Menge Xylol ergaben.

In allen Fällen zeigt sich, dass die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ viel fester an den Benzolkern gebunden ist, wenn keine Alkylgruppe neben ihr steht.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

627. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Esterificirung durch alkoholische Salzsäure.

(Eingegangen am 24. December.)

Zwei Gründe haben mich veranlasst, über die Esterificirung von Säuren mittels alkoholischer Salzsäure einige Versuche anzustellen. Einmal liess es eine Untersuchung über den zeitlichen Verlauf der Umwandlung von Diazoamidokörpern in Amidoazokörper, die Hr. R. U. Reinders auf meine Veranlassung gegenwärtig ausführt, wünschenswerth erscheinen, die katalytische Wirkung der alkoholischen Salzsäure auch an einem anderen Beispiel zu studiren. Dann aber drängte es mich auch, angesichts der merkwürdigen Entdeckung von V. Meyer und Sudborough, dass *o-o*-substituirte aromatische Säuren sich alkoholischer Salzsäure gegenüber intact oder doch nur schwer angreifbar erweisen, mir durch Versuche eine Vorstellung von der Wirkung der alkoholischen Salzsäure zu bilden.

Ich habe oben von einer katalytischen Wirkung der Salzsäure gesprochen. Im Grossen und Ganzen spielt auch thatsächlich die Salzsäure bei der Esterificirung nur die Rolle eines Katalysators; sie beschleunigt nur die Reaction. Wenn wir unter den Verhältnissen,

die bei der Darstellung eines Esters zur Anwendung kommen, eine Säure, z. B. Essigsäure mit überschüssigem Aethylalkohol zusammenbringen, so wird, auch ohne Anwendung von Salzsäure, die Essigsäure fast vollständig in den Aethylester verwandelt. Durch die Untersuchungen von Berthelot und Péan de St. Gilles weiss man, dass bei der Reaction gleicher Moleküle Essigsäure und Alkohol $\frac{2}{3}$ der Säure in Ester übergeführt werden; lässt man aber die Menge des Alkohols anwachsen, so wird immer mehr von der Säure esterificirt. Sind z. B. Säure und Alkohol im molekularen Verhältnis 1:10 vorhanden, so lassen sich bei genügend langer Dauer der Einwirkung 97.4 pCt. der Säure esterificiren, bei Anwendung von 80 Mol. Alkohol 99.7 pCt.¹⁾ Die Reaction ist also unter derartigen Umständen praktisch als eine vollständig verlaufende anzusehen. Und was hier von der Essigsäure gesagt ist, gilt mit geringen Modificationen für die meisten anderen organischen Säuren. Setzt man zu der Mischung von Säure und Alkohol Chlorwasserstoff zu, so geschieht im Wesentlichen auch nichts anderes, als dass die ganze Säuremenge in Ester übergeführt wird. Der Unterschied liegt nur darin, dass im ersteren Fall, beim Arbeiten ohne Salzsäure, die Reaction eine sehr lange Zeit bis zu ihrer Vollendung beansprucht, namentlich wenn man bei niedrigen Temperaturen arbeitet, während sie bei Anwesenheit von Salzsäure viel rascher verläuft. Die alkoholische Salzsäure scheint also hier ebenso zu wirken, wie die wässrige bei vielen anderen Reactionen, so z. B. bei der Zuckerinversion, der Verseifung von Säureestern, der Umlagerung stereoisomerer Modificationen etc.²⁾

Meine Versuche umfassen den Einfluss der Salzsäureconcentration auf die Esterificirungsgeschwindigkeit der Benzoësäure in äthylalkoholischer Lösung, den Einfluss von Wasserzusatz auf die Geschwindigkeit, die Beeinflussung der Geschwindigkeit bei Ersatz der Salzsäure durch andere Säuren, sowie die Esterificirungsgeschwindigkeiten einer Reihe substituierter Benzoësäuren.

Die Versuchsanordnung war die folgende: Die titrirten Lösungen der organischen und der Salzsäure in absolutem Alkohol wurden mittels Pipetten in einem Maasskolben von 50 ccm zusammengebracht, dann wurde rasch mit reinem Alkohol zur Marke aufgefüllt und die Flüssigkeit in einen durch Ausblasen mit Wasserdampf gereinigten kleinen Kolben übergefüllt. Dieser wurde sofort, durch einen Korkpfropfen verschlossen, in einen Ostwald'schen Wasserbadthermostaten, der auf 25° (der Temperatur, bei der alle meine Versuche ausgeführt sind) erwärmt war, gehängt. Das Mischen und Uebergiessen nahm kaum 2—3 Minuten in Anspruch. Nach Ablauf der

¹⁾ Vergl. van't Hoff, diese Berichte 10, 669.

²⁾ Auf die Frage, inwiefern der Salzsäurezusatz die Grenze der Esterbildung beeinflusst, gehe ich hier noch nicht ein.

bestimmten Zeit wurden 5 oder 10 ccm aus dem Kolben herauspipettirt und in ein mit Wasser beschicktes Gefäss gebracht. Die Bestimmung des Säuregehaltes geschah durch Titration mit $\frac{1}{10}$ norm. Barytlösung. Als Indicator diente Phenolphthaleïn.

Die Reaction zwischen Säure und Alkohol ist eine bimolekulare. Da aber der Alkohol stets in grossem Ueberschuss angewandt wurde, so kann man die Menge desselben als constant setzen und kommt so auf die Formel der monomolekularen Reaction

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

Hierin bedeutet k die Geschwindigkeitsconstante, t die Zeit (in Stunden), a die Concentration der Benzoesäure, x die in Ester verwandelte Menge. Für a und $a-x$ können bei der Berechnung die Anzahl Cubikcentimeter Barytlösung eingesetzt werden, welche zur Sättigung der anfangs und der nach der Zeit t vorhandenen Benzoesäure resp. einer anderen Säure erforderlich waren.

Da es sich, wie ich vorgehend bemerke, zeigte, dass die Geschwindigkeitsconstante proportional der Salzsäuremenge war, so wurde

$$k = K \cdot c$$

gesetzt. K ist die Geschwindigkeitsconstante, die bei Anwendung einer Normalsalzsäure (36.5 g HCl in 1000 ccm Alkohol) erzielt wird, c die Concentration, die bei dem betreffenden Versuch thatsächlich angewandt wurde. Auf diese Weise konnten Versuche, die mit Salzsäurelösungen verschiedener Stärke ausgeführt waren, mit einander verglichen werden.

Von den Versuchen, die Esterificirungsgeschwindigkeit der Benzoesäure mit äthylalkoholischer Salzsäure verschiedener Concentration zu bestimmen, seien nur die zwei mit den Lösungen stärkster und schwächster Concentration angeführt.

Esterificirung von Benzoesäure durch absoluten Alkohol und Salzsäure.

I. Versuch.

0.3777 Mol. Salzsäure im Liter = c .

0.2084 Mol. Benzoesäure im Liter.

10 ccm brauchen zur Neutralisirung der Benzoesäure 20.14 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Baryt = a .

t in Stunden	a - x	K · c	K
18.5	9.71	0.0171	0.0453
41.75	4.41	0.0158	0.0418
65	2.00	0.0156	0.0413
119	0.24	0.0161	0.0427

$$K = 0.0428.$$

Esterificirung von Benzoëssäure durch absoluten Alkohol
und Salzsäure.

II. Versuch.

0.0841 Mol. Salzsäure im Liter = c.

0.1998 Mol. Benzoëssäure im Liter.

5 ccm brauchen zur Neutralisirung der Benzoëssäure 9.99 ccm $\frac{1}{10}$ norm.
Barytlösung = a.

t in Stunden	a - x	K · c	K
17.6	8.65	0.00356	0.0422
42.7	7.01	0.00360	0.0428
66	6.03	0.00332	0.0395

$$K = 0.0415.$$

Die Esterificirungsgeschwindigkeit ist demnach wenigstens bei verdünnten alkoholischen Salzsäurelösungen der Concentration der Salzsäure proportional, wie auch bei den durch wässrige Salzsäure beschleunigten Processen, z. B. bei der Zuckerinversion, die Geschwindigkeit der Salzsäuremenge proportional ist.

Esterificirung von Benzoëssäure durch Alkohol von
89.7 Gew.-Proc. und Salzsäure.

0.3922 Mol. Salzsäure im Liter = c.

0.203 Mol. Benzoëssäure im Liter.

5 ccm Lösung brauchen zur Neutralisirung der Benzoëssäure 10.15 ccm
 $\frac{1}{10}$ norm. Barytlösung = a.

t in Stunden	a - x	K · c	K
41.25	9.50	0.000697	0.00178
65.6	9.12	0.000708	0.00181
114.6	8.70	0.000584	0.00149
210	7.53	0.000618	0.00157
282.6	6.67	0.000645 ¹⁾	0.00164
331.2	6.20	0.000646	0.00165

$$K = 0.00166.$$

Durch den Wasserzusatz ist also die Geschwindigkeitsconstante auf ungefähr den fünfundzwanzigsten Theil herabgesetzt. Eine ähnliche verzögernde Wirkung des Wassers hat kürzlich Ley¹⁾ beobachtet, als er die Umlagerung von Synaloximacetaten in die isomeren Antialoximacetate studirte. Ich kann mich indessen der dasselbst gegebenen Erklärung dieser Erscheinung, dass die stärkere

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 391.

Dissociation der Salzsäure in der wasserhaltigen Lösung die Verzögerung bewirke, nicht anschliessen. Wenn man die von Kablukoff¹⁾ gegebenen Zahlen für die Leitfähigkeit von Lösungen von Chlorwasserstoff in reinem und in wasserhaltigem Alkohol vergleicht, so findet man, dass Zusatz einiger Procente Wasser die Leitfähigkeit nicht in so hohem Maasse vergrössert, dass man die starke Herabminderung der Reactionsgeschwindigkeit auf den Rückgang des nicht dissociirten Antheils zurückführen könnte. Vielmehr wird man wohl die Aenderung der Geschwindigkeit durch die Aenderung des Mediums, in dem sie verläuft, verdünnter Alkohol an Stelle von absolutem, zu erklären haben. Wie sehr die Geschwindigkeit der Reaction von der Natur des Mediums beeinflusst wird, ist ja durch viele Beispiele nachgewiesen²⁾.

Die Beschleunigung der Esterbildung kann statt durch Chlorwasserstoff auch durch andere Säuren bewirkt werden. Bis jetzt habe ich in dieser Hinsicht die Bromwasserstoffsäure und die Pikrinsäure untersucht.

Esterificirung der Benzoësäure durch absoluten Alkohol und Bromwasserstoff.

0.1004 Mol. Bromwasserstoff im Liter = c.

0.1998 Mol. Benzoësäure im Liter.

5 ccm der Lösung brauchen zur Sättigung der Benzoësäure 9.99 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Barytlösung = a.

t in Stunden	a - x	K · c	K
19.4	8.00	0.00497	0.0486
43.7	6.36	0.00449	0.0440
67	5.17	0.00429	0.0420

$$K = 0.0446.$$

Esterificirung von Benzoësäure durch absoluten Alkohol und Pikrinsäure.

0.1296 Mol. Pikrinsäure im Liter = c.

0.1995 Mol. Benzoësäure im Liter.

5 ccm der Lösung brauchen zur Sättigung der Benzoësäure 9.98 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Barytlösung = a.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 429.

²⁾ Auf den Einfluss des Wassers ist es auch offenbar zurückzuführen, dass beim Arbeiten mit absolutem Alkohol die Werthe von K namentlich im Anfang etwas sinken. Das bei der Esterbildung entstehende Wasser verdünnt den Alkohol und verzögert die Reaction.

t in Stunden	a - x	K · c	K
22.4	9.77	0.000412	0.00318
75.7	9.31	0.000396	0.00306
120.0	8.85	0.000362	0.00279
242.6	8.29	0.000332	0.00256
359.0	7.46	0.000352	0.00272
432.0	7.07	0.000347	0.00268

$$K = 0.00283$$

Bei Anwesenheit von Bromwasserstoff als Katalysator geht also die Veresterung mit ungefähr derselben Geschwindigkeit vor sich, als mit Chlorwasserstoff. Pikrinsäure hingegen wirkt viel schwächer; die Geschwindigkeitsconstante beträgt nur den fünfzehnten Theil der mit Salzsäure erzielten. Nun ist es zwar bekannt, dass Pikrinsäure in wässriger Lösung fast ebenso stark dissociirt ist als Salzsäure, in alkoholischer Lösung aber scheint die Dissociation im Verhältnis zu der der Salzsäure sehr stark zurückgedrängt zu sein, wie aus den Versuchen von Schall¹⁾ über die Leitfähigkeit alkoholischer Pikrinsäurelösungen hervorgeht. Ich glaube, dass das von mir gefundene Resultat dafür spricht, dass die beschleunigende Wirkung der alkoholischen Säurelösungen auf der Anwesenheit von Wasserstoffionen beruht, gerade so, wie bei der katalytischen Wirkung wässriger Säurelösungen. Keinesfalls kann es, wenigstens in dem speciellen Fall der Esterificirung, der nicht dissociirte Antheil der Säure sein, der die Beschleunigung bewirkt.

Es wird vielleicht möglich sein, aus den unter Zusatz verschiedener Säuren beobachteten Veresterungsgeschwindigkeiten einen Schluss auf ihre Dissociationsverhältnisse in alkoholischer Lösung zu ziehen, besonders wenn man statt Benzoësäure eine andere Säure, die eine grössere Esterificirungsconstante besitzt, anwendet. Freilich wird, namentlich wenn es sich um schwache Säuren handelt, die Beeinflussung der Dissociation der als Katalysator wirkenden durch die zu veresternde Säure berücksichtigt werden müssen.

Im Folgenden gebe ich die Resultate, die ich bei der Untersuchung der Esterificirungsgeschwindigkeit der substituirten Benzoësäuren erhalten habe. Alle Versuche beziehen sich auf Lösungen in absolutem Aethylalkohol mit Salzsäure als Katalysator. Ich verzichte darauf, die einzelnen Bestimmungen anzuführen und gebe nur die Werte von K, der Geschwindigkeitsconstante bei Anwendung einer Normallösung von Salzsäure. Die K-Werthe sind der Durchschnitt aus 4 bis 5 Bestimmungen, bis auf die Werthe von *p*-Brombenzoësäure und Phenylacetsäure, bei denen nur 2 Bestimmungen gemacht

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 701.

sind. Vielleicht werden einige der Zahlen noch etwas modificirt werden¹⁾ müssen, an der Grössenfolge wird aber wohl mit einer Ausnahme nichts mehr zu ändern sein¹⁾.

Säure	K
Benzoëssäure	0.0128
<i>o</i> -Toluyssäure	0.0111
<i>m</i> -Toluyssäure	0.0470
<i>p</i> -Toluyssäure	0.0241
Phenyllessigsäure	3.33
<i>o</i> -Brombenzoëssäure	0.0203
<i>m</i> -Brombenzoëssäure	0.0553
<i>p</i> -Brombenzoëssäure	0.0450?
<i>o</i> -Nitrobenzoëssäure	0.0028
<i>m</i> -Nitrobenzoëssäure	0.0296
<i>p</i> -Nitrobenzoëssäure	0.0261
Salicylsäure	0.0021

In dieser Tabelle fällt zunächst die enorm grosse Esterificirungsgeschwindigkeit der Phenyllessigsäure auf, durch welche sie sich nicht allein von ihren Isomeren, den drei Toluyssäuren, sondern von allen anderen Säuren der Benzoësäurereihe unterscheidet, wie ja auch Menschutkin bei seinen Bestimmungen der Esterificationsgeschwindigkeit Aehnliches beobachtet hat. Ferner zeigt die Vergleichung der drei isomeren Reihen der Methyl-, Brom- und nitrosubstituirtten Benzoësäuren, dass stets die Orthoverbindung die kleinste Esterificirungsgeschwindigkeit besitzt. Insofern stimmen meine Ergebnisse mit den von V. Meyer erhaltenen überein. Die Orthoverbindungen werden alle beträchtlich langsamer in den Ester verwandelt als die Muttersubstanz, die Benzoësäure, was auch aus der Untersuchung der Salicylsäure hervorgeht. Die Substitution an der Metastelle erhöht mitunter, wie dies bei der *m*-Brombenzoësäure und — in geringem Masse

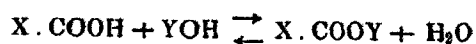
¹⁾ Ueber die Esterificirungsgeschwindigkeit der 3 Toluyssäuren, der *o*- und *m*-Brombenzoësäure und der *o*- und *m*-Nitrobenzoësäuren hat schon V. Meyer (diese Berichte 28, 1264) Versuche angestellt. Doch hat er zu wenig berücksichtigt, dass die Geschwindigkeit von der Menge der Salzsäure abhängt. Wenn man, wie es V. Meyer thut, während des Versuchs durch die mit Salzsäure noch nicht gesättigte Lösung Salzsäure durchleitet, so wird sich die Geschwindigkeit der Esterbildung so lange ändern, bis der Alkohol gesättigt ist. Je nachdem, ob die Sättigung früher oder später erreicht ist, wird die Menge des in einer bestimmten Zeit entstandenen Esters grösser oder kleiner sein. Wie leicht bei derartigen Versuchen Irrthümer unterlaufen können, zeigt namentlich das Beispiel der *m*-Brombenzoësäure und der *m*-Nitrobenzoësäure. Nach V. Meyer werden von diesen Säuren in gleichen Zeiten gleich viel Procente esterificirt. Nach meinen Versuchen hingegen besetzt erstere Säure eine beinahe doppelt so grosse Geschwindigkeitsconstante, als die letztere.

— bei der *m*-Toluylsäure der Fall ist; beim Eintritt der Nitrogruppe in die Metastelle tritt eine Erniedrigung ein. Die Paraverbindungen zeigen eine kleinere Reaktionsgeschwindigkeit als die Metaverbindungen, wobei freilich zu bemerken ist, dass der für *p*-Brombenzoesäure angegebene Werth nicht sicher ist, da die Untersuchung dieser Säure ihrer Schwerlöslichkeit wegen Schwierigkeiten bot.

Was nun die Entdeckung von V. Meyer und Sudborough anbelangt, dass diorthosubstituirte Benzoesäuren nicht oder nur langsam durch Methylalkohol und Salzsäure in die Ester verwandelt werden, so stehen meine Beobachtungen damit im besten Einklang. Wenn schon die Substitution an einer Orthostelle die Geschwindigkeit herabsetzt, so ist anzunehmen, dass bei Eintritt eines Radicals in die zweite Orthostelle eine weitere Verlangsamung erfolgt. Dass die symmetrische Trinitrobenzoesäure bisher der Ueberführung in einen Ester nach der Salzsäuremethode widerstanden hat, wird erklärlich, da die Nitrogruppe an und für sich, mag sie in welcher Stellung immer in die Benzoesäure eintreten, eine Herabminderung der Veresterungsgeschwindigkeit bewirkt und in der Orthostellung ganz besonders stark, wie aus der Tabelle ersichtlich.

Dass es sich bei derartigen Säuren nur um eine Verlangsamung der Esterbildung und nicht um eine völlige Verhinderung derselben handelt, scheint mir ganz unzweifelhaft. Bei der Mesitylencarbonsäure hat es sich ja gezeigt, dass sie zwar bei kurzer Einwirkung von salzsäurehaltigem Methylalkohol in der Kälte keinen Ester liefert, wohl aber beim Kochen. Bei höherer Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit eben beträchtlich grösser, und es wird eine fassbare Menge des Reactionsproductes in einer Zeit gebildet, in welcher bei niedriger Temperatur kaum Spuren davon entstehen. Uebrigens scheint auch die symm. Trinitrobenzoesäure nicht vollständig unesterificirbar zu sein. Ich habe mit dieser Säure, die ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Lepsius und der Chem. Fabrik Griesheim verdanke, einige Versuche angestellt. Wenn es mir auch bis jetzt nicht gelungen ist, die Veresterungsgeschwindigkeit zu messen, so haben sich doch Anhaltspunkte ergeben, die diese Säure als nicht ganz unangreifbar erscheinen lassen. Ich verzichte übrigens, um nicht in das Arbeitsgebiet des Hrn. V. Meyer überzugreifen, auf die Fortführung dieser Versuche.

Bevor ich die oben mitgetheilte Untersuchung über die Esterificirungsgeschwindigkeiten ausgeführt hatte, glaubte ich, dass die Unfähigkeit der diorthosubstituirten Säuren, mit Alkoholen und Salzsäure zu reagieren, einen anderen Grund habe. Der Vorgang der Esterificirung



ist ein reversibler. Nun wird, wie schon lange bekannt ist, die Verseifung von Estern durch Wasser beschleunigt, wenn Säuren, namentlich starke Säuren, zugesetzt werden, und durch die Untersuchungen von Hemptinne¹⁾ und Löwenherz²⁾ weiss man, dass diese Beschleunigung je nach der Natur der Säure, von der der Ester derivirt, eine sehr verschiedene ist. Es schien mir nun nicht unmöglich, dass vielleicht gerade die Ester der diorthosubstituirten Benzoësäuren durch Wasser bei Anwesenheit von Salzsäure sehr schnell verseift wurden. Wäre die Geschwindigkeit dieser Reaction sehr gross gegen die Esterificirungsgeschwindigkeit, so müsste ein Gleichgewicht erreicht werden, bei dem sehr viel freie Säure und sehr wenig Ester vorhanden wäre. Um dies zu prüfen, stellte ich zunächst aus dem Silbersalz der *s*-Trinitrobenzoësäure den Aethylester derselben dar³⁾.

Eine Lösung des Esters in Alkohol wurde mit alkoholischer Salzsäure und etwas Wasser versetzt und vier Wochen lang im Thermostaten auf 25° erwärmt. Nach dieser Zeit wurde der Alkohol verdunstet. Es hinterblieben Krystalle, die alle Eigenschaften des Trinitrobenzoësäureäthylesters zeigten. Eine merkliche Verseifung war demnach nicht eingetreten. Folglich ist die oben dargelegte Hypothese zur Erklärung der schwierigen Esterificirbarkeit unrichtig. Letztere ist vielmehr nur auf die Kleinheit der Geschwindigkeitsmomente zurückzuführen.

Fasst man die Resultate meiner Untersuchung zusammen, so ergibt sich Folgendes:

Die Esterificirungsgeschwindigkeit ist bei Anwendung verdünnter Salzsäurelösungen proportional der Concentration der Salzsäure.

Wasserzusatz verlangsamt die Esterification in hohem Maasse.

Bromwasserstoff beschleunigt die Esterbildung ungefähr ebenso stark, als Chlorwasserstoff.

Pikrinsäure wirkt viel schwächer, als die Halogenwasserstoffsäuren.

Die substituirten Benzoësäuren werden durch alkoholische Salzsäure verchieden schnell verestert.

Die Orthosubstitutionsproducte besitzen stets eine kleine Esterificirungsgeschwindigkeit.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, 561.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 15, 389.

³⁾ Da dieser Ester nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Geheimrath V. Meyer bereits von Hrn. Benfey im Heidelberger Universitätslaboratorium dargestellt und untersucht worden ist, verzichte ich auf eine Beschreibung desselben und die Mittheilung der von Hrn. C. van Eyk erhaltenen Analysenresultate.

Die Phenylsigsäure besitzt gegenüber Benzoësäure und ihren Substitutionsproducten eine äusserst grosse Esterificirungsgeschwindigkeit.

Was die letzteren drei Punkte anbelangt, so scheint es mir zur Zeit unmöglich, den Zusammenhang zwischen Constitution und Reactions-*g*eschwindigkeit in befriedigender Weise zu erklären, wie dies eben bei den meisten Problemen der chemischen Kinetik der Fall ist.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.

628. C. Paal und F. Ganser: Ueber die Einwirkung von Phenyl-*i*-cyanat auf organische Aminosäuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 27. December.)

Die freien Aminosäuren reagiren mit Phenylecyanat nur ausnahmsweise glatt unter Bildung der entsprechenden Ureïdosäuren. Eine Erklärung findet dieses Verhalten in der Annahme, dass die meisten Aminosäuren innere Salze darstellen, in denen die Reactionsfähigkeit des sauren und basischen Restes durch gegenseitige Bindung gehemmt ist. Diese innere Salzbildung der Aminosäuren wird aufgehoben sowohl durch Esterification, wie auch beim Uebergang in Metallsalze. Dem entsprechend vollzieht sich, wie der Eine von uns vor einiger Zeit gezeigt hat ¹⁾, die Reaction zwischen den Alkalisalzen einiger Aminosäuren und Phenylecyanat sehr leicht und glatt nach der Gleichung:



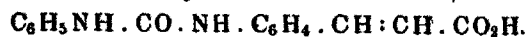
In der erwähnten Mittheilung des Einen von uns wurde das Verhalten des Phenylecyanats gegen primäre Aminosäuren und zwar gegen Glycocoll, Alanin und *o*- und *p*-Aminobenzoësäure beschrieben. Um die Allgemeinheit der Reaction durch weiteres Versuchsmaterial mit Sicherheit festzustellen, haben wir die drei isomeren Amino-*z*immt-säuren, die Sulfanilsäure als Repräsentant der Aminosulfonsäuren und eine secundäre Aminosäure — das Sarcosin — in den Kreis

¹⁾ Diese Berichte 27, 974. Bei Abfassung der Mittheilung hatte ich zu meinem Bedauern eine Abhandlung von W. Marckwald, diese Berichte 24, 3278, übersehen, welcher schon 2 Jahre früher gefunden, dass Senföle nur dann mit den aliphatischen Aminosäuren in Reaction treten, wenn diese in Form ihrer Alkalisalze in Anwendung kommen. Dieses negative Verhalten erklärte Marckwald durch Annahme einer in den freien Säuren vorhandenen inneren Salzbildung im Sinne der Formel: $\text{R} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{CO} \end{matrix} \text{O}.$

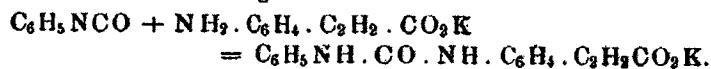
der Untersuchung gezogen. Ausnahmslos vollzog sich die Einwirkung des Phenylecyanats in der erwarteten Weise.

Phenylecyanat und *o*-Aminozimmtsäure.

o-Phenylureïdozimmtsäure,



Die Einwirkung von Phenylecyanat auf *o*-aminozimmtsäures Kali verläuft nach der Gleichung:



Die freie Aminosäure wird in der berechneten Menge zehnpromen- tigen Kalilauge gelöst und hierauf Phenylecyanat (1 Mol.) hinzugegeben. Die in einem enghalsigen Kolben befindliche Mischung schüttelt man bis zum Verschwinden des Cyanatgeruchs, trennt von geringen Mengen Diphenylharnstoff, der fast immer als Nebenproduct auftritt, durch Filtration und säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an.

Die Ureïdosäure fällt als weisse, voluminöse Masse von gallert- artiger Beschaffenheit aus. Durch Krystallisation aus heissem Alkohol erhielten wir sie in sehr kleinen, verfilzten, manchmal auch moos- artig verzweigten, bei 236° schmelzenden Nadeln, welche sich nicht in Wasser, sehr schwer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol und Essigäther, leichter in heissem absolutem und verdünntem Alkohol und Eisessig lösen.

1 g Säure löst sich in 230 g absolutem Alkohol bei Zimmer- temperatur. Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 68.08, H 4.91, N 9.93.

Gef. » » 67.89, » 5.17, » 10.19.

Versuche, die Säure in ein Derivat des Carbostryls umzuwandeln, schlugen fehl.

Die Ureïdosäure löst sich in Ammoniak und verdünnten ätzen- den Alkalien. In concentrirten alkalischen Flüssigkeiten sind die betreffenden Salze sehr schwer löslich. Die ammoniakalische Lösung scheidet beim Einengen in Folge stattfindender Dissociation die freie Säure ab.

Das Silbersalz, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Ag}$, fällt auf Zusatz von Silber- nitrat zur wässrigen Lösung des Natronsalzes als weisser, amorpher, etwas lichtempfindlicher Niederschlag aus, der in Wasser und organi- schen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Ag}$.

Procente: Ag 27.76.

Gef. » » 27.69.

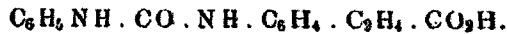
Aethylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Uebergiesst man die fein- gepulverte Ureïdosäure mit der 10—15fachen Menge absolutem Alkohol-

und leitet gasförmige Salzsäure ein, so entsteht nach einiger Zeit eine klare Lösung, welche nach dem Einengen bei niedriger Temperatur auf Zusatz von Wasser den Ester als rasch krystallinisch erstarrendes Oel fallen lässt. Zur Reinigung wurde die Substanz in Aether gelöst und mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Aus der blauviolett fluorescirenden Lösung scheidet sich der Ester krystallinisch ab. Aus verdünntem Alkohol erhielten wir ihn in weissen, büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 112° , leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_3$.

Procente: C 69.68, H 5.81.
Gef. » » 69.52, » 5.95.

***o*-Phenylureidodihydrozimmtsäure,**



1 Theil Phenylureidozimmtsäure wird in der 50fachen Menge Wasser suspendirt, durch Zusatz von Natronlauge in Lösung gebracht und Natriumamalgam im Ueberschuss eingetragen. Die Reduction ist nach Verlauf einiger Stunden beendigt. Die durch verdünnte Schwefelsäure in krystallinischen Flocken gefällte Hydrosäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, weissen, bei 168° schmelzenden Täfelchen, welche sich leicht in heissem Alkohol, Aceton und Essigäther, schwer in Chloroform, Aether und Benzol lösen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: C 67.61, H 5.63.
Gef. » » 67.91, » 5.54.

***o*-Phenylureidozimmtsäuredibromid,**



Bringt man die in Chloroform suspendirte Ureidosäure mit der berechneten Menge Brom zusammen und lässt die Mischung ein paar Stunden im Dunkeln stehen, so ist nach Verlauf dieser Zeit die Bromaddition nahezu vollendet. Nach Verflüchtigung des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in Form weisser, radialfaseriger Halbkugeln erhalten, welche bei 227° schmelzen.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Essigäther. Von den meisten anderen organischen Lösungsmitteln wird sie nur schwierig aufgenommen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}Br_2N_2O_3$.

Procente: Br 36.20.
Gef. » » 35.95.

Phenyleyanat und *m*-Amidozimmtsäure.*m*-Phenylureidozimmtsäure,

Die Darstellung geschah wie bei der Orthoverbindung angegeben. Wie diese scheidet sich die *m*-Säure beim Ansäuern als weisser, gallertartiger Niederschlag ab. Aus Alkohol krystallisirt sie in weissen, büschelförmig angeordneten Nadelchen vom Schmp. 249°, welche sich in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln noch etwas schwerer wie die Orthoverbindung lösen. 1 g Säure wird erst von 247 g absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 68.08, H 4.91, N 9.93.

Gef. » » 68.14, » 5.19, » 9.83.

Ammon- und Natriumsalz zeigen dasselbe Verhalten und Aussehen wie die entsprechenden Salze der *o*-Säure.

Das Silbersalz, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Ag}$, aus dem Ammonsalz mittels Silbernitrat dargestellt, wurde in Gestalt eines weissen, amorphen, lichtempfindlichen Niederschlages erhalten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Ag}$.

Procente: Ag 27.76.

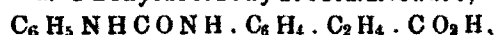
Gef. » » 27.71.

Der Aethylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, wurde wie der *o*-Ester dargestellt. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, bei 198° schmelzenden Nadelchen, die sich schwer in Schwefelkohlenstoff, leicht in Essigäther und Chloroform lösen.

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

Procente: N 9.03.

Gef. » » 9.25.

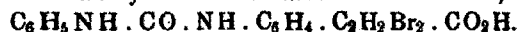
m-Phenylureidohydrozimmtsäure,

bildet sich aus der vorstehend beschriebenen Säure leicht durch Reduction mit Natriumamalgam. Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in concentrisch gruppirten, weissen Nadelchen vom Schmp. 180°, die sich gegen Lösungsmittel wie die schon erwähnte *o*-Verbindung verhalten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 67.61, H 5.63.

Gef. » » 67.61, » 5.89.

m-Phenylureidozimmtsäuredibromid,

Das durch Bromirung der in Chloroform suspendirten Ureidosäure erhaltene Additionsproduct krystallisirt aus Alkohol in kleinen Tafelchen, aus Eisessig in büschelförmigen, weissen Nadeln. Schmp. 240°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}Br_2N_2O_3$.

Procente: Br 36.20.

Gef. » » 35.87.

Phenylecyanat und *p*-Amidozimmtsäure.

p-Phenylureidozimmtsäure, $C_6H_5NH.CO.NH.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$.

Die Säure und ihre Derivate wurden wie die vorstehend beschriebenen *o*- und *m*-Verbindungen dargestellt und gleichen denselben im Allgemeinen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Wie alle *p*-Derivate zeigen auch diese im Vergleich zu den correspondirenden *o*- und *m*-Verbindungen höhere Schmelzpunkte und den verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber geringere Löslichkeit. Die *p*-Säure krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen, lebhaft glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 252° . 1 g der Säure löst sich bei Zimmertemperatur in 390 g absolutem Alkohol. In wässrigem Alkohol ist sie etwas leichter löslich.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_3$.

Procente: C 68.08, H 4.91, N 9.93.

Gef. » » 67.91, » 5.29, » 10.03, 9.97.

Silbersalz, $C_{16}H_{13}N_2O_3Ag$. Schwach gelblich gefärbtes, amorphes, etwas lichtempfindliches Pulver.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_2O_3Ag$.

Procente: Ag 27.76.

Gef. » » 27.19.

Aethylester, $C_{16}H_{13}N_2O_3.C_2H_5$. Kleine, weisse, bei 204° schmelzende Nadeln aus verdünntem Alkohol. Die ätherische Lösung besitzt schwache, blauviolette Fluorescenz.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_3$.

Procente: N 9.03.

Gef. » » 9.09.

p-Phenylureidohydrozimmtsäure,

$C_6H_5NH.CO.NH.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$,

krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig angeordneten Nadeln; bei langsamer Ausscheidung wurde sie auch in quadratischen Blättchen erhalten. Schmp. 218° . Die Säure ist fast unlöslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: C 67.61, H 5.63.

Gef. » » 67.49, » 5.90.

p-Phenylureidozimmtsäuredibromid,

$C_6H_5NH.CO.NH.C_6H_4.C_2H_2Br_2.CO_2H$.

Weisse, radialfaserige Kügelchen aus verdünntem Alkohol. Bei langsamer Krystallisation wurde die Substanz auch in ganz kleinen

Täfelchen erhalten. Sie beginnt bei 165° sich zu zersetzen und schmilzt unscharf über 200°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}Br_2N_2O_2$.

Procente: Br 36.20.

Gef. » » 36.09.

Phenylcyanat und Sulfanilsäure.

p-Phenylureidobenzolsulfosäure, $C_6H_5NH.CO.NH.C_6H_4.SO_3H$.

Löst man sulfanilsaures Natron in der 8–10fachen Menge Wasser und schüttelt die Lösung mit der berechneten Menge Phenylcyanat, so beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers, dessen Menge stetig zunimmt. Nach dem Verschwinden des Cyanatgeruches ist die Reaction vollendet. Die ausgeschiedene, krystallinische Substanz besteht der Hauptsache nach aus dem Natriumsalz der Ureidosulfosäure und enthält geringe Mengen des als Nebenproduct auftretenden Diphenylharnstoffs. Um letzteren abzuscheiden, wird mit wenig Wasser verdünnt und erwärmt. Das Natriumsalz geht in Lösung und wird vom Harnstoff abfiltrirt. Die in Wasser ziemlich leicht lösliche, freie Säure wurde durch Ansäuern der warmen, concentrirten Natronsalzlösung erhalten. Beim Erkalten krystallisirt die Ureidosulfosäure in weissen, flachen, concentrisch gruppirten Nadeln, manchmal auch in gut ausgebildeten Prismen, welche sich fettig anfühlen und sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton und Eisessig, fast gar nicht in Aether, Chloroform und Benzol lösen. Die Substanz erleidet bei 270° eine mit Schwärzung verbundene Zersetzung, ist aber bei 300° noch nicht geschmolzen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}N_2SO_4$.

Procente: C 53.42, H 4.11, N 9.59.

Gef. » » 56.36, » 4.39, » 9.47.

Die Säure bildet eine grosse Zahl gut krystallisirender Salze, von denen folgende angeführt seien:

Calciumsalz, $(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_2Ca \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$, durch Wechselwirkung zwischen dem Natriumsalz der Sulfosäure und Chlorcalcium erhalten, fällt sofort krystallinisch aus. Es ist in heissem Wasser verhältnismässig leicht löslich und krystallisirt daraus in glänzenden, rhombischen Tafeln.

Analyse: Berechnet für $C_{26}H_{22}N_4S_2O_8Ca \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$.

Procente: H_2O 9.19.

Gef. » » 9.39.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{22}N_4S_2O_8Ca$.

Procente: Ca 6.43.

Gef. » » 6.41.

Das Baryumsalz, $(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_2Ba$, wie das vorstehend erwähnte Salz dargestellt, fällt als weisser, mikrokrystallinischer Nieder-

schlag, der sich in heissem Wasser nur schwierig löst und sich daraus in concentrisch angeordneten Tafelchen abscheidet.

Analyse: Berechnet für $C_{28}H_{52}N_4S_2O_8Ba$.

Procente: Ba 19.05.

Gef. » » 18.85.

Silbersalz, $C_{13}H_{11}N_2SO_4Ag$. Versetzt man die verdünnte, wässrige Natronsalzlösung mit Silbernitrat, so krystallisirt das Salz langsam in kleinen, concentrisch gruppirten weissen Nadeln. Aus heisser wässriger Lösung erhält man schöne, lichtbeständige Prismen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_2SO_4Ag$.

Procente: Ag 27.07.

Gef. » » 26.99.

Von sonstigen Salzen, welche nicht analysirt wurden, erhielten wir:

Das Ammonsalz, in Wasser sehr leicht löslich, längliche Blättchen; Kaliumsalz, centimeterlange, glänzende, flache Nadeln; Strontiumsalz, glänzende Nadeln; Magnesiumsalz, in heissem Wasser leicht löslich, flache Nadeln; Zinksalz, schwer löslich in Wasser, kleine weisse Nadeln; Cadmiumsalz, radialfaserige Kugeln, in heissem Wasser leicht löslich und daraus in flachen Nadeln krystallisirend; Bleisalz, in heissem Wasser leicht löslich, dünne, weisse Nadeln; Kupfersalz, aus viel heissem Wasser grünblaue, längliche Tafeln; Chromoxydsalz, grüne, büschelförmige Nadeln; Nickelsalz, grüne Nadeln.

Aethylester, $C_{13}H_{11}N_2SO_4.C_2H_5$, aus dem in Alkohol suspendirten Silbersalz und Jodäthyl durch zweistündiges Erwärmen am Rückflusskühler dargestellt, scheidet sich aus der concentrirten, alkoholischen Lösung auf Zusatz von kalter, verdünnter Sodalösung als krystallinisch erstarrendes Oel ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt der Ester in weissen, bei 155° schmelzenden Nadeln, die sich leicht in Aether, Alkohol, Aceton, Essigäther und Chloroform, fast garnicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin lösen. Gegen Wasser ist der Ester ziemlich beständig, durch Alkalien wird er rasch verseift.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2SO_4$.

Procente: N 8.75, S 10.00.

Gef. » » 9.04, » 10.03.

Phenylcyanat und Sarcosin.

a. b-Phenylmethylureidoessigsäure, $C_6H_5NH.CO.N \begin{matrix} <CH_3 \\ <CH_2.CO_2H \end{matrix}$ wurde wie die vorstehend beschriebenen Ureidosäuren dargestellt. Da die neue Säure in kaltem Wasser nicht ganz unlöslich ist, empfiehlt es sich, das Phenylcyanat auf eine ziemlich concentrirte Lösung des Natronsalzes der Methylamidoessigsäure einwirken zu lassen. Beim Ansäuern der filtrirten Lösung erstarrt die Flüssigkeit zu einem

Krystallbrei der Ureidosäure, welche durch Krystallisation aus wenig heissem Wasser in schönen, weissen, concentrisch gruppirten, gefiederten Nadeln vom Schmp. 102° erhalten wird. Die Verbindung ist leicht löslich in ätzenden Alkalien, siedendem Wasser, Essigäther und Alkohol, fast unlöslich in Aether und Chloroform. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}N_2O_3$.

Procente: C 57.69, H 5.77, N 13.46.

Gef. » » 57.64, » 5.95, » 13.68.

Versuche, das Silbersalz darzustellen, schlagen fehl. Durch Wechselwirkung zwischen einem Alkalisalz der Ureidosäure und Silbernitrat ist das Salz nicht darstellbar, da es auch in concentrirter Lösung nicht ausfällt. Als wir die wässrige Lösung der Säure mit frisch gefälltem Silbercarbonat erhitzen, zeigte sich keine Einwirkung. Die Ureidosäure besitzt somit nur sehr geringe Acidität.

Der Aethylester, durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Ureidosäure dargestellt, bildet weisse, bei 75° schmelzende Nadelchen.

629. C. Paal und G. Kromschröder: Ueber einige Derivate des *m*-Dibrom-*p*-oxybenzaldehyds.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. December.)

In einer kürzlich erfolgten Mittheilung ¹⁾ des Einen von uns wurde u. A. gezeigt, dass die von H. Herzfeld ²⁾ als *m*-Monobrom-*p*-oxybenzaldehyd beschriebene Substanz im Molekül 2 Atome Brom enthält und identisch ist mit dem von Werner ³⁾ dargestellten *m*-Dibrom-*p*-oxybenzaldehyd. Zur Charakterisirung dieser Verbindung, die bisher nicht näher untersucht wurde, haben wir einige Abkömmlinge derselben dargestellt. Bei der Oxydation geht der Aldehyd glatt in die *m*-Dibrom-*p*-oxybenzoesäure ⁴⁾ über. Dem

Aldehyd kommt somit die Constitutionsformel $\begin{array}{c} \text{—CHO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$ zu.

OH

¹⁾ Diese Berichte 28, 2407.

²⁾ Diese Berichte 10, 2196.

³⁾ Bull. soc. chim. 46, 278.

⁴⁾ Gazzetta chim. 13, 69; 15, 242.

m-Dibrom-*p*-oxybenzylidenanilin, $C_6H_2Br_2(OH)CH:N.C_6H_5$.

Der gebromte Aldehyd vereinigt sich mit Anilin sehr leicht zu dem vorstehend genannten Condensationsproduct: $C_6H_2Br_2(OH).CHO + C_6H_5NH_2 = H_2O + C_6H_2Br_2(OH)CH:N.C_6H_5$.

Zur Darstellung desselben wird der Aldehyd in heissem Alkohol gelöst, die berechnete Menge Anilin zugegeben und aufgekocht. Die Lösung wird mit Wasser bis zur Trübung versetzt und diese durch Zugabe von etwas Aether wieder beseitigt. Während des Erkaltes scheidet sich das Condensationsproduct nahezu vollständig ab. Es ist in der Wärme leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen. Aus alkoholfreien Lösungen krystallisirt der Körper in rothen, derben Krystallen. Aus alkoholischer Lösung erhielten wir ihn in Gestalt von kleinen Tafeln oder Schuppen mit prächtvoller, metallisch-violetter Oberflächenfarbe. Die Färbung ist bedingt durch einen Gehalt an Krystallalkohol. Bei rascher Abscheidung aus diesem Lösungsmittel wird ein Gemenge der schon erwähnten rothen mit den violetten Krystallen erhalten. Erstere verwandeln sich bei längerem Verweilen in der Mutterlauge ebenfalls in die letzteren. Die Krystallalkohol enthaltende Substanz kann durch Krystallisation aus alkoholfreien Lösungsmitteln wieder in die rothe Modification übergeführt werden. Dieselbe Umwandlung findet auch beim Erhitzen der trockenen Verbindung statt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 147° . Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9Br_2NO.C_2H_5O$.

Procente: C_2H_5O 11.47.

Gef. » » 11.44.

Ber. für $C_{13}H_9Br_2NO$.

Procente: Br 45.07, N 3.94.

Gef. » » 45.01, » 4.05.

m-Dibrom-*p*-oxybenzyliden-*p*-Toluidin,

$C_6H_2Br_2(OH).CH:N.C_6H_4.CH_3$,

wurde wie die vorhergehende Verbindung dargestellt und zeigt auch ähnliche Eigenschaften. Aus alkoholfreien Lösungsmitteln wurde sie in derben, rothen Prismen erhalten. Die durch Krystallisation aus Alkohol gewonnenen Schuppen oder Tafeln besitzen blauen Metallglanz. Schmp. 157° .

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}Br_2NO.C_2H_5O$.

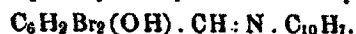
Procente: C_2H_5O 11.03.

Gef. » » 11.09.

Ber. für $C_{14}H_{11}Br_2ON$.

Procente: Br 43.35, N 3.79.

Gef. » » 42.96, » 3.91.

m-Dibrom-*p*-oxybenzyliden- α -Naphthylamin,

Die Darstellung geschah in angegebener Weise. Das Condensationsproduct krystallisirt schwieriger wie die beiden vorstehend beschriebenen Körper. Aus Alkohol erhielten wir kurze, verwachsene Nadeln von gelblicher Farbe, bei 146° schmelzend, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Substanz verbindet sich nicht mit Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}Br_2NO$.

Procente: Br 39.50, N 3.46.

Gef. » » 39.28, » 3.61.

m-Dibrom-*p*-oxybenzaloxim, $C_6H_2Br_2(OH) \cdot CH:N \cdot OH$.

~~Dibromoxybenzaldehyd (1 Mol.) wurde in mässig concentrirter Natronlauge (3 Mol.) gelöst und salzsaures Hydroxylamin (1½ Mol.) in concentrirter, wässriger Lösung hinzugegeben. Nach 1—2stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Einwirkung vollendet. Durch Einleiten von Kohlensäure wird das Oxim als weisse Krystallmasse abgeschieden. Der geringe, in Lösung verbliebene Rest des Aldoxims kann durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden.~~

Durch Krystallisation aus wenig verdünntem Alkohol wurde die Substanz in weissen, kurzen, bei 194° schmelzenden Nadeln erhalten, die sich leicht in Alkohol, Aether und Essigäther lösen.

Analyse: Ber. für $C_7H_5Br_2NO_2$.

Procente: Br 54.23, N 4.74.

Gef. » » 54.03, » 4.83.

m-Dibrom-*p*-oxybenzoësäure, $C_6H_2Br_2(OH) \cdot CO_2H$.

Die Oxydation des Aldehyds vollzieht sich bei Anwendung von übermangansaurem Kali glatt schon in der Kälte. 1 Th. Dibromoxybenzaldehyd wurde in verdünnter Kalilauge (1 Th. Kalihydrat und 50 Th. Wasser) gelöst und die berechnete Menge einprocentiger, wässriger Kaliumpermanganatlösung innerhalb 2 Stunden in kleinen Antheilen unter häufigem Schütteln zugegeben. Nach mehrstündigem Stehen ist die Lösung entfärbt. Beim Ansäuern der vom Braunstein abfiltrirten und eingengten alkalischen Lösung fällt die Säure krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol in weissen, bei 268° schmelzenden Nadeln gewonnen.

Analyse: Ber. für $C_7H_4Br_2O_3$.

Procente: C 28.37, H 1.35, Br 54.04.

Gef. » » 28.04, » 1.43, » 53.63.

680. A. Hantzsch und H. Freese:

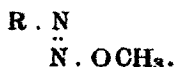
Ueber Thiodiazoverbindungen.

(Eingegangen am 27. December.)

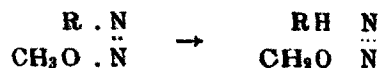
Zu dieser bisher nur äusserst dürftig bekannten Unterklasse der Diazokörper werden in der vorliegenden Abhandlung zwei Beiträge geliefert; der erste Theil der Arbeit handelt von den Thiodiazoäthern, und speciell von den Thiodiazophenyläthern, $R \cdot N : N \cdot S C_6H_5$; der zweite Theil enthält Mittheilungen über einige merkwürdige Verbindungen, welche höchst wahrscheinlich als Derivate der bisher noch nicht isolirten Diazosulphhydrate, $R \cdot N : N \cdot SH$, aufzufassen sind: es sind dies die Producte der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ortho- und Para-Diazophenol.

A. Ueber Thiodiazoäther.

Während die Diazometallsalze, die Diazosulfonate und die Diazocyanide in zwei Stereoisomeren bestehen, existiren andere Diazoverbindungen bisher nur in einer einzigen Form. Hierher gehören die Diazoäther, deren erster Repräsentant, der *p*-Nitrodiazobenzolmethyläther bekanntlich durch v. Pechmann¹⁾ dargestellt wurde, während andere Diazoäther später von Bamberger²⁾ erhalten worden sind. Ueber die Natur der Diazoäther ist lebhaft debattirt worden. Es genüge hier daran zu erinnern, dass dieselben von dem Einen von uns bereits bei Entwicklung der Stereochemie der Diazoverbindungen als »Iso« diazoäther, d. i. sterisch als Antidiazoäther aufgefasst³⁾ wurden, während Bamberger dieselben im Gegensatz hierzu anfangs für normale gehalten hat, später jedoch zu der von ihm bekämpften Ansicht wenigstens in dem Sinne übergegangen ist, dass er, die sterische Auffassung vermeidend, die Diazoäther ebenfalls für Isodiazoverbindungen⁴⁾ hält. Da inzwischen die Isoreihe mit völliger Sicherheit sterisch als Antireihe nachgewiesen worden ist, so besteht jetzt wohl kein Widerspruch mehr gegen ihre Auffassung als Antidiazoäther,



Immerhin ist ein strenger Beweis für diese Auffassung deshalb noch nicht erbracht worden, weil alle Versuche zur Darstellung der isomeren Diazoäther gescheitert sind — jedenfalls wegen der spontanen Zersetzung dieser vermuthlichen Syndiazoäther, welche sich vielleicht unter anderem vollziehen könnte nach der Gleichung:

¹⁾ Diese Berichte 27, 572.²⁾ Diese Berichte 28, 225.³⁾ Diese Berichte 27, 1702.⁴⁾ Diese Berichte 28, 447 Anm. 1, 829.

Aus diesem Grunde gingen wir zur Untersuchung der Thiodiazoäther, $R \cdot N : N \cdot SR$ über, in der Hoffnung, hier vielleicht zu stabileren Körpern zu gelangen, und die Existenz zweier Isomeren in Gestalt der Syn- und Anticonfiguration nachzuweisen.

Von Thiodiazoäthern sind bisher nur zwei bekannt; der eine ist von Stadler aus Diazosulfanilsäure und Aethylmercaptan, der andere von Ziegler und Graebe aus Diazoanthranilsäure und Phenylmercaptan erhalten worden. Wir haben auf ganz ähnliche Weise und zwar ausschliesslich aus Phenylmercaptan, durch dessen Einwirkung in alkalischer Lösung auf Diazoniumsalze zahlreiche Diazothiophenyläther dargestellt und eingehend untersucht:



Der einfachste Diazobenzolthiophenyläther, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot S \cdot C_6H_5$, ist allerdings ähnlich dem einfachsten Diazobenzolcyanid, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot CN$, nur schwierig fassbar und daher nicht eingehend untersucht. Gut charakterisirt sind jedoch auch hier wie bei den Cyaniden die *p*-halogenisirten, nitrirten und sulfurirten Producte. So wurden dargestellt: *p*-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Nitrodiazobenzolthiophenyläther sowie *o-p*-Dichlordiazobenzolthiophenyläther; endlich der dem Thioäther Stadler's analoge Thiophenyläther der Diazosulfanilsäure.

Schwieriger fassbar sind ausser dem einfachen Diazobenzolthiophenyläther auch die Aether aus *p*-Jod-, *o*-Chlor-, *o-p*-Dijod- und Tribromdiazoniumsalzen, welche deshalb nicht scharf charakterisirt werden konnten.

Die oben zuerst berührten Thiodiazoäther sind, wenn einmal isolirt, relativ beständige Körper, namentlich im Vergleich mit den sehr zersetzlichen, z. Th. sogar explosiven Sauerstoffdiazoäthern. Es sind grösstentheils feste, umkryallisirbare und meist wenigstens gegen $0^\circ C$ haltbare Substanzen von angesprochen gelber Körperfarbe. Mit Naphtolen bilden sie weder in freiem Zustande noch bei Anwesenheit von Alkali Farbstoffe. Nur der Thiophenyläther der Diazosulfanilsäure zeigt gegenüber alkalischem β -Naphtol schwache Kupplung. Alle Thiodiazoäther sind gegen Alkali stabil, und werden auch von verdünnten Säuren nicht angegriffen — mit Ausnahme des Diazosulfanilsäurederivates —, sondern nur durch concentrirte wässrige Säuren in Phenylmercaptan und Diazoniumsalze gespalten. Mit trockenem Salzsäuregas bilden sie Anlagerungsproducte, wie viele Körper mit sogen. Doppelbindung, z. B. die Fuchsine¹⁾; dieselben verlieren ihre Salzsäure äusserst leicht und regeneriren dabei den unveränderten (also nicht einen isomerisirten) Diazoäther. Beim Erhitzen für sich zerfallen alle Thiodiazoäther unter Explosion und Stickstoffentwick-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2223; 27, 1701.

lung. Das Gleiche geschieht beim Erwärmen in wässriger Suspension, wobei jedoch nicht glatt nach der Gleichung:

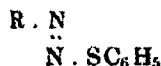


das entsprechende Phenylsulfid, sondern gleichzeitig stets eine gewisse Menge Phenyldisulfid entsteht. Das Auftreten des letzteren lässt sich wohl nur dadurch erklären, dass ein anderer Theil des Thioäthers durch das Wasser zu Diazohydrat (bezw. Phenol und Stickstoff) und Phenylmercaptan verseift wird:



worauf das Mercaptan durch den Luftsauerstoff zu Phenyldisulfid oxydirt wird.

Die Existenz stereoisomerer Thiodiazoäther hat sich trotz eifrigen Suchens noch nicht mit Sicherheit nachweisen lassen. Für die bisher nur in einer Form bekannten Thiodiazoäther ist jedoch mit noch grösserer Wahrscheinlichkeit als für die Sauerstoffäther die Anticonfiguration anzunehmen,



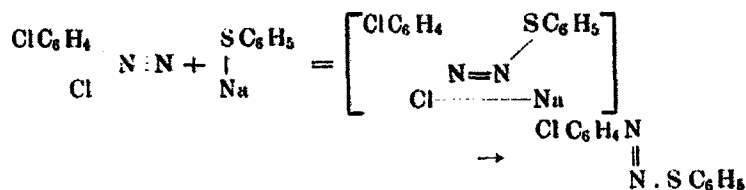
denn wie erwähnt, können diese Schwefeläther geradezu als beständig bezeichnet werden im Vergleich zu den meist explosiven Sauerstoffäthern. Zudem bilden sie weder mit alkoholischen noch alkalischen Naphtolen Farbstoffe¹⁾. Gänzlich ausbleiben der Kupplungen dürfte aber, selbst wenn keine Isomerie vorliegt, ein entschiedenes Kennzeichen für den Antidiazotypus sein, da nach den bisherigen Beobachtungen zwar die Farbstoffbildung bei manchen Antidiazoverbindungen, z. B. beim *p*-Nitroantidiazobenzolnatrium eintritt, aber bei keiner bisher bekannten Syndiazo Verbindung ausbleibt.

Von der Existenz eines labilen Synthioäthers wurden nur in einem einzigen Falle, nämlich bei dem Producte aus *p*-Chlordiazoniumchlorid Andeutungen wahrgenommen. Hierbei entsteht nämlich primär ein Product von so grosser Zersetzlichkeit, dass dasselbe bereits in feuchtem Zustande bisweilen explodirt. Da der einmal isolirte *p*-Chlordiazobenzolthiophenyläther relativ sehr beständig ist, dürfte dies primäre Reactionsproduct unter aller Reserve aus dem isomeren Synthioäther bestehen bezw. dasselbe vielleicht wenigstens enthalten.

Obgleich darnach die Thioäther der Syn-Reihe, gleich den Sauerstoffäthern kaum isolirbar sind, so werden doch, da in allen

¹⁾ Dass einige Thiodiazoäther, so namentlich das Diazosulfanilsäurederivat, obgleich stets sehr träge und untergeordnet, Kupplung zeigen, dürfte auf die oben nachgewiesene hydrolytische Spaltung durch Wasser zurückzuführen sein, wonach also z. B. aus dem Diazosulfanilsäurethioäther etwas (kuppelnde) Diazosulfanilsäure regenerirt wird.

Fällen aus Diazoniumsalzen nothwendiger Weise zuerst Syndiazoverbindungen entstehen müssen, auch hier durch Natriumphenylmercaptid zuerst Synthiodiazoäther sich bilden; diese werden erst, obgleich nahezu spontan zu den Antiäthern isomerisirt:



Diese Formulirung ist erstens nach den Beweisen von Hantzsch über die Natur der Säuresalze des Diazobenzols und der labilen Diazoverbindungen die einzig mögliche; sie ist aber auch geradezu in Uebereinstimmung mit den Thatsachen; wenn man die Reaction der Diazoniumsalze gegen KOH, K₂SO₃, KCN mit der Reaction der Diazoniumsalze gegen Na . SC₆H₅ vergleicht:

Die ersten drei Substanzen erzeugen nachweislich zuerst Syndiazoverbindungen, nämlich Syndiazotate, Syndiazosulfonate, und Syndiazocyanide. Allein die meisten derselben sind schon hier äusserst labil, und lassen sich nur unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln, und selbst dann nicht einmal unter allen Umständen erhalten, sondern entziehen sich bisweilen ihrer Isolirung durch spontane Isomerisation. Diese Tendenz zur Umlagerung in die Antiform ist darnach bei den Thiodiazoäthern so gesteigert, dass sich bei ihnen nur noch einige Spuren von der ephemeren Existenz der Synthiodiazoäther nachweisen lassen.

Experimentelles.

Für die Darstellung des Phenylmercaptans haben wir die Methode von Leuckart¹⁾ allen andern überlegen gefunden.

Dieselbe besteht bekanntlich in der Ueberführung der Diazoniumsalze durch Xanthogenate in Xanthogensäurediazoäther, Zersetzung derselben und Verseifung der so entstandenen Dithiokohlensäureäther mit Alkali. Nur ist dringend vor dem zu raschen Mischen des Diazoniumsalzes und des xanthogensauren Kalis namentlich gerade auch bei tiefer Temperatur zu warnen, da sich sonst bisweilen grössere Mengen Diazoxanthogensäureester anfangs unzersetzt ansammeln, um aldann plötzlich selbst in der noch kühlen Flüssigkeit äusserst heftig zu explodiren, was uns bei unseren Versuchen zweimal vorgekommen ist.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 41, 184.

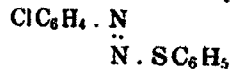
Die meisten Thiodiazoäther entstehen nur in alkalischer Lösung. Meistens trägt man die mit Natriumnitrit diazotirte Lösung des betreffenden Anilinsalzes — reines Diazoniumchloride zu verwenden ist nicht unbedingt nöthig, aber von Vortheil — sofort nach dem Abstumpfen mit Sodalösung in die alkalische Auflösung des Phenylmercaptans ein. Das Eintragen der Flüssigkeiten kann jedoch auch in umgekehrter Richtung erfolgen, ohne auf die Ausbeute einen nennenswerthen Einfluss auszuüben.

Diazobenzolthiophenyläther.

Man trägt die concentrirt-wässrige Lösung von 1 g Diazoniumchlorid in eine stark alkalische Auflösung von 0.8 g Phenylmercaptan ein; die häufig beobachtete Gasentwicklung kann man durch Anwendung von mehr Alkali und Erniedrigen der Temperatur bis gegen -5° C. einschränken, aber nicht gänzlich vermeiden. Das ausgeschiedene Oel wird alsdann mit Wasser aufgenommen, zur Entfernung etwa vorhandenen überschüssigen Phenylmercaptans mehrmals mit verdünntem Alkali gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers in einem im Kältegemisch befindlichen Exsiccator hinterbleibt ein selbst bei -5° C. nicht erstarrendes Oel. Da dasselbe nicht rein zu erhalten war, so konnte es nicht durch die Analyse, sondern nur durch seine Eigenschaften als Diazobenzolthiophenyläther charakterisirt werden.

Das Oel entwickelt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erwärmen unter lebhafter Verpuffung Stickstoff. Mit alkalischer oder alkoholischer β -Naphthollösung kuppelt es nicht; erst bei schwachem Erwärmen färbt sich die Lösung spurenweise röthlich. Auch nach dem Schütteln der ätherischen Lösung des Diazobenzolthiophenyläthers mit verdünnter Salzsäure zeigte weder die saure Flüssigkeit, noch der rückständige Aether irgend welche Kuppelungserscheinungen; erst conc. Salzsäure spaltet ihn langsam unter Bildung einer kuppelnden Lösung von Diazoniumchlorid und Entwicklung des Geruchs nach Phenylmercaptan.

Anti-*p*-Chlordiazobenzolthiophenyläther,



Man diazotirt 1 g *p*-Chloranilin in verdünnter Salzsäure mit 0.6 g Natriumnitrit, versetzt die so erhaltene Lösung des *p*-Chlordiazoniumchlorids mit Soda unter Kühlung bis zur alkalischen Reaction und trägt alsdann eine stark alkalische Lösung von 0.89 g Phenylmercaptan ein. Trotz der ca. 0° C. betragenden Temperatur lässt die Lösung, die jetzt unter theilweiser Ausscheidung gelber Partikelchen eine trübgelbe Farbe angenommen hat, eine schwache

Stickstoffentwicklung wahrnehmen. Die nun folgenden Operationen zur Verarbeitung der Reaktionsflüssigkeit werden in der gleichen Weise, wie dies ausführlich beim Diazobenzolthiophenyläther beschrieben, vorgenommen. Die aus dem Aetherextract erhaltenen Krystalle des anti-*p*-Chlordiazobenzolthiophenyläthers werden nach nochmaligem Auflösen in absolutem Aether durch Verdunsten bei 0° in schönen, gelben Blättchen vom Schmp. 60—62° C. gewonnen. Die Ausbeute ist vorzüglich. Man erhält 84 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9N_2SCl$.

Procente: C 57.95, H 3.62, S 12.88, Cl 14.28.

Gef. » 57.58, 57.57, » 3.90, 3.83, » 13.22, » 14.40.

p-Chlordiazobenzolthiophenyläther krystallisirt in schönen, gelben rechteckigen Tafeln: dieselben wurden bis zu einer Grösse von $\frac{1}{2}$ cm Länge und $\frac{1}{4}$ cm Breite erhalten; er löst sich leicht in Aether und Benzol, ~~weniger leicht in Alkohol~~, doch wird seine Löslichkeit in letzterem durch schwaches Erwärmen bedeutend erhöht. Aus Benzol krystallisirt er in blumenkohlartigen Aggregaten.

Beständig ist der Thiodiazoäther nur bei Temperaturen, die wenig über 0° liegen; bei höherer Temperatur zersetzt er sich allmählich unter Stickstoffentwicklung und Phenyldisulfidgeruch. Auf dem Platinblech, aber auch bereits beim Erhitzen mit Wasser verpufft er lebhaft.

Die alkoholische Lösung kuppelt weder an sich, noch bei Anwesenheit von Alkali mit β -Naphтол; nur beim Erwärmen ist eine minimale Farbstoffbildung zu beobachten.

Gegen Eisessig verhält sich der Thiodiazoäther anders als die Sauerstoffäther. Während letztere hierbei sehr rasch zu kuppelndem Diazoniumacetat verseift werden, ist diese Umwandlung beim Thiodiazoäther nicht möglich. Derselbe wird von Eisessig nur schwierig gelöst, aber auch nur schwierig zersetzt. Aus der in der Kälte durch längeres Schütteln erhaltenen Lösung lässt sich auf Zusatz von Wasser das unveränderte Ausgangsproduct wieder ausfällen. Bei mehrstündiger Einwirkung von Eisessig wird die anfangs gelbe Lösung stark gebräunt, und alsdann auf Zusatz von Wasser ölig gefällt. Der mit Kaliumcarbonat gewaschene Aether-Auszug hinterlässt ein dunkelbraunes Oel von angenehm aromatisch esterartigem Geruch, welches weder kuppelt noch verpufft. Auch die wässrig-essigsäure Lösung kuppelte nicht. Eine weitere Untersuchung war also nicht von Interesse.

Von verdünnter Salz- und Schwefelsäure wird der Thiodiazoäther auch nach mehrtägiger Berührung nicht angegriffen; von concentrirter Salzsäure wird er langsam gelöst unter Bildung von *p*-Chlordiazoniumchlorid und Ausscheidung von Phenylmercaptan, welches allmählich zu Phenyldisulfid oxydirt wird.



Natriumäthylat löst den Thiodiazoäther schon in der Kälte ziemlich rasch und zwar anscheinend unverändert auf; erst beim Erhitzen wird Stickstoff entwickelt und ein äusserst penetrant riechendes Oel gebildet, welches nicht weiter untersucht wurde.

Beim Erwärmen mit Alkohol entwickelt der Thiodiazoäther Stickstoff. Beim Verdunsten im Exsiccator hinterbleibt ein von Krystallen durchsetztes Oel, welches im Wesentlichen aus *p*-Chlorphenylsulfid bestehen dürfte. Die nebenbei, aber nur in geringen Mengen auftretenden farblosen Prismen konnten nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch ihren Schmelzpunkt von 60—61° mit Phenyldisulfid identificirt werden, welches im vorliegenden Falle nur als Oxydationsproduct des durch partielle Verseifung entstandenen Mercaptans gebildet sein kann.

Lässt man, wie bereits oben angedeutet, die Reaction von Natriumphenylmercaptid auf *p*-Chlordiazoniumchlorid bei so niedriger Temperatur vor sich gehen, dass die Lösungen partiell ausgefroren sind, so zeigt das primär entstandene Reactionsproduct in mehrfacher Hinsicht ein von dem eben beschriebenen Anti-Thiodiazoäther abweichendes Verhalten. Es entsteht hierbei eine von festem Kochsalz durchsetzte Masse, die schon während des Filtrirens bei 0° C. und ebenso beim Aufstreichen auf die Thonplatte selbst unter 0° C. unter Stickstoffentwicklung verschmiert und sich einmal sogar unter Explosion in feuchtem Zustande zersetzte. Ob dieses so labile, niedrig schmelzende, primär gebildete Product wirklich aus Syn-Thiodiazoäther besteht, muss dahingestellt bleiben, da alle Versuche auch nur zur annähernden Reinigung theils an seiner Zersetzlichkeit, theils an seiner Umwandlung in den gewöhnlichen Thiodiazoäther scheiterten, der z. B. schon beim Krystallisiren aus Ligroin bei 0° C. erhalten wurde. Auch ist hervorzuheben, dass Kupplungen in keinem Falle beobachtet wurden.

Bei Anwendung von Diazoniumnitrat statt des Chlorids zeigte sich der so erhaltene Aether trotz der Leichtlöslichkeit des Natriumnitrats ebenfalls nicht völlig frei von anorganischem Salz, während er sich im übrigen wie das aus dem *p*-Chlordiazoniumchlorid gewonnene labile Product verhielt.

Auch der Versuch, den Antiäther durch trockne Salzsäure in den vielleicht säurebeständigen Synäther umzulagern, war erfolglos, und erwies nur die relativ grosse Beständigkeit des ersteren. Leitet man nämlich in die kalt gesättigte absolut ätherische Lösung des Anti-*p*-chlordiazobenzolthiophenyläthers trocknes Salzsäuregas unter Eiskühlung anhaltend ein, so krystallisirt nach einiger Zeit ein Salzsäureadditionsproduct in rubinrothen, grün fluorescirenden Blättchen aus. Dasselbe verliert indessen seine Salzsäure beim Sammeln auf einer Thonplatte und liefert sehr bald den ursprünglichen Thioäther vom Schmelzpunkt 60—61° zurück.

Lässt man bei der Einwirkung der Salzsäure die Temperatur höher als 0° C. steigen, so spaltet sich der Aether wie durch wässrige Salzsäure in *p*-Chlordiazoniumchlorid und Phenylmercaptan.

p-Bromdiazobenzolthiophenyläther, $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SC}_6\text{H}_5$.

Auf die wässrige Lösung von *p*-Bromdiazoniumchlorid wirkt eine alkalische Auflösung von Phenylmercaptan zwar analog wie auf *p*-Chlordiazoniumchlorid, indess unter bedeutend lebhafterer Stickstoffentwicklung ein, sodass der *p*-Bromdiazobenzolthioäther etwas schwieriger und in geringerer Ausbeute, etwa zu 30 pCt der Theorie, erhalten wird.

Dieser Thioäther bildet dunkelrothbraune Blättchen vom Schmelzpunkt 44° C. und ist in allem übrigen dem *p*-Chlorthiodiazoäther sehr ähnlich.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{S}$.

Procente: Br 27.30, S 10.92.

Gef. » » 28.18, » 10.50.

p-Joddiazobenzolthiophenyläther

ist noch zersetzlicher, und besitzt einen noch tieferen Schmelzpunkt. Er scheidet sich zwar bei der Einwirkung des Phenylmercaptans auf das *p*-Joddiazoniumchlorid in fester Form in der partiell ausgefrorenen Lösung ab, bleibt jedoch nach dem Verdunsten des zur Aufnahme dienenden Aethers als ein Oel von explosiven Eigenschaften zurück, und wurde, da nicht zu reinigen, nicht näher untersucht.

Auffallender Weise lässt sich bei der Darstellung des Orthochlordiazobenzolthiophenyläthers im Gegensatz zu den entsprechenden Paraderivaten von einer Stickstoffentwicklung nichts beobachten. Dennoch liessen wir von der weiteren Bearbeitung auch dieses Aethers ab, da derselbe ebenfalls nur ölig zu erhalten war.

op-Dichlordiazobenzolthiophenyläther, $\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2\text{SC}_6\text{H}_5$, aus 2.4-Dichloranilin auf analoge Weise erhalten und gereinigt, schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei 55 – 56° C. und bildet goldgelbe Blättchen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}$.

Procente: S 11.30, Cl 25.09.

Gef. » » 11.64, 11.84, » 24.65, 24.84.

o-p-Dibromdiazobenzolthiophenyläther

aus 2.4-Dibromanilin konnte nur in halbfesten und deshalb unreinen Zustände erhalten werden; desgleichen erwiesen sich *o-p*-Dijoddiazobenzolthiophenyläther aus 2.4-Dijodanilin und symmetrischer Tribromdiazothioäther aus 2.4.6-Tribromanilin als schwierig zu reinigende Substanzen, die deshalb nicht näher untersucht wurden.

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, zeigen die halogenisirten Thiodiazoäther eine seltene und deshalb besonders hervorgehobene Schmelzpunktsanomalie: Die Chlorderivate haben den höchsten, die Jodderivate den tiefsten Schmelzpunkt. Dies zeigt sich sowohl bei den mono- als auch bei den dihalogenisirten Thiodiazoäthern; so schmilzt das *p*-Chlorderivat bei 71—72°, das *p*-Bromderivat bei 44°, das *p*-Jodderivat anscheinend unter 0°. Von den dihalogenisirten Producten konnte sogar nur der *o-p*-Dichlordiazobenzolthiophenyläther fest und zwar vom Schmp. 55—56° C. erhalten werden, während die Dibrom- und Dijodderivat ölig blieben.

Anti-*p*-Nitrodiazobenzolthiophenyläther,



Fällt beim Eintragen der aus Paranitranilin erhaltene Nitrodiazoniumchloridlösung in die alkalische Lösung der berechneten Menge Phenylmercaptan als dunkelbraune Masse aus, die nach dem Absaugen und vorsichtigem Umkrystallisiren aus lauwarmem Alkohol in schönen, goldgelben Blättchen vom Zersetzungspunkt 96—97° erhalten wird.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$.

Procente: N 16.21, S 12.35.

Gef. » » 16.46, 16.25, » 12.13, 12.12.

Gleich wie der von Pechmann dargestellte *p*-Nitrodiazobenzolmethyläther viel beständiger ist, als die übrigen später von Bamberg er erhaltenen Sauerstoffäther, so ist auch der nitrirte Thioäther der beständigste Repräsentant dieser Klasse, was in beiden Fällen damit zusammenhängen dürfte, dass entsprechend der leichten Isomerisation der Nitrodiazotate und Nitrodiazocyanide zu den Antiformen, durch die Nitrogruppe auch hier die Anticonfiguration begünstigt wird und dadurch dem unter spontaner Rückbildung der Syn-Configuration vor sich gehenden Zerfall entgegengewirkt wird.

Der *p*-Nitrodiazobenzolthiophenyläther hält sich in reinem Zustande ziemlich lange, namentlich bei einer Temperatur gegen 0° C. Beim Erhitzen verpufft er lebhaft. Er ist leicht löslich in Benzol, Ligroin und Aether; in kaltem Alkohol löst er sich nur schwer, wohl aber in heissem, sodass man ihn hieraus umkrystallisiren kann. Gegen β -Naphthol verhält sich der Thioäther wie das *p*-Chlorderivat.

Die Versuche zur Darstellung des Syn-*p*-Nitrodiazobenzolthiophenyläthers verliefen hier noch resultatloser als beim chlorirten Thioäther. Da alkalische Flüssigkeiten die Isomerisation der Syn-Verbindung in die Anti-Verbindung begünstigen, wurde das *p*-Nitrodiazoniumchlorid nicht mit alkalischem Phenylmercaptan zusammengebracht, sondern nach dem Abstumpfen der Salzsäure mit Natrium-

acetat, in die alkoholische Lösung von Phenylmercaptan eingetragen. Die jetzt stark getrübe, stets nach Phenylmercaptan riechende Flüssigkeit liess beim Eintragen in Eiswasser ein bald erstarrendes Oel ausfallen. Dasselbe gab unter keinen Umständen mit alkoholischem oder alkalischem β -Naphthol-Farbstoffe und liess sich leicht als ein nur etwas verunreinigter gewöhnlicher Nitrodiazobenzolthiophenyläther nachweisen. Auch bei Anwendung von reinem Nitrodiazoniumsalz wurden nur dieselben Beobachtungen gemacht.

Durch Einleiten von Salzsäure in die absolut ätherische Lösung erhält man, wie bereits beim *p*-Chloräther beschrieben, ein Salzsäureadditionsproduct¹⁾, und zwar rubinrothe Blättchen mit grüner Fluorescenz, die in der Lösung zwar haltbar sind, beim Absaugen aber sehr rasch den ursprünglichen Nitrodiazooäther vom Schmp. 96—97° C. regenerieren.

Die Einwirkung von Halogenen auf *p*-Nitrodiazobenzolthiophenyläther wurde ebenfalls in der Absicht untersucht, die Bildung eines schwefelhaltigen Additionsproductes und vermittelt desselben vielleicht eine Isomerisation zu erzielen; jedoch ohne Erfolg.

Brom wirkt nicht, wie zu erwarten, unter Bildung eines Additionsproductes ein, sondern zerlegt den Thioäther gänzlich; gleichviel, ob man die beiden Substanzen direct oder in absolut ätherischer Lösung auf einander wirken lässt, stets entsteht ein gelber Körper vom Schmp. 80° C., welcher in Aether und Wasser unlöslich ist, und wie durch die Nitroprussidnatriumreaction nachgewiesen wurde, keinen Schwefel enthält; es ist *p*-Nitrobenzoldiazoniumperbromid; denn aus *p*-Nitrodiazoniumbromid und Brom entsteht ganz dasselbe Product.

Durch Einwirkung von Jod auf die ätherische Lösung des Thioäthers lässt sich durch Krystallisation aus Alkohol nur ein stickstofffreier, hochschmelzender Körper, der keine Diazoeigenschaften mehr besitzt und wohl *p*-Nitrojodbenzol sein dürfte.

Auch Chlorjod liefert ein ähnliches schwefelfreies Product vom Schmp. 150—156° C.

Antinitrodiazobenzolthiophenyläther aus Antinitrodiazobenzolnatrium.

Erwärmt man die alkalische Lösung von Antinitrodiazobenzolnatrium (Nitrophenylnitrosaminnatrium) vorsichtig mit der berechneten Menge Phenylmercaptan in alkoholischer Verdünnung, so tritt alsbald

¹⁾ Mit Hilfe desselben lässt sich auch der aus der sauren Lösung erhaltene Thioäther, leicht rein d. i. frei von Phenyldisulfid gewinnen. Man löst das ölige Reactionsproduct in absolutem Aether auf, leitet Salzsäure ein und gewinnt den reinen Thioäther nach dem Absaugen des Additionsproductes durch die spontane Abspaltung der Salzsäure zu etwa 40 pCt. der Theorie.

eine Reaction ein, die sich von selbst vollendet. Unter starker Gelbfärbung der Lösung scheidet sich ein Oel ab, das auf die oben genannte Weise in ätherischer Lösung gewaschen und gereinigt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 96° C. schmilzt, und auch im Uebrigen die Eigenschaften des Anti-*p*-Nitrodiazobenzolthiophenyläthers besitzt.

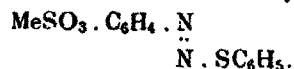
Das freie Anti-*p*-Nitrodiazobenzolhydrat, aus dem Natriumsalz durch Essigsäure erhalten, reagirt nicht mit Phenylmercaptan. Die ätherischen Lösungen beider Componenten bleiben intact, nur wird das Mercaptan zu Disulfid oxydirt, und das Antidiazohydrat in schmierige Massen verwandelt.

Ob diese etwas auffallende Reaction wirklich nach der einfachsten Gleichung:



oder, was wir für wahrscheinlicher halten, unter Bildung von Zwischenproducten verläuft, bleibe dahingestellt.

Salze des Diazosulfanilsäurethiophenyläthers,



Freies Phenylmercaptan reagirt auf Diazosulfanilsäure in alkalischer Lösung nur langsam, rascher bei Anwesenheit überschüssigem Alkali.

Diazosulfanilsäure wird in der Kälte in conc. Natronlauge gelöst und mit einer alkalischen Lösung der berechneten Menge von Phenylmercaptan versetzt, wobei man jedoch die Flüssigkeit stetig auf etwa 0° halten muss, widrigenfalls sie ziemlich lebhaft Stickstoff entwickelt. Filtrirt man alsdann die Lösung von etwaigen geringen Ausscheidungen ab, so krystallisirt bei längerem Stehen ebenfalls bei ca. 0° nach und nach das Natronsalz des Diazosulfanilsäurethiophenyläthers in schönen gelben Blättchen aus, welche, auf einem Filter gesammelt, und mit Eiswasser, Alkohol und Aether gewaschen, nach dem Trocknen im Exsiccator für die Analyse bereits genügend rein sind. Ausbeute etwa 80 pCt. der Theorie.

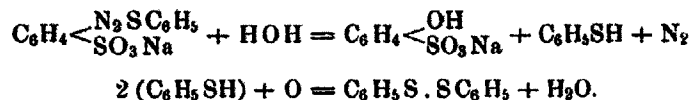
Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$.

Procente: S 20.25, Na 7.27.

Gef. » » 20.09, 20.52, » 7.26, 7.09.

Dieses Natronsalz des Thiophenyläthers ist erheblich beständiger als das Stadler'sche Salz des Thioäthyläthers; es hält sich im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich gut und anscheinend unverändert.

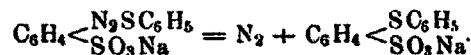
Auch die wässrige Auflösung ist wenigstens bei 0° beständig, zersetzt sich aber schon bei Zimmertemperatur verhältnissmässig rasch unter Entwicklung von Stickstoff und des Geruches nach Phenylmercaptan und sehr rasch beim Erhitzen. Gleichzeitig bildet sich als Oxydationsproduct des Phenylmercaptans Phenyldisulfid vom Schmp. 61°. Darnach erfolgt diese Zersetzung des Thioäthers nach der Gleichung:



Die Menge des nach diesen Gleichungen zu erwartenden Phenyl-disulfids ist jedoch zufolge zweier quantitativer Versuche erheblich geringer:

0.3663 g bzw. 0.4443 g des Thioäthers wurden in 50 ccm Wasser gelöst. Als bald begann die Stickstoffentwicklung unter lebhaftem Schäumen der Flüssigkeit. Nach 7 Tagen wurde das gebildete Disulfid filtrirt, mit Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung über Schwefelsäure eingedunstet. Der Rückstand wog 0.05 g bzw. 0.06 g; er betrug also nur 39.7 pCt. bzw. 39.2 pCt. der Theorie.

Der durch obige Gleichung wiedergegebene Verseifungsprocess erstreckt sich also günstigsten Falls kaum auf die Hälfte der gesammten Substanzmenge. Da das Filtrat vom Phenyl-disulfid auch beim anhaltenden Kochen klar bleibt, wird man demnach wohl anzunehmen haben, dass die andere Hälfte des Thioäthers als solcher die typische Diazospaltung erlitten hat und unter Stickstoffentwicklung in phenyl-sulfidsulfonsaures Natron übergegangen ist:



Die Versuche zur Gewinnung der freien Säure $\text{HSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SC}_6\text{H}_5$ blieben erfolglos. Beim Zusatz von Chlorwasserstoffsäure selbst im Unterschuss wird sofort Phenylmercaptan und Diazosulfanilsäure regenerirt:



In ähnlicher Weise scheint auch das Silbersalz zu zerfallen: Silbernitrat giebt einen braun-schwarzen Niederschlag, der sich nur partiell mit gelber Farbe in Ammoniak löst, aber grösstentheils (anscheinend als Silbermercaptid) zurückbleibt.

Das Verhalten der stereoisomeren Salze der Diazosulfanilsäure gegen Phenylmercaptan ist besonders deshalb bemerkenswerth, weil Synsalz und Antisalz wesentlich verschieden reagiren.

Nur das Synsalz, $C_6H_4 \cdot SO_3Na \cdot \overset{\cdot\cdot}{N}$
 $\overset{\cdot\cdot}{NaO \cdot N}$ liefert, wie zu erwarten,
 das bereits beschriebene Salz des Thioäthers; dies folgt eigentlich schon
 aus der vorherigen Mittheilung, da ja Diazosulfanilsäure auch in stark al-
 kalischer Lösung mit Phenylmercaptan reagirt und da diese Lösung eben
 das Synsalz enthält. Dagegen ist die völlige Indifferenz des Antisalzes,
 $C_6H_4 \cdot SO_3Na \cdot \overset{\cdot\cdot}{N}$
 $\overset{\cdot\cdot}{N \cdot ONa}$ bemerkenswerth, welches auch nicht die ge-
 ringste Menge des leicht zu isolirenden Thioäthersalzes bildet. Auch
 hier zeigt sich also die Synreihe als reactionsfähiger, die Antireihe
 als indifferentere.

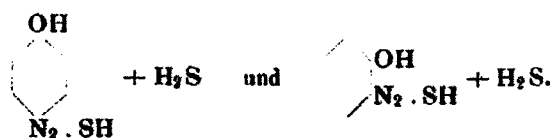
Auch eine Parallele zwischen dem Verhalten der Natriumverbin-
 dungen des Thiophenols und denen des gewöhnlichen Phenols zu
 ziehen, und damit auf die directe Farbstoffbildung der Syndiazover-
 bindungen einzugehen, liegt nahe. Indessen sollen diese Betrachtungen
 einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

B. Producte der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazophenole.

Die Diazophenole erzeugen mit Phenylmercaptan in alka-
 lischer, neutraler oder saurer Lösung so zersetzliche Producte, dass
 von ihrer Untersuchung Abstand genommen wurde; allein sie liefern
 wider Erwarten und in gewissem Gegensatz zu den gewöhnlichen
 Diazosalzen mit Schwefelwasserstoff Substanzen, die allerdings auch
 sehr zersetzlich und kaum völlig rein zu erhalten sind, die aber doch
 wenigstens in fester Form kurze Zeit intact erhalten und analysirt
 werden können, was bei den Producten aus Diazoniumchlorid und
 Schwefelwasserstoff nach den von uns bestätigten Versuchen von
 Graebe und Mann²⁾ kaum möglich sein dürfte.

Die betreffenden Substanzen entstehen aus den wässrigen Lösungen
 der freien (nicht salzsauren) Diazophenole, und zwar sowohl aus
 Paradiazophenol als auch aus Orthodiazophenol.

Sie erscheinen, was allerdings nach den nicht scharf stimmenden
 Resultaten der Analyse nur unter Reserve angegeben werden kann,
 als Additionsproducte von Diazophenolsulphydraten mit
 Schwefelwasserstoff



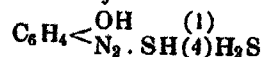
¹⁾ Hantzsch und Gerilowski, diese Berichte 28, 2002.

²⁾ Diese Berichte 15, 1683.

Die Darstellung erfolgt in der Ortho- und Parareihe gleichartig nach folgender Vorschrift:

Man bereitet sich durch Digestion der reinen Diazophenolchloride mit Silberoxyd in wässriger Lösung bei 0° eine Lösung der freien Diazophenole, was im Unterschiede von den, durch Silberoxyd nicht in gleicher Weise zersetzlichen, gewöhnlichen Diazoniumsalzen¹⁾ hier ohne Schwierigkeit gelingt. Man lässt diese Lösung zweckmässig partiell ausfrieren, kühlt sie auch noch äusserlich mit Eis, und leitet alsdann einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff ein. Hierdurch färbt sie sich nach einigen Minuten unter Trübung dunkelroth, und scheidet nach und nach einen rothen, bisweilen mikrokristallinen Körper ab, der in Flöckchen die Flüssigkeit durchsetzt. Nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde ist die Flüssigkeit hellroth und völlig klar geworden. ~~Alsdann verdrängt man den Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure,~~ filtrirt und wäscht mehrmals mit Eiswasser aus. Die Menge der so erhaltenen Schwefeldiazoderivate beträgt zwei Drittel vom Gewichte der angewandten Diazophenolchloride.

Paradiazophenolsulphydrat-Schwefelwasserstoff,



ergab, auf diese Weise präparirt, und für die Analyse im Exsiccator bei 0° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, die folgenden Zahlen:

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{OS}_2\text{N}_2$.

Procente: C 38.30, H 4.25, S 34.03, N 14.89.
Gef. » » 39.46, 39.49, » 4.67, » 34.85, 35.50, » 13.54, 13.27, 13.42,

welche Zahlen, abgesehen vom Fehlbetrage des Stickstoffs auf die obige Formel genügend genau stimmen, um so mehr, als die Substanz leicht Stickstoff verliert, sich durch Umkrystallisiren nicht reinigen lässt, und die obigen Analysen durchweg mit Substanz von verschiedener Darstellung ausgeführt worden sind. Unterlässt man es, den Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure zu verdrängen, so steigen die Zahlen für Schwefel fast um 4 pCt. über den berechneten Werth, während sich die übrigen Daten, namentlich der Stickstoff, verbessern. So wurde gefunden

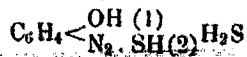
Procente: C 37.60, 37.95, H 4.90, 4.67, S 38.15, 38.32, N 14.17, 14.45.

Paradiazophenolsulphydrat-Schwefelwasserstoff bildet ein mikrokristallinisches Aggregat tief rother Nadeln; es schmolz stets bei 74—75° unter Zersetzung, ist nur bei 0° einige Zeit haltbar, und zersetzt sich sogar in Berührung mit indifferenten Lösungsmitteln, wie Chloroform, Ligroin und namentlich mit Aether, indem sich Stickstoff entwickelt und Schwefel abscheidet. Die ätherische Lösung

¹⁾ Hantzsch, diese Berichte 28, 1748.

entwickelt ausserdem, jedoch nicht annähernd quantitativ, Schwefelwasserstoff. Weiter treten als Zersetzungsproducte anscheinend Phenole, nicht aber Thiohydrochinon, bezw. dessen Oxydationsproduct, Dioxydiphenyldisulfid auf, wenigstens konnten die letzteren Substanzen nicht nachgewiesen werden. Durch Lösen in kaltem Eisessig und Fällen mit Wasser, wodurch die Orthoverbindung gereinigt werden kann, liess sich die Paraverbindung nur unter erheblicher Zersetzung umkrystallisiren. Durch Säuren wird sie nur in concentrirtem Zustande angegriffen, aber selbst von verdünnten Alkalien und Ammoniak unter stürmischer Stickstoffentwicklung augenblicklich zersetzt.

Orthodiazophenolsulfhydrat-Schwefelwasserstoff,



erwies sich, direct analysirt, erheblich unreiner; namentlich enthielt das Rohproduct stets sehr erhebliche Mengen von Schwefel beigemischt.

Es wurde bei Substanz von verschiedener Darstellung, bei 0° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, gefunden:

Procente: C 36.70, 36.58, 38.00, H 3.43, 3.77, 3.99, S 44.67, 44.11, 44.21,
» N 12.51, 12.46, 13.19, 12.96.

Dagegen lässt sich das Orthoderivat unter genauer Einhaltung der folgenden Bedingungen leichter als das Paraderivat umkrystallisiren, wobei ein ziemlich beträchtlicher Rückstand von Schwefel entfernt wird: Man löst das Rohproduct in theilweise ausgefrorenem Eisessig, filtrirt unter Kühlung vom Schwefel ab, fügt tropfenweise Eiswasser bis zur beginnenden Trübung hinzu, lässt einige Zeit bei 0° stehen, und erhält so dunkelrothe kleine Nadeln vom Zersetzungspunkte 69—70° (gegen 60—62° des Rohproducts). Nach dreimaliger Wiederholung dieser freilich verlustreichen Operation besass das Orthoderivat annähernd dieselbe Zusammensetzung wie das der Parareihe; doch liessen auch hier die Analysen an Genauigkeit zu wünschen übrig:

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{OS}_2$

Procente: C 38.30, H 4.25, S 34.03, N 14.89.

Gef. » C 40.39, 39.39, H 5.36, 4.48, S 35.23, 34.13, N 15.43.

Löslichkeitsverhältnisse und Zersetzlichkeit, namentlich auch gegenüber alkalischen Flüssigkeiten, sind fast genau die des isomeren Paraderivates; Farbstoffbildung ist bei keinem dieser Diazosulfhydrate zu beobachten. Dass dieselben atherisch der Antireihe angehören, ist zwar nicht nachzuweisen, aber namentlich auch mit Rücksicht auf andere demnächst zu publicirende Umsetzungen der Diazophenole sehr wahrscheinlich.

631. **Emil Fischer und Arthur Speier:**
Darstellung der Ester.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 27. December.)

Dass die Veresterung organischer Säuren durch Mineralsäuren, insbesondere Chlorwasserstoff und Schwefelsäure sehr beschleunigt wird, ist seit den ersten Anfängen der organischen Chemie bekannt und wurde in vielen Fällen für die Praxis verwertet. In eingehender Weise ist das Phänomen jedoch erst von Berthelot¹⁾ für die Bildung des Essigesters aus gleichen Molekülen der Componenten untersucht worden; nach seinen Beobachtungen übt die Menge der zugesetzten Mineralsäure, welche von 0.63—11 pCt. gesteigert wurde, bei gewöhnlicher Temperatur einen sehr grossen und bei 100° auch noch einen recht merkbaren Einfluss auf die Ausbeute an Ester aus. Diese Resultate scheinen in Verbindung mit praktischen Erfahrungen des Laboratoriums bei der Mehrzahl der Chemiker die Ueberzeugung hervorgerufen zu haben, dass eine grössere Menge Mineralsäure die Esterbildung allgemein günstig beeinflusse; Zeugnis davon giebt das übliche Verfahren, die Ester durch Sättigen der alkoholischen Lösungen mit Chlorwasserstoff zu bereiten, welches z. B. auch in den ausgedehnten Versuchen von V. Meyer²⁾ fast ausschliesslich benutzt wurde. Dass man denselben Zweck mit kleinen Mengen Säure erreichen könne, scheint fast in Vergessenheit gerathen zu sein. Angeregt durch die Erfahrungen über die Bildung der Alkoholglucoside³⁾, haben wir es für nützlich gehalten, auch die Bereitung der Ester mit Hilfe von wenig Mineralsäure von Neuem zu prüfen. und wir sind dabei zu dem Resultate gelangt, dass dadurch in vielen Fällen die Operation bequemer und die Ausbeute besser wird. Da es uns nur auf die praktische Brauchbarkeit des Verfahrens ankam, so haben wir auf genaue Messung der Reactionsgrenzen oder des Einflusses sehr langer Erhitzung, sowie auf die Variation der Temperatur verzichtet und die Bedingungen so gewählt, wie sie bei präparativen Arbeiten bequem inne gehalten werden können.

Geprüft wurden nur Methyl- und Aethylalkohol und als Hilfsäuren Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure. Ferner wurden die Ester stets in reinem Zustande isolirt und nur diese Menge als Ausbeute betrachtet. Insbesondere wurde auch die Möglichkeit beachtet, dass dieselben bei Benutzung von Salzsäure chlorhaltige Producte enthalten können. Als typisches Beispiel wählen wir die Bildung des

¹⁾ Bulletin de la Société Chimique 1879, T. XXXI, 341.

²⁾ Diese Berichte 27, 510, 1580 und 3146.

³⁾ E. Fischer, diese Berichte 28, 1145. Hier S. 1150 auch vorläufige Mittheilung über die Esterbildung.

Benzoësäureäthylesters.

Das übliche Verfahren war bisher, die alkoholische Lösung der Säure mit gasförmiger Salzsäure zu sättigen.

Bei Anwendung von 1 Theil Benzoësäure und 4 Theilen absoluten Alkohols beträgt die Ausbeute nicht mehr als 73 pCt. der Theorie. Eine abweichende Vorschrift giebt allerdings H. Erdmann¹⁾; er empfiehlt, 1 kg Benzoësäure mit 1 L 96-procentigem Alkohol und 400 g concentrirter Schwefelsäure 10—12 Stunden unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade zu erhitzen und erhält dabei gleichfalls etwa 75 pCt. an Ester. Bequemer ist jedenfalls die Anwendung verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, wie folgende Versuche zeigen:

I. 50 g Benzoësäure wurden mit 100 g absolutem Aethylalkohol welcher 3 pCt. gasförmige Salzsäure enthielt, zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann der grösste Theil des Alkohols auf dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit der fünffachen Menge Wasser versetzt, mit fester Soda neutralisirt, das abgeschiedene Oel ausgeäthert, mit Kaliumcarbonat getrocknet und fractionirt. Ausbeute: 46.8 g oder 76 pCt. der Theorie.

Durch Anwendung von grösseren Alkoholmengen kann die Ausbeute zwar noch etwas gesteigert werden, aber das Verfahren wird dadurch kostspieliger und unbequemer.

II. Derselbe Versuch mit 1 pCt. Salzsäure wiederholt. Ausbeute: 39.7 g oder 64.5 pCt. der Theorie.

Es ist demnach nicht rathsam, die Salzsäure unter 3 pCt. zu wählen.

III. Noch bequemer und vortheilhafter ist die Anwendung von Schwefelsäure.

50 g Benzoësäure, 100 g absoluter Alkohol und 10 g concentrirte Schwefelsäure wurden 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Ausbeute: 55 g, mithin fast 90 pCt. der Theorie.

Berücksichtigt man die unvermeidlichen Verluste, so kann man sagen, dass die Esterbildung unter diesen Bedingungen nahezu quantitativ verläuft, und da der im Ueberschuss angewandte Alkohol grösstentheils wiedergewonnen werden kann, so ist dieses Verfahren für die Praxis gewiss am meisten zu empfehlen.

In der nachfolgenden Tabelle stellen wir eine weitere Reihe von Beobachtungen über die esterificirende Wirkung verdünnter Salz- und Schwefelsäure zusammen. Wir bemerken dazu jedoch ausdrücklich, dass die Versuche nicht genügend variirt wurden, um zu entscheiden, ob die gewählten Bedingungen die günstigsten sind; wir glauben im Gegentheil, dass in manchen Fällen durch Veränderung des Mischungsverhältnisses die Ausbeute noch gesteigert werden kann.

¹⁾ Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate, S. 296.

Säuren	Alkohol	Mineralsäure	Dauer des Kochens	Ausbeute an neutralem Ester	
				rein	Procent der Theorie
10 g α -Naphtoesäure	30 g absolut. Aethylalkohol	0.9 g HCl	4 Std.	8.7 g	74.8 pCt.
10 g »	30 »	3 g conc. H_2SO_4	4 »	8.5 »	73.1 »
10 g Phenyllessigsäure	30 g absolut. Aethylalkohol	0.3 g HCl	4 Std.	9.5 g	73.6 pCt.
10 g »	30 »	0.9 »	4 »	10.5 »	87.0 »
10 g Zimmtsäure	30 g absolut. Aethylalkohol	0.3 g HCl	5 Std.	9.0 g	75.6 pCt.
40 »	120 »	1.2 » HCl	5 »	37.5 »	78.8 »
15 »	45 »	1.35 » HCl	5 »	15.4 »	86.3 »
15 »	45 »	4.5 g conc. H_2SO_4	5 »	16 »	89.7 »
10 g Crotonsäure	30 g absolut. Aethylalkohol	0.9 g HCl	5 Std.	6 g	45.2 pCt.
5 »	15 »	1.5 g conc. H_2SO_4	4 »	3.6 »	54.3 »
5 g Mandelsäure	15 g absolut. Aethylalkohol	0.15 g HCl	4 Std.	4 g	67.5 pCt.
5 »	15 »	1.5 g conc. H_2SO_4	4 »	3.7 »	62.5 »
15 g Salicylsäure	30 g absolut. Aethylalkohol	0.9 g HCl	5 Std.	6.6 g	36.6 pCt.
15 »	60 »	0.6 » HCl	7 »	3.7 »	20.0 »
10 »	80 »	2.4 » HCl	4 »	4.2 »	34.9 »
10 »	30 »	6 g conc. H_2SO_4	4 »	6.5 »	54.0 »
10 »	100 »	5 g HCl (über K_2CO_3 getrocknet)	4 »	6 »	54.5 »
10 g Glycerolsäure	30 g absolut. Aethylalkohol	0.3 g HCl	4 Std.	9 g	65.8 pCt.

Säuren	Alkohol	Mineralstärke	Dauer des Kochens	Ausbeute an neutralem Ester	
				rein	Procent der Theorie
10 g Lävulinsäure	30 g absolut. Aethylalkohol	0.3 g HCl	4 Std.	9.5 g	76.5 pCt.
10 g Bernsteinäure	50 g absolut. Aethylalkohol	0.5 g HCl	4 Std.	10.9 g	73.9 pCt.
10 g »	50 g »	1.5 g HCl	4 »	10.8 g	73.2 »
10 g »	40 g »	4 g conc. H ₂ SO ₄	4 »	10.9 g	73.9 »
10 g Fumarsäure	40 g absolut. Aethylalkohol	0.4 g HCl	4 Std.	10.1 g	68.2 pCt.
10 g Citronensäure (wasserhaltig)	40 g absolut. Aethylalkohol	1.2 g HCl	4 Std.	8.85 g	67.3 pCt.
20 g »	80 g »	0.8 g HCl	4 »	10.5 g	40.0 »
30 g »	120 g »	12 g conc. H ₂ SO ₄	4 »	25.7 g	65.1 »
10 g Phtalsäureanhydrid	50 g absolut. Aethylalkohol	1.5 g HCl	4 Std.	9.5 g	63.3 pCt.
10 g »	50 g »	0.5 g HCl	4 »	7.3 g	48.6 »
3 g Terephtalsäure	18 g absolut. Aethylalkohol	0.54 g HCl	50 Std. im Einschlussrohr auf 100° erhitzt	3 g	74.7 pCt.
10 g Aepfelsäure	40 g absolut. Aethylalkohol	0.4 g HCl	4 Std.	10 g	70.5 pCt.
20 g Weinsäure	80 g absolut. Aethylalkohol	0.8 g HCl	4 Std.	20 g	72.8 pCt.
5 g Schleimsäure	25 g absolut. Aethylalkohol	0.75 g HCl	12 Std.	3 g	47.3 pCt.
5 g »	25 g Methylalkohol (über K ₂ CO ₃ getrocknet)	0.75 g HCl	24 Std. im Einschlussrohr auf 100° erhitzt	5.15 g	90.8 »

Um die Ester zu isoliren, wurde in der Regel der Alkohol je nach der angewandten Menge zur Hälfte oder zu drei Viertel abdestillirt, der Rückstand mit der 5—6fachen Menge Wasser verdünnt, mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgezogen. Der Terephtal-säureester, welcher fest und in Wasser so gut wie unlöslich ist, konnte direct filtrirt werden; dasselbe gilt für den Methylester der Schleim-säure, welcher in kaltem Methylalkohol äusserst schwer löslich ist und sich deshalb aus der Reactionsflüssigkeit so gut wie vollständig abscheidet.

Bei den in Wasser löslichen Derivaten der Glycolsäure, Lävulinsäure und Weinsäure musste das Verfahren etwas modificirt werden. Hier wurde die Reactionsflüssigkeit direct durch längeres Schütteln mit gepulvertem kohlensauren Kali neutralisirt, die gelösten Kalisalze durch Zusatz von Aether gefällt, das Filtrat auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Selbstverständlich kann man auch nach dem Neutralisiren zuerst den Alkohol theilweise verdampfen und dann mit Aether behandeln.

Bei dem leicht flüchtigen Ester der Glycolsäure ist leider die Isolirung mit erheblichen Verlusten verbunden, so dass die erhaltene Ausbeute kein richtiges Maass für den Verlauf der Esterificirung bildet.

Bei α -Naphtoessäure, Phenyllessigsäure und Zimmtsäure verläuft die Esterbildung fast genau so wie bei der Benzoessäure.

Für die Crotonsäure ist ebenfalls die Veresterung durch Schwefelsäure sowohl wegen der besseren Ausbeute als wegen der grösseren Reinheit des Productes vorzuziehen; denn das mit Salzsäure bereitete Präparat enthielt eine geringe Spur Chlor. Bei der Mandelsäure wirkt die einprocentige Salzsäure schon recht gut, während die zehnpcentige Schwefelsäure keine Vortheile bietet, die Robausbeute betrug 86 pCt. der Theorie.

Dass die Salicylsäure schwierig verestert wird, ist aus den Versuchen von Victor Meyer bekannt. Die Ausbeute steigt hier erheblich mit der Concentration der Säure. Das steht in Einklang mit der Erfahrung von V. Meyer und Sudborough¹⁾, welche bei Anwendung der zehnfachen Menge Methylalkohol und beim Sättigen mit Salzsäure in der Wärme 90 pCt. rohen Ester erhielten.

Der Glycolsäureäthylester ist bisher aus der freien Säure nicht direct dargestellt worden. Wie unser Versuch beweist, gelingt die Operation bei Anwendung von einprocentiger alkoholischer Salzsäure recht gut.

Erhebliche Schwierigkeiten zeigten sich dagegen bei der Brenztraubensäure, wo der Zusatz der Mineralsäure keinen Vortheil ge-

¹⁾ Diese Berichte 27, 1581.

währt¹⁾, denn die Ausbeute war beim blossen Erhitzen von Säure und Alkohol auf 100° besser. Wir haben die Reaction nicht weiter verfolgt, da in neuester Zeit L. Simon (Thèses, Paris 1895) gezeigt hat, dass der Ester in vorzüglicher Ausbeute beim mehrstündigen Kochen äquimolekularer Mengen von reiner Brenztraubensäure und Alkohol entsteht.

Bei Lävulin-, Bernstein-²⁾ und Fumarsäure wirkt die einprocentige Salzsäure wieder recht gut. Dagegen ist bei der Citronensäure 3procentige Salzsäure oder 10procentige Schwefelsäure anzuwenden. Die Ausbeute dürfte ungefähr dieselbe sein, wie bei dem von Conen³⁾ etwas modificirten gewöhnlichen Verfahren. Auch bei der Phtalsäure ist die stärkere Mineralsäure vortheilhafter.

Verhältnissmässig leicht geht unter denselben Bedingungen die Esterificirung der Terephtalsäure, wie auch V. Meyer⁴⁾, welcher unser Verfahren hier anwandte, kürzlich erwähnte. Wir haben den Versuch im geschlossenen Rohr wegen des starken Stosses beim Kochen am Rückflusskühler ausgeführt.

Fast ebenso gute Resultate giebt bei der Aepfel- und Weinsäure die einprocentige Salzsäure und das Verfahren scheint für die Praxis recht empfehlenswerth zu sein. Berthelot⁵⁾ hat allerdings gefunden, dass die Weinsäure auch beim Erhitzen mit zwei Molekülen Alkohol auf 140° ohne Mineralsäure schon zu 66.2 pCt. verestert wird, und dieser Werth wird unzweifelhaft bei der Vermehrung des Alkohols noch steigen. Aber derselbe bezieht sich nicht auf den neutralen Ester, sondern auf das Gemisch des letzteren mit dem sauren und kann also mit der von uns gefundenen Zahl nicht direct verglichen werden.

Ferner haben Anschütz und Pictet⁶⁾ den neutralen Weinsäure-ester durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung dargestellt, aber ihr Verfahren ist umständlicher und nicht ergiebiger als das unsrige.

Die Veresterung der Schleimsäure durch Behandlung von Alkohol unter Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure soll nach einer Angabe von Limpricht⁷⁾ nicht gelingen; unsere Versuche beweisen das Gegentheil. Allerdings wird die Operation durch die geringe Löslichkeit der Schleimsäure erschwert, denn selbst beim zwölfstündigen

¹⁾ Die von Böttinger (diese Berichte 14, 317) in grosser Menge angewandte Schwefelsäure giebt auch keine guten Resultate.

²⁾ Vergl. hierzu auch eine Vorschrift von Volhard (Beilstein's Handbuch, 3. Aufl., I, 655).

³⁾ Diese Berichte 12, 1653. ⁴⁾ Diese Berichte 28, 2774.

⁵⁾ Ann. Chem. et de Phys. 68, 263. ⁶⁾ Diese Berichte 13, 1175.

⁷⁾ Ann. d. Chem. 165, 254.

Kochen erreichte die Ausbeute an Aethylester noch nicht die Hälfte der Theorie. Deshalb ist hier das bekannte Verfahren von Malaguti¹⁾: »Lösen der Schleimsäure in warmer concentrirter Schwefelsäure und Eintragen in Alkohol« vorzuziehen. Dagegen lässt sich der Methyl ester bei 100° in geschlossenen Gefässen recht gut darstellen, und die Methode hat gegenüber der Malaguti'schen den Vortheil, dass das Product sofort rein ist und dass der im Ueberschuss angewandte Methylalkohol nicht verloren geht.

Durch die vorliegenden Beobachtungen kommen wir zu dem Schlusse, dass von den gewöhnlichen Veresterungsmethoden keine einzige für alle Fälle zu empfehlen ist. Man wird vielmehr gut thun, für jede einzelne Säure die günstigsten Bedingungen besonders zu ermitteln. Wo aber die Anwendung der verdünnten alkoholischen Mineralsäure gute Ausbeuten liefert, hat das Verfahren den Vortheil, dass der überschüssige Alkohol leicht zurückgewonnen werden kann und dass die Entfernung der Mineralsäure keine Schwierigkeiten bietet; insbesondere ist dasselbe dort zu empfehlen, wo concentrirte Mineralsäuren die Producte zerstören können.

692. J. Herzig und H. Meyer: Zur Kenntniss der Phtaleine.

(Eingegangen am 24. December.)

Die Arbeit von R. und H. Meyer im letzten Heft dieser Berichte veranlasst uns, zur Wahrung unseres Arbeitsgebietes folgende, zum Theil noch unvollständigen Versuche über die Natur der Phtaleine mitzuthellen.

Verschiedene Umstände schienen uns darauf hinzudeuten, dass die Vorstellung Friedländer's von der Constitution des Natriumsalzes des Phenolphtaleins nicht zutreffend sei. Versuche zur Alkylation des Phenolphtaleins in alkalischer Lösung haben uns nämlich gezeigt, dass man bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Natriumsalz des Phenolphtaleins 85 — 90 pCt. des Lactondimethyläthers erhält. Derselbe ist weiss und zeigt, wie seinerzeit genauer berichtet werden soll, alle für die Lactonäther charakteristischen Eigenschaften, wie sie Nietzki und Schroeter²⁾, sowie Fischer und Hepp³⁾ beim farblosen Diäthylfluorescein beschrieben haben.

Die ungezwungene Erklärung der Bildung dieses Aethers in so guter Ausbeute macht, wenn man die Formel des Natriumsalzes nach

¹⁾ Ann. Chem. et de Phys. [2] 63, 86.

²⁾ Diese Berichte 28, 44 ff.

³⁾ Diese Berichte 27, 2790.

Friedländer annimmt, grosse Schwierigkeiten. Es ist aber andererseits kein zwingender Grund dafür vorhanden, dem Aether eine andere Configuration zuzuerkennen, wie dem ihm zu Grunde liegenden Salze, zumal uns zur Erklärung der Färbung der gelösten Salze verschiedene Möglichkeiten zu Gebote stehen, von denen jede für sich zu diesem Zwecke vollkommen ausreicht.

Für's Erste wissen wir durch die ausgezeichneten Experimente von Nietzki und Schroeter, dass beim Fluoresceïn neben dem Lactonäther immer geringe Mengen chinoider Aether entstehen und dass wir demgemäss Gemische von chinoiden und lactonartigen Salzen in der Lösung annehmen dürfen, wobei eine minimale Menge eines chinoiden Salzes das eventuell ungefärbte Hauptproduct, das lactonartige Salz, verdecken kann. Weiterhin ist es ja nicht unmöglich, dass ein ungefärbtes Lactonsalz durch Ionisirung eine gefärbte Lösung geben kann. Wir können uns beispielsweise ganz gut denken, dass Fluoresceïn als solches nach Nietzki chinoid constituirt, dass das lactonartige Kalium- oder Natriumsalz ganz ungefärbt ist, und dass die Färbung der Lösung entweder von der Beimengung an chinoiden Salzen oder von der Ionisirung des lactonartigen Salzes oder endlich von beiden Umständen zugleich herrührt.

Die Thatsache, dass das Fluoresceïn mit Alkohol und Salzsäure sich nicht esterificiren lässt, scheint uns kein vollwerthiger Beweis gegen die chinoid Natur des Fluoresceïns im freien Zustande zu sein. Wie das Fluoresceïn in alkalischer Lösung hauptsächlich in der Lactonform existirt, ebenso kann es ja auch in der Verbindung mit Salzsäure lactonartig auftreten. Dass derartige Verbindungen leicht entstehen, beweist die von Nietzki und Schroeter beschriebene Verbindung des lactonartigen, weissen Diäthylfluoresceïns mit Salzsäure. Eine weitere Thatsache, die möglicherweise hierher gehören dürfte, ist die, dass der lactonartige Dimethyläther des Phenolphtaleïns sich in Schwefelsäure mit rother Farbe löst, genau so, wie Phenolphtaleïn selbst.

Schon Baeyer hat beobachtet, dass alkalische Lösungen von Phenolphtaleïn von einem Ueberschuss an Alkali entfärbt werden, und führt die Entfärbung auf die Bildung von Salzen der Säure $C_{20}H_{16}O_5$ zurück. Wenn nun auch die Bildung dieser Salze durch das Verhalten der lactonartigen Aether des Fluoresceïns und Phenolphtaleïns sowie des Phtalophenons selbst sehr wahrscheinlich wird, so möchten wir doch erwähnen, dass diese Erscheinung im Sinne der neuen Theorie auch einer anderen Erklärung Raum lässt. Sie könnte nämlich auch durch vollständigen Rückgang der Dissociation gegeben sein. Vorausgesetzt, dass die Ionisirung des Phenolphtaleïns durch Erwärmen gefördert wird, wäre damit zugleich die merkwürdige von Baeyer beobachtete Thatsache erklärt, dass die durch einen Ueber-

schuss an Alkali entfärbte Lösung durch Erwärmen wieder gefärbt wird und diese Färbung beim Erkalten wieder verschwindet. Weitere Versuche, die wir in dieser Richtung machen wollen, sollen über die Zulässigkeit dieser Erklärungsweise entscheiden¹⁾.

Was nun das Oxim des Phenolphthaleins betrifft, so ist es uns aufgefallen, dass das Acetylderivat desselben nach Friedländer in Alkali unlöslich sein soll, was mit der von demselben Autor aufgestellten Constitutionsformel nicht in Einklang gebracht werden kann. Unsere Erfahrungen bei der Alkylierung sowie unsere Bedenken beim Oxim haben wir Hrn. Prof. Friedländer mitgeteilt, der uns erklärt hat, dass er schon seit längerer Zeit seine Interpretation der Oximbildung für nicht ganz zutreffend hält und dies auch gelegentlich²⁾ schon angedeutet hat. Er hat uns das Studium des Oxims überlassen, wofür wir ihm hiermit unseren besten Dank abstaten. Unsere Versuche sind noch nicht so weit gediehen, dass wir definitive Resultate mittheilen könnten. Sicher nachgewiesen ist bis jetzt, dass das Acetylproduct des Oxims nicht einheitlich ist und ein Gemisch von zwei, möglicherweise sogar von drei Körpern darstellt. Im Gegensatz hierzu scheint das von Friedländer beschriebene Reductionsproduct ein chemisches Individuum zu sein, und wird das genaue Studium desselben hoffentlich einiges Licht auf die Constitution des Oxims werfen. Zu demselben Zweck sind auch einige andere Versuche in Angriff genommen worden.

Chinoide Aether des Phenolphthaleins konnten wir bis jetzt krystallisirt nicht erhalten. Sie sind amorph, schwer zu reinigen; lösen sich aber in Kalilauge mit rother Farbe, wie Phenolphthalein selbst.

Alle bisher dargestellten Acetylivate der Phthaleine waren ihrer Zusammensetzung nach lactonartig und dementsprechend auch farblos. Es war von Interesse zu erfahren, wie sich in Bezug auf Färbung das Derivat eines chinoïden Aethers verhalten wird, bei dem ohne Verseifung der Uebergang in die Lactonform nicht möglich ist. Zu diesem Behufe haben wir das Acetylderivat des chinoïden farbigen Monoäthylfluoresceins von Nietzki und Schroeter dargestellt und konnten uns überzeugen, dass dieser Aether nur eine Acetylgruppe aufnimmt und ein intensiv gelbbraun gefärbtes Acetylproduct liefert, welches aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 188—190° krystallisirt.

Eine weitere Beobachtung wollen wir erwähnen, die wir genauer verfolgen wollen, da dieselbe uns nicht unwichtig erscheint. Nietzki

¹⁾ Ohne alle einschlägigen Versuche citiren zu wollen, möchten wir nur erwähnen, dass beispielsweise beim Eosin eine derartige Erklärungsweise bereits ausführlich von Edgar Buckingham Zeitschr. physikal. Chem. XIV, 129 ff. gegeben wurde.

²⁾ Friedländer und Stange, diese Berichte 26, 2260.

und Schröter haben durch Verseifung des chinoiden Diäthyläthers einen Monoäthyläther erhalten, der gelb gefärbt ist und ein weisses Acetylderivat liefert, von welchem diese Autoren behaupten, dass hier offenbar eine lactonartige Verbindung vorliegt.

Wir haben diesen Versuch wiederholt, um durch eigene Beobachtung zu entscheiden, in welchem Stadium der Uebergang der chinoiden in die Lactonform vor sich geht. Dabei hat sich folgende merkwürdige Thatsache ergeben: Wenn man den chinoiden Diäther oder das Acetylproduct des chinoiden Hydroxyläthers von Nietzki und Schröter mit der theoretischen Menge alkoholischen Kalis verseift, dann mit Wasser und mit einem geringen Ueberschuss von Säure versetzt, so bekommt man eine gelbe Ausscheidung und eine fluorescirende Lösung.

~~Schüttelt man das Ganze mit Aether durch, so geht die ausgeschiedene Substanz in Aether, welcher absolut farblos bleibt, und ebenso verliert die wässrige Lösung fast jede Fluorescenz. Wird der Aether abgedunstet, so scheidet sich eine weisse, krystallinische Substanz ab, welche entschieden die Tendenz zeigt, sich gelb zu färben. Absolut weiss haben wir die Substanz nicht erhalten können, aber andererseits hatten wir entschieden den Eindruck, als ob man es hier eigentlich mit einer farblosen, aber sehr empfindlichen Substanz zu thun hätte. Die Abscheidungen waren an einigen Stellen ganz weiss, an anderen gelblich gefärbt. In der Capillare färbt sich die Substanz bei steigender Temperatur immer mehr, bis sie endlich bei der von Nietzki und Schröter angegebenen Temperatur — 250° — als orange-gelbe Verbindung schmilzt. Ebenso nimmt auch die Tinctio[n] der Krystalle beim Umkrystallisiren immer mehr zu.~~

Wenn es uns in der Folge gelingen sollte, unsere vorläufige Ansicht, dass hier eine Lactonform vorliegt, welche erst nach und nach beim Umkrystallisiren in die chinoid[e] Modification übergeht, durch einwandfreie Versuche zu beweisen, so wäre damit die merkwürdige Thatsache erklärt, dass Nietzki und Schröter beim Bromiren dieser Verbindung kein dem Eosin analoges Derivat erhalten konnten.

Die von uns mit Orcin- und Hydrochinonphalein bereits begonnene Untersuchung werden wir bis zum Abschluss der diesbezüglichen Arbeiten von Richard Meyer und Heinrich Meyer verschieben.

Alle anderen hier kurz und unvollständig skizzirten Versuche werden wir fortsetzen und werden darüber seinerzeit in den Monatsheften für Chemie ausführlich berichten.

688. **Sergius Reformatzky: Neue Darstellungsmethode der α -Dimethylglutarsäure aus der entsprechenden Oxysäure.**

[Aus der organ. Abtheilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Kiew.]

(Eingegangen am 27. December.)

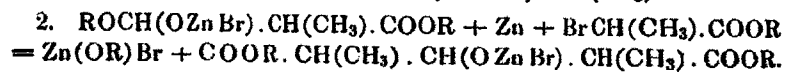
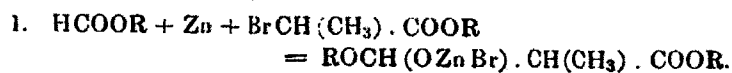
Die α -Dimethylglutarsäure ist auf sechs verschiedene Weisen dargestellt worden, und es erscheint auffallend, dass es nur Hrn. Prof. Zelinsky gelungen ist, sie in zwei isomeren Formen auszuscheiden: eine vom Schmp. 102–104° und die andere vom Schmp. 127–128°; während alle anderen Chemiker nur die niedrigschmelzende Säure zu isoliren vermochten.

Hr. Prof. Auwers macht in seiner sehr interessanten Untersuchung¹⁾ über die substituirten Bernstein- und Glutarsäuren auf diesen Umstand aufmerksam und versucht ihn dadurch zu erklären, dass nur in der Zelinsky'schen Methode das Ausgangsmaterial (α -Cyanpropionsäureester) ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, und eine solche Bedingung ist am günstigsten zur Bildung der maleinoïden Säure (127–128°) in überwiegender Menge.

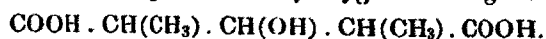
Wenn diese Voraussetzung richtig ist, so müssen wir, wenn wir α -Brompropionsäureester als Ausgangsmaterial nehmen, die Möglichkeit der unmittelbaren Ausscheidung der maleinoïden Säure erwarten, da in der Formel dieses Esters gleichfalls ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten ist. Meine Versuche aber bewiesen das Umgekehrte: ich habe als Hauptproduct die niedrig schmelzende Dimethylglutarsäure und als Nebenproduct nur eine geringe Quantität der fumaroiden Säure, aber keine maleinoïde Säure erhalten.

Darstellung der α -Dimethyl- β -oxyglutarsäure.

Bei meinen Untersuchungen über die Einwirkung des Gemenges von Zink und Estern der halogensubstituirtten Säuren auf die Carbonylverbindungen wandte ich mich in der letzten Zeit zu dem Ameisensäureester, indem ich auf ihn mit einem Gemenge von Zink und α -Brompropionsäureester einwirkte, in der Erwartung, dass die Reaction nach folgenden Gleichungen verlaufen werde:



Diese letztere Verbindung muss nach der Zersetzung mit Wasser und nach der Verseifung die Dimethyloxyglutarsäure geben:



¹⁾ Ann. d. Chem. 285, 212–339.

Meine Erwartungen haben dies in der That bestätigt.

Ein Gemisch von 100 g Brompropionsäureester (2 Mol.) und 25 g (statt 20 g = 1 Mol.) Ameisensäureester wurden allmählich auf trocknes Zink in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben, welcher mit kaltem Wasser gekühlt wurde, gegossen. Nach drei Tagen, nachdem das Gemisch eine syrupartige Consistenz angenommen hatte, wurde es mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) zersetzt. Die aufschwimmende Oelschicht wurde abgetrennt und, um das Ziukbromid zu entfernen, mit Wasser gewaschen, unter Calciumchlorid getrocknet und fractionirt; es wurden 26.5 g einer dicken fast farblosen Flüssigkeit mit dem Sdp. 264–275° erhalten. Ausbeute ist 41.4 pCt. Dieses Product siedet hauptsächlich bei 270–271°. Seine Analyse gab folgende Resultate:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{20}O_5$.

Procente: C 56.89, H 8.62.

Gef. » » 56.77, » 8.96.

In den Nebenproducten wurde Propionsäureester mit dem Siedepunkt 98–100° gefunden.

Beim Kochen von 26.5 g des Esters mit Barytwasser fand schon nach einer halben Stunde eine gänzliche Auflösung statt, aber die Erwärmung dauerte noch ca. 3 Stunden. Nachdem das Barymsalz mit Schwefelsäure zersetzt und das Baryumsulfat abfiltrirt worden war, wurde die Säure (17 g) sehr schwer mit Aether extrahirt. Die auf solche Weise erhaltene syrupartige Säure krystallisirt in kleinen Nadeln ziemlich schnell aber nicht vollständig. Die Nadeln wurden mittels Aethers abgetrennt, welcher den Syrup etwas leichter auflöst als die Krystalle. Aber zum Umkrystallisiren der letzteren wurde noch kein passendes Lösungsmittel gefunden. Die Säure ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroïn, Petroleumäther und Chloroform, aus den Lösungen in Wasser, Aether, Essigsäure, Aceton, wie auch aus den Gemischen der letzteren mit Benzol, Ligroïn u. s. w. scheidet sie sich in syrupartiger Form aus. Ausgeschieden krystallisirt sie ziemlich schnell aus Aceton und giebt eine Schmelztemperatur von 135–136°, aber nach dem Schmelzen wird sie erst bei 141° durchsichtig. Diese Eigenschaft spricht dafür, dass die erhaltene Säure noch kein Individuum ist und erinnert an die Erscheinung, welche bei der Dimethylglutarsäure beobachtet wurde. Dass aber die Zusammensetzung der erhaltenen Säure durch die Formel $C_7H_{12}O_5$ ausgedrückt werden muss, zeigt die Analyse des Calciumsalzes, bei welchem für Ca 18.38 pCt. gefunden wurden statt 18.69 pCt., wie für $C_7H_{10}O_5Ca$ berechnet ist.

Bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Säure wurden für die Constante K bei 25° folgende Werthe gefunden.

ν	μ_{ν}	100 m	K
74.64	29.94	8.553	0.0107
149.28	41.68	11.90	0.0107
298.56	57.54	16.44	0.0109
597.12	78.48	22.42	0.0109
1194.24	104.90	29.97	0.0107

$$K = 0.0108. \quad \mu_{\infty} = 350.$$

Die eingehendere Untersuchung dieser Säure ist noch nicht zu Ende geführt worden; es wurde nur ein schön krystallisirendes Anhydrid erhalten vom Schmp. 108—109°. Das ist ein Acetylderivat $C_9H_{12}O_6$.

Analyse: Ber. Procente: C 54.00, H 6.00.
Gef. » » 53.80, » 6.19.

Darstellung der Dimethylglutarsäure.

Die Oxysäure wurde in einer zugeschmolzenen Röhre bei 130 bis 135° mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) während 5 $\frac{1}{2}$ Std. erwärmt. Nach Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Aus dem Gemisch, welches vorläufig mit Wasser verdünnt und durch Kochen mit Phosphor entfärbt war, wurde eine harte Säure extrahirt, welche zur Reinigung mit Benzol gewaschen wurde, und nach mehrfachem Krystallisiren schied sie sich aus Wasser in Form von durchsichtigen prismatischen Krystallen vom Schmp. 138—139° ab. Bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurde der Werth $K = 0.0058$ (nach Auwers ist für fum. Säure $K = 0.00593$) gefunden. Die Mutterlaugen schieden harte undurchsichtige Warzen vom Schmelzp. 101—107° aus; die nach dem Schmelzen übrig gebliebene Trübung verschwand erst bei 113°. Diese Säure war der Quantität nach das Hauptproduct. Aus ihr wurde auf gewöhnliche Weise das Anhydrid vom Schmp. 93.5—95° erhalten, welches mit Paratoluidin die charakteristische Tolilsäure (Schmp. 178—178.5°) gab; beim Erwärmen mit Wasser gab es die mal. Dimethylglutarsäure vom Schmp. 126 bis 128°. Die Constante $K = 0.0052$ (Mittelwerth aus früheren Angaben = 0.0054). Die Mutterlaugen, welche bei der Krystallisation des Anhydrids erhalten wurden, schieden aus der Wasserlösung eine Säure vom Schmp. 144.5—145° ab. Da diese Temperatur um 4° höher ist als die Schmelztemperatur der fum. Säure von Auwers, so erschien es mir möglich, dass meine Beobachtung einen zufälligen Charakter trüge; aber eine Reihe von neuen Umkrystallisationen gab die const. Schmelztemperatur 145—145.5°.

In einem anderen Versuche wurde die Dimethylglutarsäure durch Kochen des Esters der Oxydimethylglutarsäure mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) erhalten. Es wurde auch eine krystallinische Säure gewonnen, aus welcher bei vielfachen Krystallisationen aus Wasser glänzende Nudeln vom Schmp. 143.5—145° auszuscheiden gelungen ist.

Worauf der Unterschied der Schmelztemperaturen meiner Säure und der Säure von Auwers beruht, werden die weiteren Untersuchungen zeigen.

Jedenfalls bleibt es ausser Zweifel, dass nach der von mir beschriebenen Methode auf directem Wege keine maleinoide Dimethylglutarsäure erhalten wird, während sie gemäss den Speculationen von Prof. K. Auwers erhalten werden sollte.

Nach alledem muss die überwiegende Bildung der mal. Säure nach der Methode von Prof. Zelinsky wahrscheinlich der Anziehungskraft, welche zwei Cyangruppen auf einander ausüben, zugeschrieben werden.

Kiew, 10. December 1895.

634. E. E. Slosson: Ueber die Einwirkung von unterbromiger und unterchloriger Säure auf Säureanilide.

[Vorläufige Mittheilung a. d. Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 27. December.)

Die Acylbromamide, RCONHBr , erfahren bekanntlich unter dem Einfluss von wässrigen Alkalilösungen¹⁾ oder von alkoholischem Natriummethylat²⁾ eine Umlagerung unter Bildung zuerst von Isocyanaten¹⁾, RN:CO , oder von Bromformamiden, BrCONHR , welche dann weiter auf etwa vorhandene Substanzen einwirken. Zum besseren Verständniss der Bedingungen, welche diese Umlagerung möglich machen, erschien es wünschenswerth, das Verhalten der für analog mit obigen Amidem gehaltenen Acylhalogenalkylamide, RCON(Hal)R , gegenüber alkalischen Lösungen und anderen umlagernden Reagentien genauer zu verfolgen, um zu bestimmen, ob unter keiner der eingehaltenen Bedingungen und auch nicht wenigstens in geringer Menge der entsprechende Austausch von R gegen Halogen bewirkt werden könne. Zur Untersuchung dieser Frage, welche ich auf Veranlassung und unter der Leitung des Hrn. Dr. Stieglitz aufgenommen habe, brachte ich zuerst Derivate der Säureanilide in Anwendung. Hier möchte ich über die Darstellung dieser Körper und vorläufig über ihr Verhalten berichten.

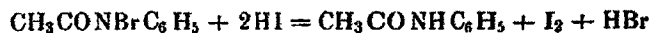
¹⁾ Hofmann, diese Berichte 15, 408; Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte 20, Ref. 470.

²⁾ Longfeld und Stieglitz, Amer. Chem. Journ. 15, 215, 504.

Acylbromaminobenzole¹⁾, $\text{RCONBrC}_6\text{H}_5$, scheinen noch nie erhalten worden zu sein. Bei Reactionen, welche zu den entsprechenden Chlorverbindungen führen²⁾, sowie bei solchen, welche die einfachen Acylbromamide liefern³⁾, sind immer im Benzolkern substituirte Bromanilide, z. B. $\text{RCONHC}_6\text{H}_4\text{Br}$, erhalten worden. Es ist mir gelungen, die betreffenden Bromverbindungen auf einfachem Wege darzustellen. Sie gehen in der That mit der grössten Leichtigkeit in die isomeren Acylparabromanilide über.

Acetylbromaminobenzol, $\text{CH}_3\text{CONBrC}_6\text{H}_5$.

Fügt man bei 0° eine alkalische Hypobromitlösung (aus 14—18 g Kali, 140—180 g Wasser und 16 g Brom) zu einer gesättigten wässrigen Lösung von Acetanilid, so bleibt die Flüssigkeit auch längere Zeit klar, es findet keine Reaction statt. Säuert man, wie bei der Darstellung von Acetylchloraminobenzols, mit verdünnter Essigsäure an, so wird reines Acetparabromanilid (Schmp. 165°) in quantitativer Ausbeute niedergeschlagen. Wird statt Essigsäure ein langsamer, gut vertheilter Strom Kohlensäure in die kalte Mischung geleitet, so findet alsbald eine Ausscheidung von glänzenden Blättchen statt. Der Strom wird sofort abgestellt, die Krystalle schnell abfiltrirt, mit geringen Mengen kaltem Wasser gewaschen und auf Thonplatten getrocknet. Durch die Ausscheidung von Jod aus Jodkaliumlösung und durch die Entwicklung von Stickstoff aus Ammoniak wurde die Gegenwart des gesuchten Acetylbromaminobenzols in den Blättchen erkannt. Quantitative Bestimmungen des nach der Gleichung



ausgeschiedenen Jods zeigten, dass immer nur 60—70 pCt. der Substanz Acetylbromaminobenzol war; das Uebrige wurde als Acetparabromanilid (Schmp. 165°) in der von angesäuerten Jodkaliumlösung unverändert gelassenen Substanz erkannt.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3\text{CONBrC}_6\text{H}_5$.

Procente: Br 37.31.
Gef. » (actives) 22.43, 21.13, 26.66.

Die Anwendung von Borsäure und eines grossen Ueberchusses an Hypobromitlösung führte zu einer viel reineren Verbindung in sehr guter Ausbeute. Eine gesättigte Lösung von Borsäure in Wasser wird der Mischung von Acetanilid und alkalischer Hypobromitlösung hinzugefügt, bis beim anhaltenden Schütteln gerade ein Niederschlag ent-

¹⁾ Die Nomenclatur entspricht der von Beilstein in seinem Handbuch angewandten, z. B. S. 362, Bd. II. Vergl. dagegen Seliwanow, diese Berichte 25, 3618.

²⁾ Jacoby, Journ. prakt. Chem. [2] 37, 50.

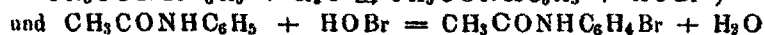
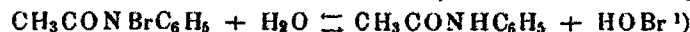
³⁾ Seliwanow, diese Berichte 26, 423.

steht; dieser wurde wie oben angegeben weiter behandelt. Die Substanz besteht fast zu 90 pCt. aus Acetylbromaminobenzol:

Analyse: Gef. Procento (actives): Br 30.50, 32.09.

Beim Titiren des Jods mit Thiosulfat blieb eine geringe Menge Acetparabromanilid zurück; das nach obiger Gleichung gebildete Acetanilid wurde aus der entstandenen Lösung mit Aether ausgezogen und am Schmelzpunkt (112°) erkannt.

Acetylbromaminobenzol bildet sehr schwach gelbliche Blättchen, welche beim langsamen Ausscheiden mit Borsäure aus viereckigen Sternchen bestehen. Es schmilzt bei 75—80°, erstarrt fast sofort wieder und schmilzt dann wieder bei 165°; es ist also beim Erhitzen in Acetparabromanilid übergegangen. Beim Kochen mit Wasser findet dieselbe Umwandlung augenblicklich statt. Der feste Körper erleidet diese Umsetzung ziemlich rasch bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart der geringsten Menge Feuchtigkeit (schon in wenigen Stunden ist die Umsetzung zu Ende). Entsprechend den Gleichungen:



genügt eine Spur Wasser, das labile Acetylbromaminobenzol in das stabile Acetparabromanilid zu verwandeln. In Folge dieser Veränderlichkeit ist das auf nassem Weg dargestellte Acetylbromaminobenzol stets schon von etwas Acetparabromanilid begleitet. Unter Anwendung eines wasserfreien, viel umständlicheren Verfahrens hoffe ich, die Verbindung in absolut reinem Zustand zu erhalten. In der Zurückverwandlung in Acetanilid durch Jodwasserstoffsäure oder Ammoniak und in dem Uebergang in Acetparabromanilid beim Erhitzen verhält es sich analog wie Acetylchloraminobenzol und es ist daher kein Zweifel möglich über die Natur der Verbindung. In Bezug auf Beständigkeit steht es zwischen den bekannten Chlor- und Jodverbindungen dieser Art: Acetylchloraminobenzol ist beständig sogar gegen kochendes Wasser²⁾, während bei der Darstellung von Formyljodaminobenzol Wasser sorgfältig ausgeschlossen sein muss³⁾. Acetylbromaminobenzol lässt sich in Gegenwart von Wasser erhalten, geht aber langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser in Acetparabromanilid über. Auch beim Erhitzen sind die Chlorderivate beständiger: Acetylchloraminobenzol schmilzt bei 91°, giebt aber erst bei 172° *p*-Acetylchloranilid²⁾; auch Formylchloraminobenzol (s. unten) kann ohne Zersetzung weit über 100° erhitzt werden. Die entsprechenden Bromderivate werden schon bei 60—80° in die Acyl-*p*-bromanilide umgewandelt.

¹⁾ Seliwanow, loc. cit.

²⁾ Bønder, diese Berichte 19, 2272.

³⁾ Comstock und Kleeborg, Americ. Chem. Journ. 12, 500.

Formylbromaminobenzol, $\text{HCONBrC}_6\text{H}_5$,

wird aus Formanilid, Kaliumhypobromid und Borsäure erhalten, gemengt mit etwa 20 pCt. *p*-Bromformanilid.

Analyse: Ber. für $\text{HCONBrC}_6\text{H}_5$.

Procente: Br 39.94.

Gef. » (activ.) » 31.35.

Die Verbindung bildet sehr blass gefärbte Krystalle, schmilzt bei $55-57^\circ$, erstarrt und schmilzt wieder bei 119° , unter Umwandlung in Form-*p*-bromanilid (Schmp. 119°). Sie ist löslich in Aether, Chloroform und Alkohol, wenig löslich in Ligroin. In Berührung mit Wasser findet schnell Zersetzung statt.

Ausser der Bildung der genannten Bromverbindungen wurde auch die Darstellung der beständigeren Acylchloraminobenzole für den eingangs erwähnten Zweck untersucht.

Acetylchloraminobenzol, $\text{CH}_3\text{CONClC}_6\text{H}_5$,

ist bereits von Bender¹⁾ erhalten worden durch Versetzen einer wässrigen Lösung von Acetanilid mit Chlorkalklösung und Ansäuern mit Essigsäure. Bei der Darstellung dieses und analoger Körper in grösseren Mengen erhielt ich die besten Resultate durch Umgehen des Säurezusatzes unter Anwendung einer wässrigen Lösung der unterchlorigen Säure. In eine eiskalt gehaltene 10-procentige Lösung von Natriumcarbonat wurde Chlor bis zur Sättigung geleitet und der Ueberschuss an gelöstem Chlor durch einen Luftstrom entfernt. Beim Versetzen einer gesättigten wässrigen Lösung von Acetanilid mit einem Ueberschuss dieser Hypochloridlösung wurde eine quantitative Ausbeute rein weissen Acetylchloraminobenzols vom Schmp. 91° erhalten.

Eine Chlorbestimmung wurde mittels angesäuertes Jodkaliumlösung ausgeführt.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3\text{CONClC}_6\text{H}_5$.

Procente: Cl 20.91.

Gef. » » 20.83.

Durch Alkalien unter verschiedenen Bedingungen findet kein Austausch von Methyl gegen Chlor statt, sondern es tritt Verseifung zu Acetanilid und Alkalihypochlorit fast quantitativ ein.

Formylchloraminobenzol, $\text{HCONClC}_6\text{H}_5$,

auf eben demselben Wege dargestellt, bildet weisse Krystallblättchen, welche bei $43-44^\circ$ schmelzen. Es zeigt eine für diese Körperklasse bemerkenswerthe Beständigkeit beim Erhitzen; man kann es über 100° erhitzen, ohne dass Zersetzung oder Umwandlung in Form-

¹⁾ Bender, loc. cit.

p-chloranilid stattfindet; beim Abkühlen wird es durch ein Kryställchen zum Krystallisiren gebracht und schmilzt von Neuem bei 43 bis 44°. Bei höheren Temperaturen wird der Körper zersetzt.

Analyse: Ber. für $\text{HCONClC}_6\text{H}_5$.

Procente: Cl 22.76.

Gef. » » 22.39, 22.40.

Man kann Formylchloraminobenzol aus Aether oder verdünnter Essigsäure umkrystallisiren; Ammoniak, Jodwasserstoffsäure oder heisser absoluter Alkohol reduciren es zu Formanilid; Salzsäure verwandelt es in der Wärme in das noch unbekannt

Formparachloranilid, $\text{HCONHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$.

Zum Vergleich wurde dasselbe auch aus Ameisensäure und *p*-Chloranilin dargestellt. Auf beiden Wegen wird diese Verbindung in der Form von weissen Krystallen erhalten mit dem Schmelzpunkt 101°. Eine Mischung beider Substanzen zeigte denselben Schmelzpunkt, sie sind also identisch.

Benzoylchloraminobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CONClC}_6\text{H}_5$.

Die Unlöslichkeit von Benzanilid in Wasser bereitete der Darstellung des Chlorderivates einige Schwierigkeiten. Die Behandlung einer Essiglösung von Benzanilid mit einer wässrigen Lösung von Chlorkalk gab unbefriedigende Resultate. Der Körper wird erhalten, wenn man eine gesättigte Lösung von Benzanilid in Alkohol tropfenweise zu einem grossen Ueberschuss einer auf dem oben beschriebenen Wege aus Natriumcarbonat und Chlor bereiteten Lösung von unterchloriger Säure hinzufügt. Es fällt sofort Benzoylchloraminobenzol aus, mit einer nur geringen Menge Benzanilid. Es ist löslich in Alkohol, Aether und Ligroin und wird aus der letzten Lösung in Nadeln vom Schmp. 78—80° erhalten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CONClC}_6\text{H}_5$.

Procente: Cl 15.29.

Gef. » (act.) » 14.27.

Anmerkung. Bei allen bisher untersuchten Verbindungen von der Form $\text{RCONHHal}'$ ($\text{Hal}' = \text{Br}$ oder Cl) findet ein der sogen. »Beckmann'schen Umlagerung« analoger¹⁾ Austausch von R gegen Hal' äusserst leicht statt durch die Einwirkung von wässriger²⁾ oder alkoholischer³⁾ Alkalilösung. In einem von einem meiner Schüler, Hrn. Mc Coy, an Salicylamid beobachteten Falle geht diese Um-

¹⁾ Hoogewerff und Van Dorp, Rec. trav. chim. 8, 173; 9, 33 etc.

²⁾ Hofmann, diese Berichte 15, 410 u. s. w.; Hoogewerff und van Dorp, loc. cit.

³⁾ Lengfeld und Stieglitz, Americ. Chem. Journ. 15, 215, 504.

lagerung augenblicklich schon bei 0° oder -10° vor sich. Dagegen ist bis jetzt weder von Hrn. Slosson, noch von anderen Chemikern¹⁾, welche mit derartigen Verbindungen gearbeitet haben, bei den für analog mit obigen Körpern gehaltenen Verbindungen, RCON(Hal)R', dieser Austausch von R gegen Halogen jemals beobachtet worden. Dieser Unterschied im Verhalten scheinbar so nahe stehender Körper, wie RCON(Hal)H und RCON(Hal)R', ist so auffallend, dass es geboten erscheint, nach dem Grunde dafür zu suchen: entweder sind die Verbindungen wirklich nicht analoger Art oder die »Beckmann'sche Umlagerung« ist von gewissen Bedingungen abhängig, welche in diesen zwei Körperklassen zum Vorschein kommen. Während wohl die meisten Chemiker²⁾ die Säurehalogenalkylamide als RCON(Hal)R auffassen, ist von Comstock³⁾ neuerdings auch die isomere Form RC(NR)(OHal) in Betracht gezogen worden, bei welcher die Umlagerung ausgeschlossen wäre. Gegen diese Auffassung ist aber zu bemerken, dass gerade bei den Reactionen, auf welche Comstock seine Ansicht gründet, nämlich bei der Einwirkung von Alkyljodiden⁴⁾ bzw. von Halogenen⁵⁾ auf die Alkali- und Silbersalze Bernsteinsäureimid sich den Säureaniliden in jeder Beziehung gleich verhält und ein Chlor- und Bromimid bildet, welche jedenfalls die Constitution (CH₂CO)₂(NHal) besitzen: sie erfahren nämlich durch wässriges Alkali⁶⁾ und durch Natriummethylat⁷⁾ nach Verseifung zu den entsprechenden Succinaminsäurederivaten die Beckmann'sche Umlagerung in vollkommen glatter Weise. Phtalimid⁶⁾ verhält sich ebenso. Erweisen sich aber die Säurehalogenalkylamide und die Säurehalogenamide wirklich als analoge Verbindungen — und dies ist recht wahrscheinlich — dann muss die »Beckmann'sche Umlagerung« von gewissen, hier zum Vorschein kommenden Bedingungen abhängen, auf deren Betrachtung hier nicht eingegangen werden soll, da die experimentellen Untersuchungen darüber erst begonnen sind.

J. Stieglitz.

¹⁾ Bender, diese Berichte 19, 2272; Tscherniak und Norton, Bull. soc. chim. 30, 106; Einhorn und Lauch, Ann. d. Chem. 243, 343.

²⁾ Bender, loc. cit.; Tscherniak und Norton, loc. cit.; Soliwanow, diese Berichte 26, 989; Meyer und Jacobsen's Lehrbuch II, 133, u. s. w.

³⁾ Comstock, Americ. Chem. Journ. 12, 500.

⁴⁾ Comstock und Wheeler, Americ. Chem. Journ. 13, 521.

⁵⁾ Bunge, Ann. d. Chem., Suppl. 7, 119; Lengfeld und Stieglitz loc. cit.

⁶⁾ Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte 24, Ref. 966.

⁷⁾ Lengfeld und Stieglitz, loc. cit.

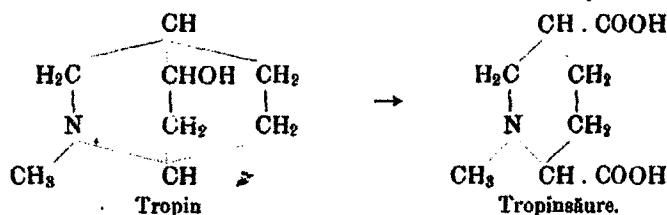
685. Richard Willstätter: Ueber die Aufspaltung der Tropinsäure.

(Zweite Mittheilung über »Tropinsäure«.)

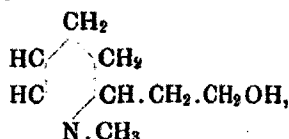
[Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. December.)

Ueber die Constitution der Tropinsäure, $(C_8H_{13}NO_4)$, des Hauptproducte der Oxydation von Tropin (nach G. Merling)¹⁾ sowie von Egonin (nach C. Liebermann)²⁾ mittels Chromsäure sind zwei völlig verschiedene Ansichten aufgestellt worden. Die Entdecker der Tropinsäure halten dieselbe für eine Dicarbonsäure des *n*-Methylpiperidins; aus seinen umfassenden Untersuchungen³⁾ über das Tropin, welche bekanntlich zu neuen Anschauungen über die Constitution der basischen Spaltungsproducte des Atropins und Cocains geführt haben, leitete Merling folgende Constitutionsformel für die Tropinsäure ab:



Hingegen betrachtet Ladenburg⁴⁾, gestützt auf seine alte Constitutionsformel für Tropin:



dessen Oxydationsproduct als eine ungesättigte, zweibasische Säure mit offener Kette. Ladenburg hält die Oxydation des Tropins für analog der Oxydation des Piperidins zu Amidovaleriansäure nach Schotten und weist darauf hin, dass der Zusammenhang der Tropinsäure mit Piperidin sich experimentell nicht habe bestätigen lassen.

Demnach erscheint die Untersuchung der Tropinsäure als geeignet, um eine endgültige Entscheidung zwischen Merling's und Ladenburg's Ansicht über die Constitution des Tropins und der diesem verwandten Alkaloidsaltungsproducte herbeizuführen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 216, 329 (S. 348).

²⁾ Diese Berichte 23, 2518 und 24, 606.

³⁾ Diese Berichte 24, 3108.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 1633.

Nachdem ich vor Kurzem eine neue Bildungsweise¹⁾ der Tropinsäure — nämlich durch Oxydation von Dihydroxytropidin — gefunden, welche zu Gunsten der Merling'schen Formel spricht, habe ich über die Zugehörigkeit der Tropinsäure zur Piperidinreihe Aufklärung zu gewinnen versucht durch die Untersuchung ihrer erschöpfenden Methylierung, nach dem Vorbild des zuerst von A. W. Hofmann²⁾ zum Abbau des Piperidins angewandten Verfahrens. Da es nicht gelingt, an die freie Säure Halogenalkyle anzulagern, habe ich als Ausgangsmaterial ihren Dimethylester angewandt, welchen bereits Liebermann in Händen gehabt hat. Dieser Ester zeigt auffallend geringe basische Eigenschaften; obwohl er sich in Mineralsäuren leicht löst, reagiert er auf Pflanzenfarben nicht alkalisch und es verläuft auch die Einwirkung von Jodmethyl auf denselben recht träge. Dabei entsteht ein prächtig krystallisirendes Jodmethylat, $C_8H_{11}NO_2(CH_3)_2CH_2I$, dessen Analyse ebenso wie der Verlauf seiner Bildung beweist, dass einfach Anlagerung von einem Molekül Jodmethyl stattgefunden hat, nicht aber, wie Ladenburg's Auffassung von der Constitution der Tropinsäure fordern würde, Methylierung am Stickstoff und Jodmethyladdition. Während nämlich nach Merling und Liebermann³⁾ der Stickstoff in der Tropinsäure tertiär gebunden ist, hätte man gemäss Ladenburg's Formulierung ein secundäres Stickstoffatom anzunehmen.

Für das Tropinsäuredimethylesterjodmethylat, ebenso wie für ein zweites, im Folgenden zu erwähnendes Jodmethylat, sind zwei goldchlorwasserstoffsäure Salze charakteristisch; eines, das Golddoppelsalz des Tropinsäuredimethylesterchlormethylats, erhält man durch Behandeln des Jodmethylats mit Chlorsilber und darauf mit Goldchlorid; das zweite, das Golddoppelsalz des Tropinsäuremonomethylesterchlormethylats bei der Einwirkung von Silberoxyd, sodann von Goldchlorid. In diesen Fällen entstehen bei der Einwirkung von Silberoxyd keine Ammoniumhydroxyde, sondern neutral reagirende Lösungen von Betainen, indem das Silberoxyd nicht allein Jodwasserstoff abspaltend, sondern zugleich auf eine Estergruppe verseifend, also Halogenalkyl abspaltend wirkt.

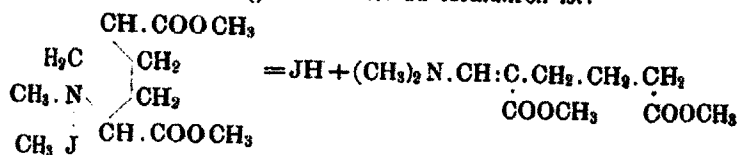
Ueber das Verhalten der Jodalkylate von Piperidincarbonsäureestern liegen noch keine Untersuchungen vor; die entsprechenden Verbindungen des Ecgonins und Anhydroecgonins, welche je ebenfalls den reducirten Pyridinring enthalten, werden durch wässrige Alkalien schon bei gelinder Wärme glatt in Dimethylamin und stickstofffreie

¹⁾ Diese Berichte 28, 2277.

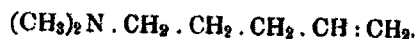
²⁾ Diese Berichte 14, 494 und 659.

³⁾ Dass in der Tropinsäure eine Methylgruppe an den Stickstoff gebunden ist, hat kürzlich C. Liebermann (diese Berichte 28, 584) mit Hilfe der Methode von Herzig und Meyer bestätigt.

Säuren gespalten¹⁾. Nicht so das Tropinsäureesterjodmethylat; dieses zeigt vielmehr volle Analogie zum Dimethylpiperylammoniumjodid; es erleidet die sogen. Hofmann'sche Spaltung innerhalb des Moleküls, indem es bei der Einwirkung von ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien in wässriger Lösung zerlegt wird in Jodwasserstoff und Methyltropinsäuredimethylester, d. i. eine Verbindung, die sich durch das Plus einer Methylengruppe vom Tropinsäureester unterscheidet und deren Entstehung in folgender Weise zu formuliren ist:



Der Methyltropinsäuredimethylester, welcher sich durch seine Unbeständigkeit gegen Kaliumpermanganat in verdünnter schwefelsaurer Lösung im Gegensatz zum Tropinsäureester als eine ungesättigte Verbindung erweist²⁾, entspricht dem von A. W. Hofmann entdeckten Dimethylpiperidin, für das werthvolle Untersuchungen besonders von Ladenburg³⁾, Roser⁴⁾ und von Merling⁵⁾ folgende, wohl zuerst von W. Koenigs⁶⁾ vorgeschlagene Constitutionsformel begründet haben:



Obwohl ich nun den Methyltropinsäuredimethylester als einen Dicarbonsäureester des Dimethylpiperidins betrachte, halte ich doch bei demselben (siehe obenstehende Gleichung) eine andere Lage der Doppelbindung für wahrscheinlich als die für das Dimethylpiperidin angenommene. Ich habe nämlich durch die Beobachtung einer merkwürdigen Spaltung, welche das Tropinsäureesterjodmethylat oder der Methyltropinsäureester unter der Einwirkung ätzender Alkalien bei höherer Temperatur erleidet, für die Beurtheilung der Constitution dieses Esters sowie der Tropinsäure selbst Anhaltspunkte gewonnen. Bei dieser Spaltung, in der Kalischmelze, entsteht neben Dimethylamin und Ameisensäure in guter Ausbeute eine gesättigte, zweibasische Säure von der Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$, die sich als vollkommen identisch erwies mit normaler Adipinsäure.

¹⁾ A. Einhorn und Y. Tahara, diese Berichte 26, 324; A. Einhorn und A. Friedländer, diese Berichte 26, 1490.

²⁾ Ueber die Anwendung der von Baeyer'schen Reaction zur Unterscheidung gesättigter und ungesättigter Verbindungen bei stickstoffhaltigen Körpern vergl. R. Willstätter, diese Berichte 28, 2280.

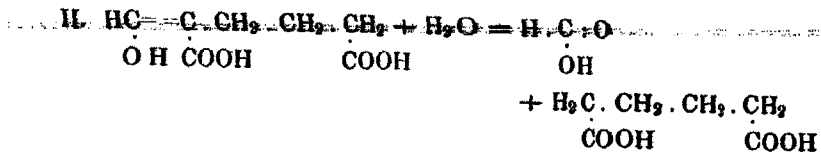
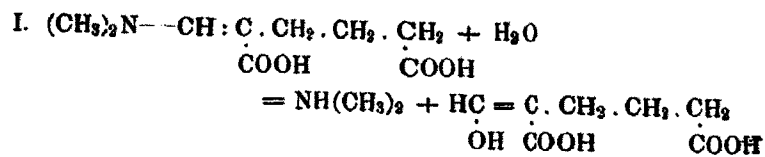
³⁾ Diese Berichte 16, 2057 und Ann. d. Chem. 247, 56.

⁴⁾ Diese Berichte 19, 1601.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 264, 310.

⁶⁾ Vergl. Buchka und Calm, Chemie des Pyridins (1889—91), S. 189.

Diese Reaction des Tropinsäureesterjodmethylats scheint schwer verständlich zu sein, wenn man das Formelbild der Tropinsäure vor Augen hat; sie lässt sich aber in einfacher und überzeugender Weise erklären, sobald man bedenkt, dass bei der Einwirkung von Alkalien auf das Jodmethylat zuerst Methyltropinsäure (bezw. ihr Ester) gebildet wird und wenn man für diese die oben aufgestellte Constitutionsformel berücksichtigt. Ich nehme an, dass der Spaltungsprocess in folgenden zwei Phasen verläuft:



In der ersten Phase wird Methyltropinsäure durch Addition von einem Molekül Wasser zerlegt in Dimethylamin und eine Oxymethylenverbindung (= Formyladipinsäure); in der zweiten Phase zerfällt diese Oxymethylenverbindung, ebenfalls unter Aufnahme eines Moleküls Wasser, in Adipinsäure und Ameisensäure. Letztere Reaction erscheint plausibel besonders auf Grund der Claisen'schen Untersuchungen über Oxymethylenverbindungen; sie ist analog der Spaltung von Oxymethylenecampher in Campher und Ameisensäure nach Bishop, Claisen und Sinclair¹⁾, von Oxymethylenmenthon in Menthon und Ameisensäure beim Kochen mit Alkalien (nach denselben Autoren²⁾), ferner von Formylbernsteinsäureester in Bernsteinsäure und Ameisensäure nach W. Wislicenus³⁾.

Ich bin mir zwar wohl bewusst, dass das Resultat einer Kalischmelze nur mit Vorsicht bei Beurtheilung einer Constitutionsfrage herangezogen werden darf; aber es scheint mir jede Möglichkeit einer einleuchtenden Erklärung für diese annähernd glatte Adipinsäurebildung ausgeschlossen zu sein, wenn man eine andere Stellung der Carboxyle in der Tropinsäure⁴⁾ als die Parastellung ($\alpha\beta_1$) oder die 1.4-Stellung in dem Aufspaltungsproduct annimmt oder einen an-

¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 321 und 345.

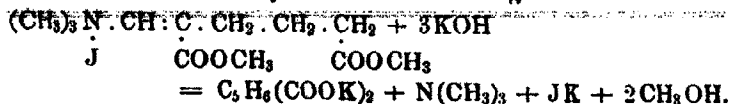
²⁾ Ann. d. Chem. 281, 395.

³⁾ Diese Berichte 27, 3188.

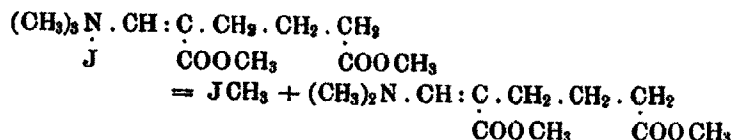
⁴⁾ Hält man diese Stellung der Carboxyle in der Tropinsäure für erwiesen, so werden Zweifel an der Merling'schen Brückenformel des Tropins ebenso wie an der analogen Einhorn'schen Begoninformel schwerlich noch aufrecht zu erhalten sein.

deren Ort der Doppelbindung im Methyltropinsäureester als zwischen dem ersten und zweiten Kohlenstoffatom, vom Stickstoff aus gerechnet.

Ebenso wie das Dimethylpiperidin addirt der Methyltropinsäureester ein Molekül Jodmethyl und zwar verläuft in diesem Falle die Einwirkung viel lebhafter als bei Anlagerung von Jodmethyl an Tropinsäureester. Das neue, dem Trimethylpiperyliumjodid entsprechende Jodmethylat zeigt ein ganz anderes Verhalten als das Jodmethylat des Tropinsäureesters; es wird nämlich beim Kochen mit ätzenden Alkalien in wässriger Lösung gespalten in Trimethylamin, welches durch sein charakteristisches Gold- und Platindoppelsalz identificirt wurde, und in eine stickstofffreie, ungesättigte, zwei-basische Carbonsäure von der empirischen Zusammensetzung $C_7H_8O_4$. Die Spaltung verläuft entsprechend der Gleichung:



Diese Säure $C_7H_8O_4$ entspricht dem von A. W. Hofmann bei der erschöpfenden Methylierung des Piperidins entdeckten Kohlenwasserstoff, C_6H_8 , dem Piperylen, und ich möchte daher die Bezeichnung Piperylencarbonsäure für dieselbe vorschlagen. Ebenso wie bei der Darstellung des Piperylens durch Destillation des Trimethylpiperylammoniumoxyhydrats in Folge einer Nebenreaction in untergeordnetem Maasse Dimethylpiperidin zurückgebildet wird, verläuft auch die Zerlegung des Methyltropinsäureesterjodmethylats nicht glatt, sondern es findet neben der Trimethylaminabspaltung auch die Ablösung von Jodmethyl unter Rückbildung von Methyltropinsäure statt:



Der ganze Process der erschöpfenden Methylierung und Aufspaltung der Tropinsäure correspondirt mithin in jeder Phase mit dem von A. W. Hofmann erforschten Abbau des Piperidins und erscheint erklärlich nur unter Annahme der Merling'schen Formel, welche die Tropinsäure als ein Derivat des Methylpiperidins auffasst.

Den gesammten Verlauf der Tropinsäureaufspaltung habe ich sowohl mit der aus Tropin bereiteten inactiven wie auch mit der aus Egonin gewonnenen activen Tropinsäure ¹⁾ verfolgt. Die Deri-

¹⁾ Die Derivate der activen Tropinsäure sind im experimentellen Theil ohne Rücksicht auf ihr wirkliches Drehungsvermögen als Verbindungen der d-Reihe gekennzeichnet.

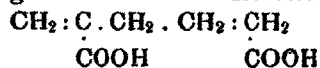
vate beider Reihen zeigen nur unbedeutende Unterschiede im Schmelzpunkt, in der Löslichkeit u. dergl. und das Endproduct, die Piperylendicarbonsäure, beider Reihen erwies sich als völlig identisch, nämlich als inactiv auch aus der rechtsdrehenden Tropinsäure. Hierdurch ist ein neuer Beleg für den Zusammenhang zwischen der Ecgonin- und Tropicgruppe erbracht.

Die Piperylendicarbonsäure ist ein Isomeres der Δ^1 -Cyclopentendicarbonsäure (1.2), welche zuerst von E. Haworth und W. H. Perkin jun.¹⁾ aus Cyclopentandicarbonsäure dargestellt und kurz darauf von mir auf synthetischem Wege, aus Dibrompimelinsäureester, erhalten wurde²⁾. Was nun die Constitution der Piperylendicarbonsäure betrifft, so liess sich die Vermuthung nicht von der Hand weisen, dieselbe sei wie die Cyclopentendicarbonsäure ein Derivat des Kohlenstofffünfringes, besonders im Hinblick auf Untersuchungen von A. Einhorn und R. Willstätter³⁾ über die *p*-Methylen-dihydrobenzoesäure, das stickstofffreie Spaltungsproduct des Anhydroecgonins. Da hatte es sich nämlich als äusserst wahrscheinlich erwiesen, dass bei der Aufspaltung von Ecgonin und Anhydroecgonin der Hydropyridinring sich unter Ausschaltung des Stickstoffs zu einem Kohlenstofffünfring schliesst, welcher mit dem Hydrobenzolring des Anhydroecgonins in Combination tritt. — Nun hat allerdings A. W. Hofmann gezeigt, dass das Piperylen vier Atome Brom addirt und Ladenburg³⁾ hat dem Kohlenwasserstoff folgende Constitutionsformel eines Diolefins zugeschrieben:



Aber da Hofmann das Auftreten von Bromwasserstoffdämpfen bei der Bildung des Piperylentetrabromids beobachtete, so schloss jener Beweis für das Vorhandensein zweier Doppelbindungen doch nicht allen Zweifel aus. Haben uns doch die Forschungen des letzten Decenniums eine Fülle von Erfahrungen über die Bildung von Polymethylenringen gebracht und besonders die Aufmerksamkeit auf die Leichtigkeit und Bevorzugung der Bildung von Kohlenstofffünfringen gelenkt.

Das Experiment hat entschieden, dass die Piperylendicarbonsäure zwei Doppelbindungen enthält, also aus einer offenen Kohlenstoffkette besteht. Bromdämpfen bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt, verbindet sich die Säure glatt mit vier Atomen des Halogens unter Bildung eines gut krystallisirenden, gesättigten Additionsproductes. Demnach erscheint es gerechtfertigt, der Piperylendicarbonsäure eine der Piperylenformel analoge Constitution zuzuschreiben, nämlich:



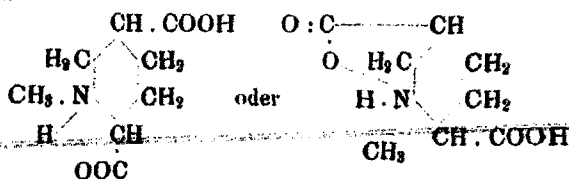
¹⁾ R. Willstätter, diese Berichte 28, 655.

²⁾ Diese Berichte 16, 2057.

³⁾ Ann. d. Chem. 280, 96.

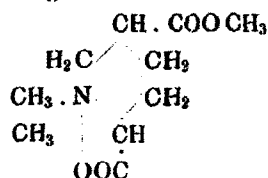
Der Ort der beiden Doppelbindungen bleibt hierbei allerdings hypothetisch.

Die Bibasicität der Piperylendicarbonsäure wurde durch die Untersuchung der Salze und durch Titration festgestellt; hierdurch ist auch für das Vorhandensein zweier Carboxyle in der Tropinsäure ein untrüglicher Beweis geliefert. Anstatt nun aber die Tropinsäure als eine zweibasische Säure aufzufassen, möchte ich es vorziehen, eine betaïartige Bindung von einer der beiden Carboxylgruppen anzunehmen:



die Tropinsäure demnach in ähnlicher Weise, wie es bei der Apophyllensäure auf Grund der Untersuchungen von Gerichten¹⁾ und von Roser²⁾ geschieht, als eine Betaïncarbonsäure zu bezeichnen. Diese Annahme, mit welcher, wie ich mich überzeugt habe, das Resultat der Titration in Einklang steht, ist nur ein präciser Ausdruck für die schon von Liebermann in Folge des Studiums der tropinsäuren Salze erkannte »Ausgleichung der Säurenatur« der einen Carboxylgruppe »durch die basyle Natur des Restes«.

Die auffälligen Eigenschaften der Tropinsäureester — der in Wasser leicht lösliche Dimethylester reagirt auf Pflanzenfarben neutral — haben mich veranlasst, zu prüfen, ob auch in diesen Estern die Existenz einer Betaïnbinding anzunehmen sei, entsprechend der Formel:



Nach dieser Auffassung wäre z. B. der Dimethylester als Monomethylester des Tropinsäuremethylbetaïns zu betrachten; die Anlagerung von Halogenalkyl müsste unter Lösung der Betaïnbinding stattfinden, indem das Alkyl an die COO-Gruppe, das Halogen an den Stickstoff träte.

Zur Entscheidung dieser Frage habe ich die erschöpfende Methylierung des Dipropylesters der Tropinsäure ausgeführt und festgestellt, dass in der letzten Phase der Reaction nicht Dimethylpropylamin, wie es diese Auffassung fordern würde, sondern Trimethylamin abge-

¹⁾ Ann. d. Chem. 210, 79. ²⁾ Ann. d. Chem. 234, 116.

spalten wird. Wenn man also auch eine Beeinflussung des basischen Charakters durch die Carboxyalkylgruppen anzunehmen hat, so ist doch für diese Beziehung der eben discutirte Formelausdruck zu verwerfen.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Die für meine Versuche benötigte Tropinsäure habe ich nach dem von Merling angegebenen Verfahren aus Tropin sowie aus Ecgonin¹⁾ dargestellt. Ausbeute: 100 g Tropin pur. (E. Merck) lieferten 30 bis 38 g *i*-Tropinsäure, 100 g Ecgonin pur. (E. Merck) 29 g *d*-Tropinsäure.

Den Angaben von Merling und von Liebermann über die Tropinsäure möchte ich nur hinzufügen, dass das Resultat der Titration für die Monobasicität dieser zweicarboxyligen Säure stimmt. (Indicator: Phenolphthaleïn.)

Titration der *i*-Tropinsäure. 0.2007 g Säure neutralisirten 10.7 ccm $\frac{1}{10}$ Normalalkali. (berechnet 10.7 ccm für einbasische Tropinsäure.) Titration der *d*-Tropinsäure: 0.1314 g Säure neutralisirten 7.0 ccm $\frac{1}{10}$ Normalalkali (berechnet 7.0 ccm).

i-Tropinsäuredimethylester, $C_8H_{11}NO_4(CH_3)_2$.

Zur Darstellung des Esters werden 10 g Tropinsäure mit 100 g absolutem Methylalkohol übergossen und ein lebhafter Strom getrockneten Chlorwasserstoffs eine Stunde lang durch die Flüssigkeit geleitet; die Säure geht hierbei rasch in Lösung. Die mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung lässt man einen Tag lang stehen, dunstet dann den Alkohol grösstentheils auf dem Wasserbade ab, nimmt das syrupöse Chlorhydrat in wenig Wasser auf und sättigt die Lösung unter Kühlung mit festem kohlen-sauren Kali. Das ausgeschiedene Oel wird mit Aether extrahirt. Die Ausbeute beträgt 7—9 g; etwas schlechtere Resultate habe ich bei der Esterificirung mit Hilfe von Bromwasserstoff oder von concentrirter Schwefelsäure erzielt.

Die völlige Reinigung des Esters geschieht am besten mittels seines, ausgezeichnet krystallisirenden Pikrats. Die alkoholische Lösung des Esters wird mit einer heissen, mässig concentrirten, alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt; beim Erkalten scheidet sich das Pikrat in kleinen orangegelben vierseitigen Prismen aus. Dasselbe ist in der Wärme in Wasser leicht, in Alkohol sehr leicht, in kaltem

¹⁾ Für die Oxydation von Ecgonin hat Liebermann keine genaue Vorschrift angegeben; ich habe je 25 g Ecgonin mit 45 g Chromsäure oxydirt.

Alkohol und Wasser schwer löslich. Wiederholt aus Sprit umkrystallisiert schmilzt es bei 121° ¹⁾.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_4O_{11}$.

Procente: C 43.24, H 4.51, N 12.61.

Gef. » » 43.39, » 4.84, » 12.65.

Der Tropinsäuredimethylester ist ein mit Alkohol und Aether mischbares, in Wasser ziemlich leicht ²⁾, in Säuren sehr leicht lösliches, farbloses und geruchloses Oel, welches in völlig reinem Zustande auf Lakmus und Curcuma neutral reagirt. Die verdünnte schwefelsaure Lösung von ca. 1 cg des Esters bleibt auf Zusatz eines Tropfens Permanganatlösung etwa eine Viertelstunde lang roth gefärbt. Mit Platinchlorid giebt der Ester keinen Niederschlag, mit Goldchlorid eine gelbe, ölige Fällung, die sich beim Kochen auflöst. Eine Portion des Esters wurde durch zehnstündiges Kochen mit Wasser verseift; das Product der Hydrolyse zeigte den Zersetzungspunkt $250-253^{\circ}$ und erwies sich als unveränderte Tropinsäure. — Unter gewöhnlichem Druck destillirt der Ester bei $268-272^{\circ}$ nicht völlig unzersetzt; nur die ersten Tropfen der Hauptfraction reagiren völlig neutral. — Für die Analyse wurde der aus dreimal umkrystallisirtem Pikrat isolirte Ester getrocknet, indem er im Vacuum auf 100° erwärmt und eine Stunde lang ein Strom trockenen Wasserstoffs durchgeleitet wurde.

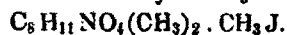
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_4$.

Procente: C 55.81, H 7.91.

Gef. » » 55.41, 55.62, » 7.76, 7.84.

Der *d*-Tropinsäuredimethylester zeigte die nämlichen Eigenschaften wie die inactive Verbindung; sein Pikrat krystallisirt in langen, dünnen Nadeln vom Schmp. $120-121^{\circ}$.

i-Tropinsäuredimethylesterjodmethylat,



Die Anlagerung von Jodmethyl an den Ester verläuft ziemlich träge, in ätherischer Lösung selbst bei andauerndem Erwärmen auf dem Wasserbade sehr langsam und unvollständig, glatt und verhältnissmässig rasch bei Anwendung des getrockneten, unverdünnten Esters und des Anderthalbfachen der berechneten Menge Jodmethyl. Kurze Zeit nach dem Vermischen beider Flüssigkeiten setzen sich an den Wänden des Gefässes wasserklare, farblose Krystalle ab, nach einigen Stunden erstarrt die ganze Masse zu einem dichten Krystallbrei. Zur Erzielung guter Ausbeuten (80—95 pCt. der Theorie) empfiehlt es

¹⁾ Für die Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Dasselbe gilt für die im Folgenden beschriebenen Verbindungen, wenn besondere Angaben fehlen.

²⁾ C. Liebermann hat bereits diesen Ester analysirt und denselben, wohl versehentlich, als wasserunlösliches Oel beschrieben. (Diese Berichte 24, 610.)

sich, das Reactionsproduct einen Tag lang stehen zu lassen. Auftreten von Jodwasserstoff bezw. Bildung eines jodwasserstoffsäuren Salzes ist bei dieser Reaction nicht zu beobachten.

Das Jodmethylat lässt sich vortheilhaft aus warmem Methylalkohol umkrystallisiren, worin es sich sehr leicht löst; beim Erkalten scheidet es sich in prachtvollen, stark lichtbrechenden, langprismatischen Krystallen aus. In heissem Aethylalkohol und in heissem Wasser ist das Jodmethylat leicht löslich, ziemlich schwer in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Chloroform, unlöslich in Aether. Aus Wasser krystallisirt es in Bündeln dünner Prismen. Schmp. 171 bis 172° (unter Zersetzung). Die Analyse des aus Wasser, Aethyl- oder Methylalkohol umkrystallisirten Jodmethylats stimmte auf den Gehalt eines halben Moleküls Krystallwasser, dessen directe Bestimmung durch die Zeretzlichkeit der Substanz in der Wärme ausgeschlossen war. Durch Ausfällen aus warmer, absolut alkoholischer Lösung mit wasserfreiem Aether wurde das Jodmethylat in perlmutterglänzenden, feinen Blättchen erhalten, welche sich als krystallwasserfrei erwiesen.

Analyse des umkrystallisirten Jodmethylats: Ber. für $C_{11}H_{20}NO_4J \cdot \frac{1}{2}H_2O$.
Procente: J 34.70.

Gef. » » 34.50, 34.37, 34.45.

Analyse des ausgefällten Jodmethylats: Ber. für $C_{11}H_{20}NO_4J$.

Procente: J 35.57.

Gef. » » 35.28, 35.30.

Das *d*-Tropinsäuredimethylesterjodmethylat krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen Blättern und Nadeln vom Schmp. 176 bis 177° (unter Zersetzung); in Aethylalkohol ist es beträchtlich schwerer löslich als in Holzgeist. Für die Analyse wurde es aus methylalkoholischer Lösung mit Aether ausgefällt.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{20}NO_4J$.

Procente: J 35.57.

Gef. » » 35.22.

Golddoppelsalz des *i*-Tropinsäuredimethylesterchlor- methylats.

Digerirt man das Jodmethylat des Dimethylesters mit feuchtem Chlorsilber, so erhält man eine farblose Lösung des Chlormethylats, welche auf Zusatz von Goldchlorid sofort einen krystallinischen, schwefelgelben Niederschlag giebt. Derselbe ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich; das Goldsalz wurde aus Weingeist umkrystallisirt und in Form goldglänzender, dünner, feiner Blättchen vom Schmp. 116—117° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}(CH_3)_2NO_4CH_2Cl \cdot AuCl_3$.

Procente: C 23.20, H 3.52, Au 34.62.

Gef. » » 23.41, » 3.66, » 34.83, 34.47.

Das Golddoppelsalz des *d*-Tropinsäuredimethylesterchlormethylats bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, mikroskopisch kleine, vielverzweigte Blättchen und unscharfe Nadeln; Schmp. 114°.

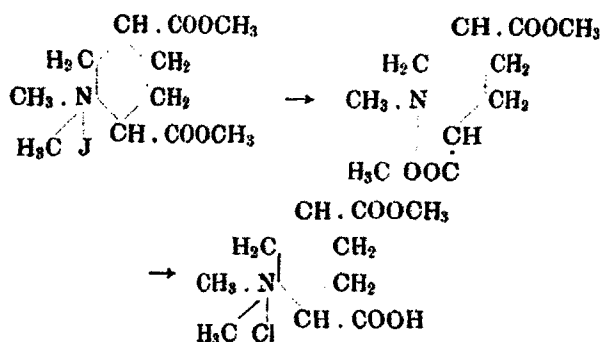
Analyse: Ber. für $C_{11}H_{20}NO_4Cl_4Au$.

Procente: Au 34.62.

Gef. » » 34.71.

Golddoppelsalz des *i*-Tropinsäuremonomethylesterchlormethylats.

Durch Digeriren des Tropinsäuredimethylesterjodmethylats mit gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd wird eine neutral reagirende Lösung erhalten, welche mit Goldchlorwasserstoffsäure eine ölige, rasch krystallisirende Fällung giebt. Das auf diese Weise erhaltene Goldsalz erwies sich als verschieden von der oben beschriebenen Verbindung des Dimethylesterchlormethylats; es krystallisirt aus Wasser, worin es in der Wärme leicht löslich ist, in orangegelben, langen Nadeln, welche unscharf bei 182° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse zeigte, dass dieses Golddoppelsalz um eine Methylengruppe ärmer ist als das bei 114° schmelzende. Es ist unzweifelhaft, dass bei der Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodmethylat das Methylbetain des Tropinsäuremonomethylesters entsteht, welches mit Salzsäure das Chlormethylat des Monomethylesters liefert, entsprechend dem Schema¹⁾:



Analyse: Ber. für $C_8H_{12}(\text{CH}_3)\text{NO}_4\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$.

Procente: Au 35.50.

Gef. » » 35.35, 35.44.

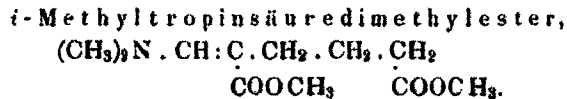
Das Golddoppelsalz des *d*-Tropinsäuremonomethylesterchlormethylats, auf gleiche Weise dargestellt, krystallisirt aus Weingeist in dünnen Nadelchen vom Schmp. 195° (unter Zers.).

¹⁾ Ganz analog verhalten sich Anhydroecgoninesterjodalkylate gegen Chlorsilber und Silberoxyd nach A. Einhorn und R. Willstätter, (diese Berichte 27, 2439.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}NO_4Cl_1Au$.

Procente: Au 35.50.

Gef. » » 35.50.



Das Tropinsäureesterjodmethylat erleidet unter der Einwirkung von Alkalien eine ganz analoge Zersetzung wie Dimethylpiperylammoniumjodid nach A. W. Hofmann.

Wird die wässrige Lösung des Jodmethylats mit Natronlauge versetzt, so bildet sich, besonders rasch beim Erwärmen, an der Oberfläche eine bräunliche Oelschicht, welche mit Aether mischbar ist. Da jedoch das ätzende Alkali gleichzeitig eine verseifende Wirkung ausübt, so erweist sich die Anwendung von kohlen-saurem Kali als vortheilhafter zur Erlangung einer guten Ausbeute an reinem Methyltropinsäureester. Die wässrige Lösung des Jodmethylats wird heiss mit einer mässig concentrirten Lösung von mehr als der nöthigen Menge Kaliumcarbonat versetzt und ein paar Minuten lang auf 70 bis 80° erwärmt; das als schwach gefärbtes Oel ausgeschiedene Reactionsproduct wird mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit ge-glüh-tem Natriumsulfat getrocknet und eingedunstet. Der Ester hinterbleibt in einer Ausbeute von etwa 90 pCt. der theoretischen Menge als ein in Wasser schwer, in Säuren leicht lösliches, mit Alkohol und Aether mischbares Oel. Die Lösung desselben in verdünntem Alkohol zeigt ausserordentlich schwache alkali-sche Reaction; die verdünnte schwefelsaure Lösung des Esters entfärbt in der Kälte momentan eine beträchtliche Menge Permanganatlösung, was auf das Vorhandensein einer Doppelbindung hinweist. (Unterschied von Tropinsäureester.)

Der Methyltropinsäuredimethylester siedet bei 280° (corr.), lässt sich indessen unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung (Aminabspaltung) destilliren.

Das Golddoppelsalz scheidet sich als schwer lösliches Oel aus; es konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Das Pikrat ist in heissem Sprit sehr leicht, in kaltem schwer löslich; es scheidet sich ölig aus und krystallisirt erst bei längerem Stehen in langen, durchsichtigen, bernsteingelben Spiessen vom Schmp. ca. 77—78°.

Da es mir an einem zuverlässigen Verfahren zur vollständigen Reinigung des Methyltropinsäureesters für die Analyse gebrach, habe ich denselben in Form seines charakteristischen, ausgezeichnet krystallisirenden platinchlorwasserstoffsäuren Salzes analysirt.

Das Platindoppelsalz des *i*-Methyltropinsäuredimethylesters ist in Wasser recht leicht löslich; es wird beim Concen-

triren der wässrigen Lösung über Schwefelsäure in Bündeln orangeroth-er Prismen erhalten. Aus concentrirter Salzsäure, worin es leicht löslich ist, krystallisirt das Salz in scharf ausgebildeten, stark lichtbrechenden Spiessen. In absolutem Alkohol ist das Platindoppelsalz unlöslich; löst man es durch Kochen mit viel absolutem Alkohol und Zufügen von möglichst wenig Wasser auf, so scheidet es sich beim Erkalten in prächtigen, langen Nadeln ab. Schmp. 147—148°.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{19}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: C 30.41, H 4.61, Pt 22.47.

Gef. » » 30.17, » 4.46, » 22.19, 22.62.

Ueberführung von Methyltropinsäure in Adipinsäure,
($C_6H_{10}O_4$).

Durch Erhitzen mit ätzenden Alkalien auf höhere Temperatur erleidet die Methyltropinsäure eine eigenthümliche Spaltung, für die ich im theoretischen Theil dieser Arbeit eine Erklärung zu geben versucht habe. Zum Studium dieser Reaction kann man natürlich am bequemsten vom Tropinsäureesterjodmethylat ausgehen, da dasselbe bei der Einwirkung von Alkalien zunächst in Methyltropinsäureester, sodann in das Kalisalz der Methyltropinsäure übergeht. Durch zahlreiche Versuche habe ich für die Spaltung die günstigsten Bedingungen ermittelt, deren Einhaltung für die Erzielung guter Ausbeuten der stickstofffreien Spaltungssäure erforderlich ist.

4 g Jodmethylat vom Schmp. 171° werden in circa 5 g Wasser gelöst und 5 g Aetzkali zugefügt; die Lösung wird im Silbertiegel unter beständigem Umrühren über einer kleinen Flamme eingedampft. Der zuvörderst ausgeschiedene Methyltropinsäureester geht bald wieder in Lösung; dann beginnt bei gegen 160° die Zersetzung, die durch das Entweichen von Strömen eines Amins sich bemerkbar macht. Das Erhitzen wird langsam fortgesetzt, bis die Aminentwicklung fast gänzlich aufgehört hat und die zu einem rein weissen, körnigen Brei erstarrende Masse die Temperatur 240—250° zeigt. Dieselbe wird nach dem Erkalten in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert (wobei stechender, unangenehmer Fettsäuregeruch auftritt) und mit Aether etwa 6 Male extrahirt. Beim Eindampfen der ätherischen Lösung hinterbleibt eine krystallinische, stickstofffreie Säure, die sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle leicht in reinem Zustande erhalten lässt. Dieselbe ist in verdünnter Sodalösung gegen Kaliumpermanganat beständig; durch Kochen mit Acetylchlorid kann dieselbe nicht anhydridisirt werden. In heissem Wasser ist die Säure sehr leicht, in kaltem Wasser und in Aether schwer löslich; sie krystallisirt in farblosen langen Nadeln und in glänzenden Blättern, welche sich aus aneinandergereihten prismatischen Kryställchen zusammengesetzt zeigen; sie schmilzt bei 149° und erstarrt bei etwa 144°.

Dieses Reactionsproduct erweist sich mithin durch die völlige Uebereinstimmung aller charakteristischen Eigenschaften als identisch mit der normalen Adipinsäure, was durch die Analyse der Säure bestätigt wurde sowie durch die Untersuchung ihrer Salze, welche bekanntlich von W. Dieterle und C. Hell¹⁾ vorzüglich beschrieben worden sind.

Die Analysen wurden sowohl mit einem aus *t*-Tropinsäureesterjodmethylat (I) wie mit einem aus der entsprechenden Verbindung der *d*-Reihe (II) dargestellten Präparat ausgeführt.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}O_4$.

Procente: C 49.32, H 6.84.

Gef. » » 49.17 I., 49.25 II., » 7.01 I., 6.93 II.

Titration: I. 0.0936 g Säure erforderten 12.8 ccm $\frac{1}{10}$ Normalalkali (berechnet 12.8 ccm).

II. 0.1406 g Säure erforderten 19.2 ccm $\frac{1}{10}$ Normalalkali (berechnet 19.3 ccm).

Es zeigte sich also, dass die active sowie die inactive Tropinsäure bei der beschriebenen Reaction dasselbe Spaltungsproduct liefern.

Das Silbersalz, durch Fällen der neutralisirten Lösung der Säure mit Silbernitrat dargestellt, bildete einen lichtbeständigen, flockigen Niederschlag, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und zum Zweck der Analyse im Vacuum getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_4Ag_2$.

Procente: Ag 60.00.

Gef. » » 60.05.

Das charakteristische Kupfersalz wurde durch Zusatz von Kupfersulfat zur Lösung vom adipinsäuren Natron dargestellt; es bildete (übereinstimmend mit den Angaben von Dieterle und Hell) einen flockigen, blaugrünen Niederschlag, der sich bei längerer Aufbewahrung unter Wasser in tiefblaue, körnige Kryställchen umwandelte, welche 2 Mol. Krystallwasser enthielten.

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_4Cu \cdot 2H_2O$.

Procente; H_2O 14.79.

Gef. » » 14.50.

» Ber. für $C_6H_8O_4Cu$.

Procente: Cu 30.57.

Gef. » » 30.75.

Die Ausbeute an Adipinsäure betrug bei fünf Versuchen (unter obigen Bedingungen) aus je 4 g Jodmethylat etwa 1 g d. i. ca. 60 pCt. der Theorie. Wurde die Temperatur bei der Kalischmelze wesentlich niedriger gehalten, so verminderte sich die Ausbeute beträchtlich und die Adipinsäure war mit syrupösen Säuren stark verunreinigt.

¹⁾ Diese Berichte 17, 2221.

Zum Verständniss der Reaction hielt ich es für wichtig, die übrigen Producte der Spaltung zu untersuchen. In einem besonderen Versuche habe ich das abgespaltene Amin isolirt; die Kalischmelze wurde im Fractionirkolben ausgeführt, die abdestillirende Base über verdünnter Salzsäure aufgefangen und zur Darstellung des platinchlorwasserstoffsäuren Salzes verwendet. Dieses bildete lange Prismen und Nadeln von orangerother Farbe; aus verdünntem Sprit umkrystallisirt schmolz es bei $206 - 208^{\circ}$ unter Zersetzung; es erwies sich als das Platindoppelsalz des Dimethylamins.

Analysa: Ber. für $\text{PtCl}_4[\text{NH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}]_2$.
 Procente: Pt 39.00.
 Gef. „ „ 38.89,

Ausserdem liess sich die Anwesenheit von Ameisensäure im Reactionsproduct feststellen; das Eindampfen der ätherischen Lösung der isolirten Adipinsäure geschah in einem Glaskölbchen, in welches nach Entfernung des Lösungsmittels etwas Wasser gegeben wurde; nunmehr wurde das Kölbchen im Oelbad erhitzt und einige überdestillirende Tropfen aufgefangen. Dieselben gaben sämtliche Reactionen der Ameisensäure, z. B. beim Erwärmen mit Silbernitrat Ausscheidung von metallischem Silber, mit Quecksilberoxydulnitrat Ausscheidung von Quecksilber. In untergeordneter Menge war neben Ameisensäure Essigsäure zu constatiren.

i-Methyltropinsäuredimethylesterjodmethylat,
 $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_4(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$.

Der Methyltropinsäureester verbindet sich, wie seine Analogie zum Dimethylpiperidin erwarten lässt, abermals mit Jodmethyl, und zwar ist in diesem Falle die Reaction energischer als bei der Anlagerung des Halogenalkyls an Tropinsäureester ¹⁾. Vermischt man den Ester mit einem Ueberschuss von Jodmethyl, so findet bald Trübung und Erwärmung der Flüssigkeit statt; an der Oberfläche scheidet sich dann eine Oelschicht ab und nach kurzer Zeit erstarrt die Masse krystallinisch. Um einem mehrmals beobachteten stürmischen Verlauf der Reaction vorzubeugen, empfiehlt es sich, Aether als Verdünnungsmittel anzuwenden. Wenn man die schon erstarrte Masse noch einen Tag sich überlässt, so kommt die Ausbeute der berechneten nahe. Das Jodmethylat wird auf Thon abgepresst und ist dann für weitere Verarbeitung genügend rein. Dasselbe giebt zum Unterschied vom Jodmethylat des Tropinsäureesters beim Erwärmen mit wässrigen Alkalien starken Trimethylamingeruch.

¹⁾ Umgekehrt wirkt Jodmethyl auf Dimethylpiperidin weniger energisch ein als auf Methylpiperidin (A. W. Hofmann, diese Berichte 14, 663).

Zum Zweck der Analyse empfiehlt es sich, die Substanz aus Methylalkohol umzukristallisieren oder besser sie aus alkoholischer Lösung mit wasserfreiem Aether auszufällen; hierbei scheidet sich das Jodmethylat als schweres Oel ab, das rasch zu blumenkohlähnlichen Würzchen erstarrt. In Methylalkohol sowie Aethylalkohol ist das Jodmethylat in der Wärme spielend leicht, in der Kälte etwas schwerer löslich; die heisse concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu kugligen Aggregaten prismatischer Krystalle. In Wasser und in Aceton ist das Jodmethylat sehr leicht, in Benzol und Ligroin sehr schwer löslich, in Aether unlöslich; an der Luft zieht es begierig Feuchtigkeit an. Schmp. 131—132°.

Wie bei dem Tropinsäureesterjodmethylat weist die Analyse der umkristallisirten Verbindung, nicht aber die der ausgefallten, auf den Gehalt von $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser hin.

Analyse des umkristallisirten Jodmethylats. Ber. für $C_{13}H_{23}NO_4J \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

Procente: J 33.42.

Gef. » » 33.04.

Analyse des ausgefallten Jodmethylats. Ber. für $C_{13}H_{23}NO_4J$.

Procente: J 34.23.

Gef. » » 33.98.

Das Jodmethylat des *d*-Methyltropinsäuredimethylesters schmilzt um 10° niedriger als die inactive Verbindung (bei 121—122°); zur Analyse wurde es durch Zusatz von getrocknetem Aether aus alkoholischer Lösung ausgeschieden.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{22}NO_4J$.

Procente: J 34.23.

Gef. » » 34.01.

Golddoppelsalz des *i*-Methyltropinsäuredimethylesterchloromethylats.

Auf Zusatz von Goldchlorid zu der mit Chlorsilber entjodeten wässrigen Lösung des Jodmethylats vom Schmp. 131° scheidet sich sofort ein öliges, langsam krystallisirendes Goldsalz aus, das am besten aus sehr verdünntem Alkohol, worin es in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich ist, umkristallisirt wird. Auf diese Weise wird es in langen, wohl ausgebildeten Prismen von goldgelber Farbe erhalten; Schmp. 118°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}(CH_3)_2NO_4 \cdot CH_2Cl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 33.79.

Gef. » » 33.78, 33.88.

Golddoppelsalz des *i*-Methyltropinsäuremonomethylesterchloromethylats.

Dieses mit dem oben beschriebenen goldchlorwasserstoffsauren Tropinsäuredimethylesterchloromethylat isomere Salz entsteht, wenn

man das Jodmethylat vom Schmp. 131—132° mit Silberoxyd behandelt und die erhaltene neutral reagierende Lösung mit Goldchlorid fällt, als eine ölige Ausscheidung. Beim Erkalten seiner Lösung in verdünntem, heissen Weingeist scheidet sich das Salz als recht langsam krystallisierendes Oel ab; man erhält es in schwefelgelben Aggregaten unscharf ausgebildeter Prismen; es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt bei etwa 100° zu erweichen. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich.

Analyse¹⁾: Ber. für $C_9H_{11}(CH_3)_2NO_4 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 34.62.

Gef. » » 34.36, 34.34.

Piperylendicarbonsäure, $C_8H_8(COOH)_2$.

Das Jodmethylat des Methyltropinsäureesters wird durch-ätzende Alkalien beim Kochen in nicht zu verdünnter, wässriger Lösung gespalten in Trimethylamin und eine ungesättigte, zweibasische Carbon-säure.

10 g Jodmethylat werden in 20 g Wasser gelöst und mit 4 g Aetznatron eine Stunde lang im Fractionirkolben gekocht; das entwickelte Amin wird überdestillirt und in einer mit verdünnter Salzsäure beschickten Vorlage aufgefangen. Zur siedenden Flüssigkeit lässt man durch einen Tropftrichter Wasser in gleichem Maasse zufließen, als es abdestillirt. Schliesslich lässt man die Flüssigkeit erkalten und versetzt sie mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure: die entstandene schwer lösliche Säure scheidet sich in langen, farblosen Nadeln aus, welche die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarren lassen. Die Säure wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und weiter durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt; den Mutterlaugen lässt sich noch eine geringe, weniger reine Quantität des Reactionsproductes durch Extrahiren mit Aether entziehen.

Die Ausbeute an dieser stickstofffreien Spaltungssäure, der Piperylendicarbonsäure, betrug bis 75 pCt. der Theorie; die Spaltung ist keine ganz glatte, sondern es findet eine Nebenreaction, Abspaltung von Jodmethyl, statt, welches mit dem Trimethylamin überdestillirt. Ein Theil des Jodmethylats wird folglich in Methyltropinsäure zurückverwandelt.

Beim Eindunsten der salzsauren Lösung des bei der Spaltung gebildetenamins hinterblieb das hygroskopische Trimethylaminchlorhydrat, welches zur sicheren Identificirung in das charakteristische platinchlorwasserstoffsäure und goldchlorwasserstoffsäure Salz übergeführt wurde.

¹⁾ Der gefundene Mindergehalt an Gold mag daher rühren, dass die Substanz sehr hygroskopisch ist; Prüfung auf Krystallwassergehalt war durch die allmähliche Zersetzung beim Erwärmen ausgeschlossen.

Das Platindoppelsalz scheidet sich beim Erkalten der concentrirten wässrigen Lösung in orangerothen, scharf ausgebildeten, regulären Krystallen ab; es schmilzt unter Zersetzung bei $242-243^{\circ}$ ¹⁾. Dieses Platinsalz scheint dimorph zu sein, worüber ich in der Literatur keine Angaben gefunden habe; löst man es durch Kochen mit viel Alkohol und Zufügen einiger Tropfen verdünnter Salzsäure auf, so scheidet es sich beim Erkalten in prismatischen Formen mit häufigen Zwillingbildungen aus.

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

Procente: Pt 36.93.

Gef. " " 36.87.

Das Golddoppelsalz des Trimethylamins habe ich aus Wasser, worin es in der Siedehitze sehr leicht löslich, in der Kälte fast unlöslich ist, umkrystallisirt und in schönen goldgelben Blättern erhalten, welche sich unter dem Mikroskop aus federartig aneinander gereihten, prismatischen Kryställchen zusammengesetzt zeigten. In Alkohol ist dasselbe in der Wärme sehr leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich; es schmilzt unter Zersetzung bei etwa 250° ²⁾.

Analyse: Ber. für $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$.

Procente: Au 49.37.

Gef. " " 49.49.

Die Spaltung des Methyltropinsäureesterjodmethylats habe ich sowohl in der inactiven wie auch in der α -Reihe mit völlig übereinstimmendem Resultat ausgeführt und constatirt, dass in beiden Fällen die nämliche inactive Piperylendicarbonsäure gebildet wird³⁾.

Die Piperylendicarbonsäure reagirt stark sauer und treibt aus Carbonaten Kohlensäure aus; in verdünnter Sodalösung entfärbt sie Permanganat momentan und in sehr beträchtlicher Menge. Sie lässt sich vorzüglich aus Wasser umkrystallisiren und wird so in sehr langen, seidenglänzenden Nadeln und Prismen erhalten, welche krystallwasserfrei sind und bei 169° schmelzen. Die Säure ist in Aethyl- und Methylalkohol sehr leicht, in Eisessig leicht, in Aether, Aceton und Essigäther ziemlich schwer, in Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff ausserordentlich schwer löslich. Die Analyse der Piperylendicarbonsäure ergab die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$, die Titration und die Untersuchung der Salze bewies ihre Bibasicität.

Analyse⁴⁾: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$.

Procente: C 53.85, H 5.13.

Gef. " C I. 54.23, II. 54.12, III. 54.07, H I. 5.40, II. 5.27, III. 5.33.

¹⁾ Nach Knorr, diese Berichte 22, 184, 240—245^o.

²⁾ Nach Knorr, l. c., bei 253^o.

³⁾ Die eingehendere Untersuchung der Piperylendicarbonsäure, besonders das Studium ihrer Reduction, möchte ich mir vorbehalten.

⁴⁾ Analyse I u. II wurde mit einem aus γ -Tropinsäure, Analyse III mit einem aus α -Tropinsäure bereiteten Präparat ausgeführt.

Titration. 0.1793 g Säure neutralisirten 23.1 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge (berechnet 23.0 ccm).

Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Säure verdanke ich der Liebenswürdigkeit der Hrn. Dr. V. Rothmund, wofür ich demselben auch an dieser Stelle bestens danke. Hr. Dr. Rothmund hat die Messung mit einem aus *d*-Tropinsäure hergestellten Präparat im mathemat.-physikal. Institut der kgl. bayr. Akademie ausgeführt und mir folgendes Resultat mitgetheilt:

Piperylendicarbonsäure, $C_5H_6(COOH)_2$.

$$\mu_{\infty} = 354.$$

ν	μ	100 m	100 k
32	20.83	5.89	0.0115
64	29.29	8.28	0.0117
128	40.82	11.53	0.0117
256	55.57	15.7	0.0114
512	76.68	21.7	0.0117
1024	103.4	29.8	0.0118

$$K = 0.0116.$$

Salze der Piperylendicarbonsäure.

Silbersalz. Auf Zusatz von Silbernitrat zur heissen wässrigen Lösung der freien Säure scheidet sich ein aus mikroskopisch feinen Prismen bestehendes, weisses Krystallmehl aus; dasselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Die Analyse zeigt, obwohl sie kein scharfes Resultat gab, mit Sicherheit, dass die Piperylendicarbonsäure ein neutrales, secundäres Silbersalz unter genau denjenigen Bedingungen bildet, bei welchen die isomere Δ^1 -Cyclopentendicarbonsäure (1.2) ein charakteristisches primäres Salz liefert¹⁾.

Analyse: Ber. für $C_7H_6O_4Ag_2$.

Procente: Ag 58.38.

Gef. » » 57.46.

In völlig reinem Zustand lässt sich dieses Silbersalz durch Fällen der genau neutralisirten Lösung der Piperylendicarbonsäure mit Silbernitrat darstellen. (Ag gef. 58.19 pCt., ber. 58.38 pCt.)

Kupfersalz. Die Lösung des Ammoniumsalzes der Piperylendicarbonsäure giebt mit Kupferacetat einen grünlich-blauen, flockigen Niederschlag, welcher in kaltem Wasser schwer, in heissem noch schwerer, in Essigsäure leicht löslich ist. Kocht man die kalt gesättigte Lösung auf, so trübt sie sich sofort unter Ausscheidung grünlich-blauer Flocken, die beim Erkalten wieder rasch in Lösung gehen. Die Analyse einer derartigen Fällung zeigte, dass die Säure ein basisches Kupfersalz bildet.

¹⁾ R. Willstätter, diese Berichte 28, 662.

Analyse: Ber. für $C_7H_8O_4Cu_2O \cdot 18H_2O$.

Procente: H_2O 52.21.

Gef. » » 51.69 (getrocknet bei 105°).

Ber. für $C_7H_8O_4Cu_2O$.

Procente: Cu 42.68.

Gef. » » 42.96.

Die Lösung des Ammoniaksalzes der Piperylendicarbonsäure verliert beim Concentriren auf dem Wasserbad rasch Ammoniak. Die 10procentige Lösung des Ammonsalzes giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium keinen Niederschlag, mit Bleinitrat weissen, flockigen, schweren Niederschlag, in Wasser sehr schwer, in Essigsäure leicht löslich, mit concentrirter Zinkacetatlösung in der Kälte keinen, in der Wärme sofort einen körnigen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag, mit Cadmiumsulfat in der Kälte keinen, beim Erwärmen einen krystallinischen Niederschlag.

Tetrabromid der Piperylendicarbonsäure, $C_7H_8Br_4(COOH)_2$.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Piperylendicarbonsäure eine oder zwei Doppelbindungen enthält, habe ich die Addition von Brom untersucht. Es zeigte sich, dass die Säure glatt vier Atome Brom aufnimmt unter Bildung einer gesättigten Verbindung.

Eine genau abgewogene Menge reiner, trockener, fein gepulverter Säure (ca. 0.5 g) wurde auf einem Uhrglas unter einer Glasglocke fünf Tage lang Bromdämpfen ausgesetzt. Anhaftendes überschüssiges Brom wurde dann im Vacuum entfernt und es zeigte sich, dass die Substanz ihr Gewicht verdreifacht hatte. (Es betrug über 1.5 g, Zunahme 210 pCt., berechnet für 4 At. Brom 205 pCt.) Die Lösung des gebildeten Additionsproductes in Soda ist in der Kälte gegen Kaliumpermanganat völlig beständig im Sinne der v. Baeyerschen Reaction. Durch ätzende und kohlen saure Alkalien wird die Säure zersetzt, besonders rasch in der Wärme. In Wasser ist das Tetrabromid in der Kälte unlöslich, warm löslich, indessen nicht ohne Zersetzung, in Alkohol und Aether sehr leicht, in warmem Eisessig sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht, in Chloroform sehr schwer löslich, in Benzol und Ligroin unlöslich. Aus concentrirter ätherischer Lösung wird die gebromte Säure auf vorsichtigen Zusatz von Ligroin in farblosen Krystallwärrchen ausgeschieden; für die Reinigung erwies sich Umkrystallisiren aus conc. Ameisensäure (spec. Gew. 1.2), worin der Körper in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich ist, als vorzüglich geeignet. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich das Tetrabromid in farblosen Prismen aus, die bei 218° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_7H_8O_4Br_4$.

Procente: Br 67.23.

Gef. » » 67.44.

Titration 0.1160 g Säure neutralisirten 4.9 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalalkali (berechnet 4.9 ccm).

Erschöpfende Methylierung des Tropinsäure- dipropylesters.

Die Aufspaltung wurde ausgeführt, um durch die Untersuchung des in der letzten Phase abgespaltenen Amins Aufschluss über die Constitution der Tropinsäureester zu gewinnen. (Siehe d. theoret. Theil dies. Abhdlg.).

Da die Derivate der Propylreihe eines besonderen Interesses ermangeln, überdies zum Theil schwierig krystallisiren, habe ich mich mit den für die Untersuchung der erschöpfenden Methylierung nothwendigen Ermittlungen begnügt.

Der *i*-Tropinsäuredipropylester, in gleicher Weise wie der Dimethylester dargestellt, bildet ein in Wasser schwer, in Alkohol sowie in Säuren leicht lösliches Oel von neutraler Reaction; beim Behandeln mit Jodmethyl liefert der Ester ein öliges, nicht krystallisirendes Jodmethylat, dessen Reinheit durch die Untersuchung des Golddoppelsalzes des entsprechenden Chlormethylats festgestellt wurde.

Das Golddoppelsalz des *i*-Tropinsäuredipropylesterchlormethylats ist in Wasser (auch in der Wärme), ferner in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt in schwefelgelben, äusserst zarten Nadeln und Haaren. Schmp. 103°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}(C_3H_7)_2NO_4 \cdot CH_2Cl \cdot AuCl_3$.

Procente: C 28.80, H 4.48, Au 31.52.

Gef. » » 28.95, » 4.61, » 31.54, 31.52.

Aus dem Propylesterjodmethylat habe ich durch Behandeln seiner heissen wässrigen Lösung (in kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich) mit kohlenstoffsaurem Kali den Methyltropinsäuredipropylester gewonnen, welcher wiederum in ätherischer Lösung Jodmethyl anlagerte.

Das gebildete *i*-Methyltropinsäuredipropylesterjodmethylat wurde zur Reinigung in absolutem Alkohol gelöst (schon in der Kälte sehr leicht löslich) und durch Zusatz von wasserfreiem Aether ausgeschieden. Es bildete sammtglänzende, radial angeordnete, feine Prismen und Nadeln vom Schmp. 116—117°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}NO_4(C_3H_7)_2 \cdot CH_3J$.

Procente: J 29.74.

Gef. » » 29.39.

Dieses Jodmethylat wurde durch Kochen mit concentrirter Natronlauge gespalten in Piperylencarbonensäure vom Schmp. 169° und in ein Amin, welches ein zerfliessliches Chlorhydrat lieferte und zur sicheren Identificirung in Platin- und Golddoppelsalz übergeführt wurde.

Das in Wasser sehr leicht, in Alkohol äusserst schwer lösliche Platindoppelsalz krystallisirte in wohl ausgebildeten regulären Krystallen, welche bei 241° unter Zersetzung schmolzen; es erwies sich als identisch mit dem platinchlorwasserstoffsäuren Trimethylamin, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Analyse: Ber. für $\text{PtCl}_6\text{N}_3\text{C}_3\text{H}_{20}$.

Procente: Pt 36.93.

Gef. » » 37.14.

Das Golddoppelsalz der Base krystallisirte aus heissem Wasser in farnkrautartigen Aggregaten mikroskopischer Krystalle. Zersetzungspunkt ca. 250° . Wie der Habitus, so stimmte auch die Analyse für goldchlorwasserstoffsäures Trimethylamin.

Analyse: Ber. für $\text{AuCl}_4\text{NC}_3\text{H}_{10}$.

Procente: Au 49.37.

Gef. » » 49.35.

Es war somit erwiesen, dass auch bei der erschöpfenden Methylierung des Dipropylesters der Tropinsäure Trimethylamin abgespalten wird.

636. J. Traube: Ausdehnung der Gesetze von Gay-Lussac und Avogadro auf homogene Flüssigkeiten und feste Stoffe.

(XII. Abhandlung.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. December.)

Im Verlauf einer Reihe von Mittheilungen¹⁾ hatte ich den folgenden Satz aufgestellt:

»Bei der Bildung einer beliebigen Molekel aus den Atomen findet stets eine Dilatation statt. Die molekulare Dilatation ist für alle Stoffe gleich oder annähernd gleich gross. Dieselbe ist bei 15° für das molekulare Lösungsvolumen in wässriger Lösung = 12.4 ccm pro Gramm-molekel, für das Molekularvolumen = $12.4 + 13.5 = 25.9$ ccm.

Für homogene Flüssigkeiten entspricht diesem Satze die Gleichung:

$$V_m = \sum n C + 25.9;$$

d. h. das Molekularvolumen V_m ist gleich der Summe aus den Producten der Atomzahlen $n_1, n_2, n_3 \dots$ und den Atomräumen $C_1, C_2, C_3 \dots$ vermehrt um eine Constante 25.9, welche bisher als »molekulare Dilatationsconstanten« bezeichnet wurde.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 25, 2524; 27, 3173 u. 3179; 28, 410, 2722, 2728 u. 2924 sowie Zeitschr. anorg. Chem. 3, 1 (1892); 8, 12, 77, 323 u. 338 (1895).

Obige Gleichung ist nichts anderes als der Satz von Avogadro, zunächst ausgedehnt auf das Gebiet der Flüssigkeiten.

Dieser Satz lautet in der speciellen Form, in welcher derselbe für die idealen Gase gilt:

Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ist das Molekularvolumen der Gase gleich gross, oder

$$V = \text{Const.}$$

Sobald sich aber die Gase unter hohen Drucken befinden, oder in der Nähe ihres Condensationspunktes, darf, wie van der Waals in seiner bekannten Abhandlung gezeigt hat, das eigentliche Volumen der Molekel, nicht mehr wie bei den idealen Gasen gegenüber den Zwischenräumen als verschwindend angesehen werden. Der Satz von Avogadro lautet alsdann für gleiche — äussere — Drucke und Temperaturen in allgemeiner Gestalt:

$$V - b = \text{Const.}$$

Hier ist b eine einfache Function des eigentlichen Molekularvolumens, welche für verdünnte Gase $= 0$ gesetzt werden darf.

Vergleicht man hiermit unsere Gleichung:

$$V_m - \sum nC = \text{Const.},$$

so ist es unverkennbar, dass beide Gleichungen, wenn nicht identisch sind, so doch bei hinreichender Verdichtung der Gase identisch werden müssen.

Die experimentell abgeleitete Grösse $\sum nC$ bezeichnet das eigentliche Molekularvolumen im engeren Sinne; die Grösse b von van der Waals würde nun zwar, wie die Theorie ergab, für Gase das 4fache des Molekularvolumens betragen, aber van der Waals¹⁾ hebt ausdrücklich hervor, dass bei hinreichender Verdichtung der Gase die Grösse b abnimmt, und für Flüssigkeiten die Gleichung schon deshalb nicht gelten kann, weil hier die Voraussetzung, dass $v > b$ ist, nicht mehr zutrifft. Es darf wohl hiernach behauptet werden, dass zum mindesten für die Flüssigkeiten die Constante b nichts anderes ist, als das eigentliche Molekularvolumen, und es scheint mir, dass diese Erkenntniss nicht ohne Bedeutung für die Weiterentwicklung der so fruchtbaren Theorie von van der Waals sein kann.

Unsere Constante $V - \sum nC$ gewinnt somit eine neue Bedeutung, und es rechtfertigt sich für dieselbe anstatt der früheren Bezeichnung als molekulare Dilatationsconstante, ein neuer Ausdruck. Dieselbe sei künftig molekulares Covolumen genannt. Das molekulare Gesamtvolumen eines Stoffes setzt sich demnach zusammen aus

¹⁾ Van der Waals, Ueber die Continuität des gasförmigen und flüssigen Aggregatzustandes, Leipzig, S. 43 u. 55 (1881).

dem eigentlichen Molekularvolumen und dem molekularen Covolumen.

Der Satz von Avogadro, wie derselbe — zunächst für den flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand — in allgemeiner Form gültig ist, würde lauten:

Bei gleichen äusseren Bedingungen (Druck und Temperatur) sind die Räume, in welchen die Molekeln sich bewegen, gleich gross. Oder auch man kann den Satz formuliren: Die Schwingungsräume der Molekeln oder die molekularen Covolumina sind gleich gross.

Für die idealen Gase können dann molekulares Covolumen und molekulares Gesamtvolumen gleich gesetzt werden.

Aus dem Umstand, dass zu der Summe der Atomvolumina pro Grammmolekel eine für alle Stoffe gleiche Constante hinzutritt, hätte sich eine einfache allgemein anwendbare Methode der Molekulargewichtsbestimmung ergeben.

Diese Methode erhält jetzt eine einfache Interpretation. Sie ist nichts anderes als die bekannte Methode der Dampfdichtebestimmung, übertragen auf das Gebiet der Flüssigkeiten und, wie sich zeigen wird, auch festen Stoffe.

Wie vordem der Satz von Avogadro die Bestimmung der Molekulargewichte gasförmiger Stoffe gestattete, so wird uns jetzt durch die Erkenntniss, dass dieser Satz nicht nur auf den einen Aggregatzustand beschränkt ist, die Möglichkeit gegeben, durch eine einzige spezifische Gewichtsbestimmung einer Flüssigkeit und (siehe w. u.) eines festen Körpers deren Molekulargewicht zu bestimmen.

Die Hypothese von Avogadro wurde für die Gase aus dem bekannten Volumgesetz von Gay-Lussac abgeleitet.

Umgekehrt ist dieses Volumgesetz von Gay-Lussac auch die Voraussetzung für die Gültigkeit des Satzes von Avogadro für Flüssigkeiten.

Wir können daher schliessen:

Bei einer Reaction zwischen homogenen Flüssigkeiten stehen die molekularen Covolumina der reagirenden und bei der Reaction erzeugten Stoffe in einfachen rationalen Zahlenverhältnissen. — Für jede bei der Reaction verschwindende Grammmolekel erfolgt bei 15° eine Contraction von 25.9 ccm¹⁾, für jede neu gebildete Grammmolekel die gleiche Dilatation.

Für Reactionen in wässrigen Lösungen beträgt die Contraction bezw. Dilatation pro Grammmolekel bezw. Grammion = 12.4 ccm.

¹⁾ Bei beliebiger Temperatur = 24.5 (1 + 0.00366 t) vergl. w. u.

Diese Sätze sind der umfassendste Ausdruck für die gesammten bei beliebigen chemischen Reactionen zwischen Flüssigkeiten eintretenden Volumänderungen. Kennt man den Verlauf einer Reaction, so kennt man die entsprechende Volumänderung. Verbindungen gleichartiger Molekeln, d. h. Associationen, sind hier zu behandeln wie die Verbindungen ungleichartiger Molekeln, etwaige Complicationen durch Aenderung des Atomvolumens gewisser Atome sind ebenso wie die Associationen in Rechnung zu ziehen.

Das Volumen der Gase ist abhängig von Druck und Temperatur. Die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac sind der Ausdruck für diese Abhängigkeit.

Es drängt sich nunmehr die Frage auf, wie weit diese Gesetze für die Flüssigkeiten ihre Gültigkeit behalten.

Wir behandeln zunächst den Einfluss der Temperatur.

Man hat die thermische Ausdehnung der Flüssigkeiten vielfach studirt, aber mit sehr geringen Erfolgen.

Dies lag wesentlich daran, dass man eine für die Auffindung stöchiometrischer Gesetzmässigkeiten durchaus ungeeignete Grösse aufgestellt hatte, den Ausdehnungscoefficienten, welchen man anstatt auf die Volumeinheit zum mindesten auf die Molekularvolumen hätte beziehen müssen.

Gilt für Flüssigkeiten das thermische Gesetz von Gay-Lussac, so müssen sich die molekularen Covolumina verschiedener Flüssigkeiten bei gleicher Erwärmung um gleich viel ausdehnen.

Am geeignetsten wäre die Prüfung dieses Satzes an wässrigen Lösungen, da hier der Einfluss der Associationen eliminirt wird. Leider liegen Bestimmungen für Lösungen von Nichtleitern nur vereinzelt vor, und bei Lösungen von Elektrolyten ist der Einfluss der Ionisation ¹⁾ störend. Da wir uns demnach auf die Besprechung homogener Flüssigkeiten zu beschränken haben, so sind vor allem Reihen solcher Körper in Betracht zu ziehen, welche möglichst wenig associiren. Hierher gehören nach den übereinstimmenden Ergebnissen von Gaye, Ramsay und Shields, und mir die Kohlenwasserstoffe und Säureester, während hydroxylhaltige Stoffe, wie Fettsäuren und Alkohole, stark associiren.

Es ist, wie ich dies demnächst beweisen werde, eine ganz allgemeine Regel, dass in homologen Reihen die Association mit

¹⁾ Vergl. übrigens meine Arbeit, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 1895, 8, 58. Hier wurde für die Salze der Alkalien der Satz von Gay-Lussac abgeleitet. Für gleiche Temperaturunterschiede waren die Aenderungen der molekularen Lösungsvolumina gleich gross. Da für eine gleiche Anzahl verwandter Ionen wohl eine gleiche Volumenausdehnung der Atomvolumina angenommen werden darf, so gilt der Satz auch für das molekulare Covolumen.

wachsendem Molekulargewicht abnimmt. Zuweilen, beispielsweise bei den normalen Kohlenwasserstoffen, zeigt sich der Einfluss der Association, wie man schon aus dem Gang der Volumendifferenzen schliessen kann, nur bei den ersten 2 bis 3 Gliedern, in anderen Fällen, bei Säuren und Alkoholen, dagegen noch beim 16. und 18. Gliede.

Unter diesem Gesichtspunkte seien die folgenden beiden Tabellen betrachtet, deren Molekularvolumenwerthe grösstentheils einer Zusammenstellung Horstmann's in Landolt-Graham-Otto's Lehrbuch, 1893, S. 410 und 411, entlehnt sind. Eine Vervollständigung erhielt die erste Tabelle aus Werthen in Beilstein's Handbuch.

Die Tabellen enthalten zunächst die Molekularvolumina bei 0° und 100°. Unter CH₂ befinden sich die Differenzen, d. h. die Volumina, welche der CH₂-Gruppe entsprechen. Wir begehen sicherlich keinen Fehler (vergl. w. o.), wenn wir für die Berechnung des mittleren CH₂volumens bei den Kohlenwasserstoffen die am meisten abweichenden Differenzen für die ersten beiden Glieder nicht berücksichtigen. Es ergibt sich dann CH₂ = 15.97 bei 0° und 17.13 bei 100°. Dass diese Werthe höchst angenähert richtig sein müssen, ist aus dem Umstande zu schliessen, dass der von mir aus den wässrigen Lösungen der Fettsäuren, Alkohole, Ester, Amine etc. gefolgerten Werth CH₂ = 16.1 bei 15° sich recht gut obigen beiden Werten einreicht.

Bei den Estern ergeben die Werthe CH₂ unverkennbar, dass hier die Association¹⁾ bis zu höheren Gliedern der Reihe als bei den Kohlenwasserstoffen hinaufreicht. Die Association nimmt, wie dies bei den Fettsäuren und Alkohol noch viel ausgesprochener der Fall ist, von Glied zu Glied ab, daher werden die Differenzen CH₂ ein wenig zu gross, und nehmen erst bei den letzten Gliedern den normalen Werth d. h. den mittleren Werth für die Kohlenwasserstoffe an. Zu dieser Annahme berechtigt vor allem auch der Umstand, dass wässrige Lösungen der Ester, bei denen die Association nicht in Betracht kommt, zu dem Werthe CH₂ = 16.1 bei 15° führen. Würde daher der Einfluss der Association hier nicht in Betracht gezogen werden, so würde dieser genaueste Werth ausserhalb des Intervalles 0 bis 100° fallen. Ich halte mich daher für berechtigt, die aus den Kohlenwasserstoffen abgeleiteten Werthe auch hier in Rechnung zu ziehen. Die Werthe für H₂ und O₂ bei 0° und 100° wurden aus den Werthen H₂ = 6.2 und O₂ = 11.0 bei 15° mit Hilfe der Differenz CH₂ bei 100° und CH₂ bei 0° angenähert berechnet.

Zunächst ergibt sich demnach von 0 bis 100° eine Ausdehnung des mittleren CH₂-Volumens um 1.16 Einheiten.

¹⁾ vergl. auch Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 339 (1895).

Normale Kohlenwasserstoffe.

	Mol.-Vol. bei 0°	CH ₂	Mol.-Cov. CH ₂ =15.97 H ₂ =6.1	Mol.-Vol. bei 100°	CH ₂	Mol.-Cov. CH ₂ =17.13 H ₂ =6.6	Cov ₁₀₀ -Cov ₀	α
C ₄ H ₁₀	96.5	2 > 15.35	26.5	—	—	—	—	—
C ₅ H ₁₄	127.2	15.3	25.3	—	—	—	—	—
C ₇ H ₁₆	142.5	15.8	24.6	163.0	16.3	36.5	11.9	0.0048
C ₉ H ₁₈	158.3	16.0	24.4	179.3	16.2	35.7	11.3	0.0046
C ₉ H ₂₀	174.3	15.9	24.5	195.5	16.5	34.8	10.3	0.0042
C ₁₀ H ₂₂	190.2	15.8	24.4	212.0	16.7	34.1	9.7	0.0040
C ₁₁ H ₂₄	206.0	15.6	24.2	228.7	16.4	33.7	9.5	0.0039
C ₁₂ H ₂₆	221.6	16.5	23.9	245.1	17.2	32.9	9.0	0.0038
C ₁₃ H ₂₈	238.1	15.7	24.4	262.3	16.8	33.0	8.6	0.0035
C ₁₄ H ₃₀	253.8	16.4	24.1	279.1	17.6	32.7	8.6	0.0036
C ₁₅ H ₃₂	270.2	16.0	24.6	296.7	17.0	33.1	8.5	0.0035
C ₁₆ H ₃₄	286.2	—	24.6	313.7	17.9	33.0	8.4	0.0034
C ₁₇ H ₃₆	—	—	—	331.6	17.3	33.8	—	—
C ₁₈ H ₃₈	—	—	—	348.9	17.4	34.0	—	—
C ₁₉ H ₄₀	—	—	—	366.3	17.1	34.2	—	—
C ₂₀ H ₄₂	—	—	—	383.4	17.0	34.2	—	—
C ₂₁ H ₄₄	—	—	—	400.4	17.7	34.1	—	—
C ₂₂ H ₄₆	—	—	—	418.1	16.9	34.6	—	—
C ₂₃ H ₄₈	—	—	—	435.0	17.3	34.4	—	—
C ₂₄ H ₅₀	—	—	—	452.3	17.3	34.6	—	—
C ₂₇ H ₅₆	—	—	—	504.2	3 > 17.3	35.1	—	—
C ₃₁ H ₆₄	—	—	—	572.8	4 > 17.15	35.2	—	—
C ₃₅ H ₇₂	—	—	—	642.6	4 > 17.45	36.4	—	—

15.97

17.13 Mittel aus allen Werthen 0.00393

Mittel aus den letzten 7 Werthen 0.00367

Fettsäureester (mittlere Molekularvolumina).

	Mol.-Vol. bei 0°	CH ₂	Mol.-Cov. CH ₂ =15.97 O ₂ =10.9	Mol.-Vol. bei 100°	CH ₂	Mol.-Cov. CH ₂ =17.13 O ₂ =11.6	Cov ₁₀₀ -Cov ₀	α
C ₂ H ₄ O ₂	59.8	—	17.0	72.0	—	26.1	9.1	0.0053
C ₃ H ₆ O ₂	77.4	17.6	18.6	91.3	19.3	28.3	9.7	0.0052
C ₄ H ₈ O ₂	94.4	17.1	19.6	109.6	18.3	29.5	9.9	0.0050
C ₅ H ₁₀ O ₂	111.5	16.7	20.8	127.3	17.7	30.1	9.3	0.0045
C ₆ H ₁₂ O ₂	128.2	16.5	21.5	144.9	17.6	30.5	9.0	0.0042
C ₇ H ₁₄ O ₂	144.7	16.5	22.0	162.7	17.8	31.0	9.0	0.0041
C ₉ H ₁₈ O ₂	161.2	16.4	22.5	180.1	17.4	31.5	9.0	0.0040
C ₉ H ₁₈ O ₂	177.6	16.4	23.2	197.4	17.3	31.6	8.4	0.0036
C ₁₀ H ₂₀ O ₂	194.3	16.7	23.7	215.5	18.1	32.6	8.9	0.0037
C ₁₁ H ₂₂ O ₂	210.6	16.3	24.0	232.7	17.2	32.7	8.7	0.0036
C ₁₂ H ₂₄ O ₂	227.0	16.4	24.5	250.2	17.5	33.0	8.5	0.0035
C ₁₃ H ₂₆ O ₂	243.3	16.3	24.8	267.2	17.0	32.9	8.1	0.0033
C ₁₄ H ₂₈ O ₂	259.9	16.6	25.4	285.0	17.8	34.1	8.7	0.0034
C ₁₅ H ₃₀ O ₂	275.8	15.9	25.4	301.8	16.8	33.8	8.4	0.0033
C ₁₆ H ₃₂ O ₂	291.8	16.0	25.4	318.8	17.0	33.6	8.2	0.0032

Mittel aus allen Werthen 0.00399

» » den letzten 11 Werthen 0.00363.

Wird nun mit Hilfe der Werthe CH_2 , H_2 bzw. O_2 die Summe der Atomvolumina $= \Sigma nC$ berechnet, und diese Summe von den Molekularräumen subtrahirt, so erhält man die in den Tabellen enthaltenen Werthe der mol. Covolumina.

Die sehr angenäherte Constanz dieser Werthe — abgesehen von den ersten Gliedern — ergibt die Gültigkeit des Satzes von Avogadro.

Die Werthe $\text{Cov}_{100} - \text{Cov}_0$ sind gleichfalls, wenn wir von den ersten Gliedern absehen, annähernd constant. Es ergibt sich demnach die zunächst qualitative Gültigkeit des Temperaturgesetzes von Gay-Lussac. Aber dieses Gesetz gilt auch zahlenmässig genau.

Die letzte Columne enthält die Werthe $\frac{1}{\text{Cov}_0} \cdot \frac{\text{Cov}_{100} - \text{Cov}_0}{100}$. Diese Werthe bezeichnen die Ausdehnung der Volumeneinheit des mol. Covolumens bei der Erwärmung um 1°C .

Es ist dieses die dem Ausdehnungscoefficienten der Gase entsprechende Grösse — die Grösse α — der Ausdehnungscoefficient des mol. Covolumens.

Für die ersten Werthe jeder Reihe ist, wie die Werthe der mol. Covolumina zeigen, der Satz von Avogadro nicht gültig; diese Werthe sind daher auch für die Berechnung von α nicht in Betracht zu ziehen. Hiernach würde sich der folgende Satz ergeben:

Die molekularen Covolumina der Flüssigkeiten wie der Gase dehnen sich bei der Erwärmung um 1°C . um 0.00366 oder $\frac{1}{273}$ ihres Volumens aus¹⁾.

Die Ausdehnung der Flüssigkeiten ist demnach — wie die der Gase — der absoluten Temperatur proportional.

Das mol. Covolumen für beliebige Temperaturen ist somit $= 24.5 (1 + 0.00366 t) = 0.090 T$, g. cm., wo t die Temperatur in Celsiusgraden, T die absolute Temperatur ist.

Da wir ebenso wie für die CH_2 -Gruppe auch für alle Atomvolumina in einfachster Weise die Aenderungen des Volumens bei Aenderungen der Temperatur berechnen können, so ist es nunmehr möglich, für eine beliebige Verbindung bei beliebiger Temperatur

¹⁾ Aus den von Horstmann S. 415 l. c. gegebenen Tabellen für die Ester der Oxalsäure bzw. Bernsteinsäure berechnen sich Werthe von α von 0.0030—0.0037 bzw. 0.0027—0.0039; die Mittelwerthe sind beidemal 0.0033. Für Alkohole und Fettsäuren ist selbst beim 18ten Gliede noch keine Constanz der Werte der Mol. Covolumina erreicht; es ist dies jedenfalls hier auf die ständig abnehmende Association zurückzuführen, zu welcher besonders die Hydroxylgruppe Veranlassung giebt. Die Werthe werden hier zu niedrig gefunden; dieselben führen im Mittel zu $\alpha = 0.0025$.

das Molekularvolumen und specifische Gewicht im Voraus zu berechnen.

Nach Ableitung der Gesetze von Avogadro und Gay-Lussac würde es sich jetzt darum handeln, die Gültigkeit des Gesetzes von Boyle für die Flüssigkeiten direct zu beweisen.

Hier haben sich aber, so wenig auch an Geltung dieses Satzes zu zweifeln ist, vorläufig Schwierigkeiten ergeben, welche vornehmlich auf die nicht hinreichend genau bestimmten Compressionscoefficienten der Flüssigkeiten zurückzuführen sein dürften. Das Weiterarbeiten nach dieser Richtung ist aber um so mehr angebracht, als man auf diesem Wege zu einer Berechnung der Molekulardrucke, der molekularen Arbeiten durch die Wärme, und der Zerlegung der specifischen Wärme in ihre Summanden gelangen wird.

Für die festen Stoffe liegen Bestimmungen specifischer Gewichte insbesondere von Schröder vor. Es seien hier nur die von diesem Autor bestimmten Molekularvolumina V_m der Silbersalze der Fettsäuren¹⁾ zusammengestellt.

Silbersalze der:	V_m	CH_2	(Cov.)
Essigsäure	51.4	15.3	13.3
Propionsäure	66.7	16.2	12.5
Buttersäure	82.9	16.1	12.6
Isovaleriansäure . . .	99.0	15.5	12.6
Capronsäure	ca. 114.5	2×14.25	12.0
Caprylsäure	143.0		8.3

Die CH_2 -Gruppe hat somit²⁾ in festem Zustande, sehr angenähert dasselbe Volumen wie im flüssigen Zustande. Hiernach wird es höchst wahrscheinlich, dass die Volumina der Atome sich beim Uebergange vom flüssigen in den festen Zustand, ebenso wenig ändern, wie voraussichtlich beim Uebergange vom gasförmigen³⁾ in den flüssigen Zustand. Wird nunmehr mit Hilfe der aus dem flüssigen Zustande abgeleiteten Werthe für Silber, Sauerstoff und die CH_2 -Gruppe die Summe der Atomconstanten berechnet, und diese ΣnC vom Molekularvolumen subtrahirt, so erhalten wir die in Col. III befindlichen Werthe.

Wird von dem vermuthlich mit experimentellen Fehlern behafteten Werthe für Silbercaprylat abgesehen, so ergibt sich zunächst

¹⁾ vergl. Ostwald, Lehrb. Allgem. Chem. Bd. I, 853, 1890.

²⁾ vergl. auch u. a. Schröder diese Berichte 10, 848. Aus den Gold-doppelsalzen des Diäthyl- und Triäthylammoniumchlorid berechnet sich $CH_2 = 15.6$.

³⁾ vergl. die bemerkenswerthen Ausführungen in O. E. Meyer, Theorie der Gase S. 218 und u. f. 1877.

die Gültigkeit des Satzes von Avogadro auch für den festen Aggregatzustand.

Die Atomvolumina würden für den festen und flüssigen Zustand gleich gross sein, das molekulare Covolumen würde aber nach obigen Werthen für den festen Zustand die Hälfte des Werthes für den flüssigen Zustand betragen.

Eine solche Annahme ist sehr unwahrscheinlich.

Wir schliessen, dass auch das mol. Covolumen in beiden Zuständen dasselbe bleibt, dass aber für obige Silbersalze und zahlreiche andere Verbindungen mit dem Uebergange vom flüssigen in den festen Zustand eine Verdoppelung des Molekulargewichtes verbunden ist.

Die Methode der Molekulargewichtsbestimmung wird somit auch allgemein anwendbar auf feste Stoffe.

Nach einem von Nernst angegebenen Princip war man im Stande, für einzelne feste Stoffe das Molekulargewicht anzugeben.

Küster¹⁾ findet nach dieser Methode, dass festes Naphtalin und β -Naphtol aus Doppelmolekeln bestehe. Ganz dasselbe Resultat ergibt sich in einfachster Weise aus den specifischen Gewichten des festen Naphtalins und der Naphtole, während dem gelösten Naphtalin das einfache Molekulargewicht zukommt.

Fock²⁾ findet nach derselben Methode, dass die Salze KClO_4 , KMnO_4 und RbClO_4 aus Doppelmolekeln, dagegen KH_2PO_4 und auch KH_2AsO_4 aus einfachen Molekeln bestehen.

Wenn nun auch nach meiner Methode für die betreffenden Salze keine hinreichende Uebereinstimmung erzielt wurde, so steht doch jenes Ergebniss von Fock im besten Einklang mit der von mir festgestellten Thatsache, dass im Allgemeinen das Molekulargewicht eines Salzes um so einfacher wird, je mehr Ionen dasselbe enthält. So bestehen Salze wie NaCl , NaNO_3 , AgNO_3 , KNO_3 , KFl etc. nach meinen früheren Bestimmungen³⁾ grösstentheils aus Doppelmolekeln, dagegen Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 , Ag_2SO_4 , Hg_2SO_4 etc. aus einfachen Molekeln. Ich werde auf diese Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte fester Stoffe demnächst in einer besonderen Arbeit zurückkommen.

Die im Vorhergehenden enthaltenen Mittheilungen regen zu allgemeinen Betrachtungen an über die Beziehungen der drei Aggregatzustände.

Dass die gasförmige Materie unter gewissen Bedingungen sich zur Kugel, zum Krystall zusammenballt, dass wir überhaupt drei

¹⁾ Küster, Ztschr. physikal. Chem. 17, 357, 1895.

²⁾ Fock, diese Berichte 28, 2734, 1895.

³⁾ Traube, Zeitschr. anorg. Chem. 8, 340, 1895.

Aggregatzustände unterscheiden, wird allein bedingt durch die Wirkung von Anziehungskräften, denen sowohl die Massen im Grossen wie ihre kleinsten Theilchen unterworfen sind.

In allen drei Zuständen der Materie besteht das Gesamtvolumen der Molekeln aus dem eigentlichen Molekularvolumen und dem molekularen Covolumen.

Im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande sind die eigentlichen Molekularvolumina gleich gross, die Atome bewegen sich in gleichen Räumen. Für die Covolumina gelten in allen drei Aggregatzuständen dieselben Gesetze von Avogadro, Gay-Lussac und das hierdurch bedingte Gesetz von Boyle.

Im festen und flüssigen Zustand sind auch die molekularen Covolumina gleich gross, und beim Uebergang vom Gaszustand in den der Flüssigkeit hängt die Volumverringernng, welche das molekulare Covolumen erfährt, ab von der Temperatur, bei welcher die Verflüssigung vor sich geht. Je höher diese Temperatur ist, um so geringer ist die Volumverminderung, und es giebt für jeden Stoff eine Temperatur, bei welcher das molekulare Covolumen im Gaszustande gleich ist demjenigen der Flüssigkeit, oberhalb deren keine Verflüssigung mehr möglich ist. Es ist dies die kritische Temperatur.

Die Grösse der Molekeln bleibt häufig beim Uebergang vom gasförmigen in den flüssigen, ja selbst festen Aggregatzustand erhalten, in vielen Fällen tritt aber eine Aenderung der molekularen Grösse ein beim Uebergang eines Gases in den flüssigen Zustand, und in ebenso vielen Fällen beim Uebergang einer Flüssigkeit in den festen Aggregatzustand.

Wie die kritische Temperatur hier in neuem Lichte erscheint, so erhält auch der Begriff der absoluten Temperatur eine wesentliche Erweiterung.

Bisher war dieser Temperaturbegriff nur aus dem Verhalten der Gase abgeleitet. Nur hier konnte man von einer Temperatur = -273° reden, bei welcher jede Bewegung aufhört, der Begriff Wärme nicht besteht. Waren auch die molekularen Schwingungen der flüssigen und festen Theilchen an diese Temperatur gebunden? Dies war zwar zu vermuthen, aber der experimentelle Beweis fehlte. Derselbe ist nunmehr erbracht für die Flüssigkeiten, und vielleicht sind auch für die festen Stoffe die grösseren experimentellen Schwierigkeiten überwindbar.

Die kinetische Theorie der Gase gestattet uns, aus einfachen Grundannahmen das gesammte Verhalten der Gase in zusammenhängende Formeln zu fassen. Es ist dies wohl eine der fruchtbarsten Theorien, deren sich unsere Wissenschaft bis jetzt

rühmen kann. Nachdem sich gezeigt hat, dass die Gesetze der Gase auch in den übrigen Aggregatzuständen ihre volle Gültigkeit behalten, scheint der Zeitpunkt gekommen, die kinetischen Ideen in ausgedehnterem Maasse, als dies bisher geschehen konnte, zunächst auf den flüssigen Aggregatzustand zu übertragen. Es wird sich zeigen, dass man unter Berücksichtigung von van der Waals' grundlegenden Ideen ohne weiteres gewisse Fundamentalgleichungen der Kinetik, vor allem die Formel für den Druck, auf den flüssigen Zustand übertragen darf, und die Erfolge, die hier nicht ausbleiben können, dürften dann um so bemerkenswerther sein, als gegenwärtig fort und fort von hervorragender Seite behauptet wird, dass die Zeit der Kinetik vorüber sei.

Berlin. Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

Berichtigungen:

- Jahrg. 28, Heft 14, S. 1991, Z. 2 im Titel der Abhandlung von A. Ladenburg
lies: »Wärmetönungen« statt »Wärmeströmungen«.
- » 28, » 15, S. 2385, Z. 2—1 v. u. lies: »Schmp. 206.5—207.5°
(211.5—212.5° corr.)« statt »Schmp. 185.5—186°
(189.5—190° corr.)«
- » 28, » 15, S. 2386, Z. 6 v. o. lies: »125—125.5°« statt »123—124°«.
- » 28, » 15, S. 2386, Z. 7 v. o. lies: »206.5—207.5°« statt »201—202°«.
- » 28, » 15, S. 2386, Z. 18 v. o. lies: »Schmp. 185.5—186°
(189.5—190° corr.)« statt »Schmp. 206.5—207.5°
(211.5—212.5° corr.)«
- » 28, » 18, S. 2953, Z. 9 v. o. lies: » β -Methyltetramethens«
statt » β -Methylpentamethens«.
- » 28, » 18, S. 2953, Z. 11 v. o. lies: » β -Methyltetramethen-
glycol« statt » β -Methylpentamethenglycol«.

General-Versammlung vom 13. December 1895.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Präsident.

Der Vorsitzende begrüsst die Versammlung und giebt zunächst an der Hand der vom Secretariat zusammengestellten Notizen einen kurzen Rückblick auf die Entwicklung der Gesellschaft.

Die Zahl der Mitglieder hat keine wesentliche Aenderung erfahren.

	16. Dec. 1892	15. Dec. 1893	14. Dec. 1894	13. Dec. 1895
Ehrenmitglieder	12	13	11	15
Ordentliche Mitglieder	2938	2705	2964	2914
Ausserordentliche Mitglieder	340	298	337	279
	3290	3016	3312	3208

Wie leicht erklärlich, ist auch diesmal die Todtenliste wieder recht gross und verzeichnet sehr schmerzliche Verluste. Soweit dem Secretariat bekannt wurde, starben während des Jahres 1895 die folgenden Mitglieder:

Acton, Prof. Dr. Hamilton, Cambridge.
 Borgmann, Prof. Dr. E., Wiesbaden.
 Conrad, Dr. William, Barmen-Rittershausen.
 Hoppe-Seyler, Prof. Dr. Felix, Strassburg.
 Krüss, Prof. Dr. G., München.
 Lockhard, Heidelberg.
 Lodter, Dr. W., München.

Looft, Dr. Emilius, Christiania.
 Luboldt, Commerzien-Rath Dr. R., Dresden-N.
 Mach, Heinrich, Göttingen.
 Meyer, Prof. Dr. Lothar, Tübingen.
 Monselise, Prof. G., Milano.
 Oudemans, Prof. Dr. A. C., Delft.
 Pfeiffer, Richard, Stuttgart.
 Seeligmann, Fritz, Strassburg.

Das Andenken der Todten wird von der Versammlung durch Erheben von den Sitzen geehrt.

Ueber die publicatorische Thätigkeit der Gesellschaft werden von der Redaction folgende Angaben gemacht.

Jahrgang	1892	1893	1894	1895
Anzahl der Originalmittheilungen .	553	587	653	636

Anzahl der Referate

Jahrgang	1892	1893	1894	1895
über allgemeine, physikalische und anorganische Chemie	538	514	553	488
Organische Chemie	715	724	578	629
Physiologische Chemie	290	141	104	171
Analytische Chemie	246	255	223	228
Summa	1789	1634	1458	1516

Die Patentberichterstattung erstreckt sich im Jahre 1895 auf 1290 Patente gegen 910 Patente im Jahre 1894.

Seitenzahl	1892	1893	1894	1895
a) des redactionellen Theiles der Berichte	3686	3111	3561	3317
b) des Referatentheiles	953	1082	961	1084
c) des Schlussheftes (Nekrologe und Register)	493	383	442	
Summa	5132	4526	4964	

In dem Zeitraum vom 14. December 1894 bis zum 13. December 1895 wurden der Publications-Commission seitens der Redaction

100 Abhandlungen übersandt.

26 Abhandlungen davon wurden als ungeeignet zur Aufnahme in die »Berichte« erachtet.

47 Abhandlungen wurden zur Kürzung bezw. Veränderung den Autoren wieder zugestellt. 19 Autoren führten die verlangte Aenderung aus und darauf erfolgte die Aufnahme der betreffenden Abhandlungen in die »Berichte«.

Die Handhabung der Redaction der »Berichte« ergibt sich noch deutlicher aus der folgenden Zusammenstellung:

Der Umfang der bis zu der jeweiligen General-Versammlung fertiggestellten Hefte der »Berichte« hat betragen:

	in den Jahren	1892	1893	1894	1895
a) Redactioneller Theil		3556	2924	3312	3059
b) Referatenthail		934	1000	940	1043
	Summa	4490	3924	4252	4102

unter Aufnahme der folgenden Anzahl von Abhandlungen:

1892	1893	1894	1895
529	546	604	589

Der Umfang der betreffenden Hefte ist also 1893 gegen 1892 um 566 Seiten gefallen, 1894 gegen 1893 um 328 Seiten gestiegen, 1895 gegen 1894 um 150 Seiten gefallen. Die Anzahl der Abhandlungen ist im Jahre 1895 gegen 1894 um 15 gefallen.

Der durchschnittliche Umfang einer Abhandlung hat im Jahre

1892	1893	1894	1895
6.7 Seiten	5.3 Seiten	5.5 Seiten	5.2 Seiten

betragen.

Der Vorsitzende fährt fort: Was die Geschäftsordnung der gewöhnlichen Gesellschaftssitzungen betrifft, so hat sich die seit Mai vorigen Jahres eingeführte Berichterstattung über die von auswärts einlaufenden Abhandlungen durch besondere Referenten nach dem übereinstimmenden Urtheile aller Theilnehmer dauernd bewährt. Eine Ausnahme wurde nur an den beiden Abenden gemacht, an welchen die zusammenfassenden Vorträge der Herren Hasenclever und Curtius stattfanden, denn dieselben nahmen die Zeit und das

Interesse der Versammlung so sehr in Anspruch, dass alle anderen wissenschaftlichen Mittheilungen zurücktreten mussten.

Seit dem Mai d. J. ist der Vorstand mit wichtigen Berathungen über die Centralisation der chemischen Berichterstattung beschäftigt. Die Anregung dazu gab Hr. F. Beilstein, indem er die Mitwirkung der Gesellschaft bei einer zukünftigen neuen Auflage seines Handbuchs, welche er selbst nicht mehr bearbeiten könne, in Vorschlag brachte. Daraus hat sich der Gedanke entwickelt, die vielfache Arbeit, welche jetzt in Deutschland für die Herstellung der Referate in unseren Berichten, ferner für das Chemische Centralblatt, für die verschiedenen Jahresberichte und endlich für die Handbücher der Chemie geleistet werden muss, durch eine andere Organisation zu vereinfachen und zu verbilligen. Als das geeignetste Mittel, diesen Zweck zu erreichen, erscheint die Errichtung eines literarischen Centralbüreaus für die gesammte Berichterstattung.

Den ersten Schritt dazu hat der Vorstand gethan, indem er die in dem nachfolgenden Protocoll der Vorstandssitzung vom 30. November verzeichneten Beschlüsse fasste und gleichzeitig die Erwerbung des Chemischen Centralblattes, sowie die Bearbeitung einer neuen Auflage des Beilstein'schen Handbuchs vorbereitete. Da ein solches Unternehmen aber tief in die ökonomischen Verhältnisse der Gesellschaft eingreift und ausserdem eine Aenderung der Statuten nöthig macht, so bedarf es der Genehmigung durch eine General-Versammlung. Letztere soll im März oder April 1896 stattfinden. Zuvor aber wird der Vorstand durch ein Rundschreiben den Mitgliedern die Gründe seiner Beschlüsse, sowie die ganze Lage der Frage ausführlich darlegen und durch gleichzeitige Umfrage über die Neigung zur Abnahme des Centralblattes die Ansicht weiterer Kreise über das ganze Unternehmen zu ermitteln suchen.

Auf eine Anfrage des Hrn. M. Jaffé über die Tragweite dieser Mittheilungen und über den Zeitpunkt der Ankündigung der Anträge für die ausserordentliche General-Versammlung erwidert der Vorsitzende, dass die ersteren nur zur vorläufigen Kenntnissnahme dienen sollen und dass zwischen der Veröffentlichung der vom Vorstande beabsichtigten Neuerungen und der zu berufenden General-Versammlung ein genügender Zwischenraum liegen werde, um den Mitgliedern die rechtzeitige Einbringung von anderen Anträgen zu ermöglichen.

Die Angelegenheit des Hofmann-Hauses konnte im verflossenen Jahre leider wenig gefördert werden, da die verfügbaren Mittel für den Bau, wofern derselbe im inneren Berlin errichtet werden soll, noch lange nicht ausreichen. Das ist um so mehr zu bedauern, als das Bedürfniss, ein eigenes Heim zu besitzen, für die Gesellschaft

immer fühlbarer wird. Ganz besonders gilt das für die umfangreiche Bibliothek, deren schwierige Benutzung von Herrn Spiegel in der Versammlung zum Gegenstand einer durchaus berechtigten Klage gemacht wurde. So lange dieselbe in dem Universitätslaboratorium, dessen Räume nicht einmal für die eigenen Bedürfnisse ausreichen, untergebracht ist, darf man keine Besserung des jetzigen Zustandes erwarten. Der Vorstand wird sich deshalb auf die Dauer nicht der Aufgabe entziehen können, für eine anderweitige Aufstellung der Bibliothek Sorge zu tragen.

Der Schatzmeister erläutert nunmehr den unten abgedruckten, von den Revisoren gemäss § 18 der Statuten geprüften, von dem Vorstände in der Sitzung vom 13. December 1895 genehmigten und von dem Vorsitzenden und einem Schriftführer gezeichneten finanziellen Jahresabschluss, worauf die Versammlung nach Antrag des Vorsitzenden dem Schatzmeister Decharge erteilt.

Hr. M. Jaffé spricht den Wunsch aus, dass die gedruckte Rechnungsablage in Zukunft den Mitgliedern vor der General-Versammlung zugestellt werde und Hr. Keferstein hält diese Aenderung für möglich, da das Rechnungsjahr der Gesellschaft am 30. November ablaufe. Dagegen bitten der Schatzmeister und der Redacteur, den jetzigen Modus beizubehalten, weil sonst keine Zeit bleibe, die Honorirung der Referate ordnungsmässig abzuschliessen.

Für das Jahr 1896 werden zu Revisoren der Kassenverwaltung die Herren K. Keferstein, L. Schäffer und B. Genz und als Stellvertreter Herr E. Sauer durch Zuruf wiedergewählt.

Der Schriftführer verliest die hierunter abgedruckten Auszüge aus den Protocollen der Vorstands-Sitzungen vom 30. November und 11. December 1895.

Auszug aus dem
Protocoll der Vorstands-Sitzung
vom 30. November 1895.

Anwesend die Herren E. Fischer, H. Drehschmidt, S. Gabriel, J. F. Holtz, E. Jacobsen, G. Krämer, H. Landolt, C. Liebermann, C. A. Martius, C. Scheibler, C. Schotten, F. Tiemann, W. Will, O. N. Witt, H. Wichelhaus.

Auf Antrag der erweiterten Publications-Commission fasst der Vorstand die folgenden Beschlüsse:

29. In den Berichten sollen vom Jahre 1897 ab nur Originalmittheilungen zum Abdruck gelangen.

30. Einer in einigen Monaten zu berufenden ausserordentlichen General-Versammlung (§ 20 der Statuten) soll der Antrag zur Beschlussfassung unterbreitet werden, aus diesem Grunde den Mitgliederbeitrag vom Jahre 1897 ab um 5 *M* herabzusetzen.

31. Vom Jahre 1897 an soll an Stelle der in den Berichten bisher abgedruckten Referate das »Chemische Centralblatt« treten, welches die Gesellschaft von dem derzeitigen Herausgeber desselben, der Buchhandlung Leopold Voss in Hamburg, käuflich erwerben wird.

~~32. Die Gesellschaft wird also in Zukunft nicht nur eine, sondern mehrere wissenschaftliche Vereinszeitschriften herausgeben. Die §§ 2 und 23 der Statuten sind dementsprechend durch Beschlüsse einer General-Versammlung zu ergänzen.~~

33. Die Redaction des »Chemischen Centralblattes« wird wie bisher von Herrn Prof. Dr. R. Arendt in Leipzig geführt werden.

34. Die Gesellschaft wird das »Chemische Centralblatt«, welches, wie bisher, auch Referate über die in den Berichten erschienenen Originalabhandlungen enthalten soll, ihren Mitgliedern zum Preise von 30 *M* anbieten. Bei ausreichender Abonnentenzahl nimmt der Vorstand eine Herabminderung dieses Preises in Aussicht.

35. Die Gründe, welche den Vorstand zu dem Erwerb des Chemischen Centralblattes bestimmt haben, sollen den Mitgliedern in einem Rundschreiben dargelegt werden. Letzteres ist mit einem Hefte der Berichte zu versenden, welchem zugleich eine Probenummer des »Chemischen Centralblattes« beigegeben werden soll.

36. Um frühzeitig Einblick in die Höhe des Absatzes des Chemischen Centralblattes unter den Mitgliedern der Gesellschaft zu gewinnen, sollen diejenigen Mitglieder, welche beabsichtigen, auf das Centralblatt zu abonniren, gebeten werden, diese Absicht auf einem dem Rundschreiben angefügten Zettel kund zu geben und den Zettel in einem ebenfalls beigelegten, mit aufgedruckter Adresse versehenen Couvert dem Secretariat baldmöglichst einzusenden. Aus der Einsendung dieses Zettels soll indessen den einzelnen Mitgliedern noch keinerlei Verbindlichkeit für den späteren Bezug des Centralblattes erwachsen.

37. Auf Antrag des Hrn. F. Beilstein und in Verfolg der in den Protocollen der Vorstands-Sitzungen vom 17. Mai und 2. August 1895 sub 20 und 27 verzeichneten Beschlüsse beschliesst der Vorstand,

eine neue Bearbeitung des Handbuches der organischen Chemie von Beilstein vorzubereiten. Das Werk soll im Selbstverlage der Gesellschaft in Lieferungen erscheinen, sobald die Drucklegung der laufenden Auflage des Beilstein'schen Handbuches, welche Herr Beilstein selbst fertigstellen will, beendigt ist.

38. Der Vorstand beruft vom Jahre 1897 an Hrn. Professor Dr. Paul Jacobson in Heidelberg zum Redacteur des neuen Handbuches der organischen Chemie.

39. Die Sitzungen der Gesellschaft im Jahre 1896 sollen an den folgenden Tagen stattfinden:

Januar	am 13. und 27.
Februar	16. > 24.
März	9. > 23.
April	13. > 27.
Mai	11. > —
Juni	8. > 22.
Juli	13. > 27.
October	12. > 26.
November	9. > 23.
December	14. > —

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

Auszug aus dem
Protocoll der Vorstands-Sitzung
vom 11. December 1895.

Anwesend die Herren: E. Fischer, S. Gabriel, J. F. Holtz, E. Jacobsen, H. Landolt, C. Scheibler, C. Schotten, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will.

43. Es wird beschlossen, von einer Betheiligung der Deutschen chemischen Gesellschaft an der Gewerbe-Ausstellung 1896 abzusehen.

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

Der Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 13. December 1895

lautet:

Anwesend die Herren: E. Fischer, S. Gabriel, J. F. Holtz, G. Krämer, C. Scheibler, C. Schotten, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will.

49. Der Vorstand genehmigt und vollzieht die vom Schatzmeister vorgelegte, von den Revisoren geprüfte und für richtig befundene Jahresrechnung.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

F. Tiemann.

Es folgt die Wahl des Vorstandes. Der Schriftführer constatirt aus der Präsenzliste die Anwesenheit von 35 ordentlichen Mitgliedern. Als Scrutatoren werden die Herren C. Friedheim und A. Reissert berufen.

Zum Präsidenten wird für das Jahr 1896

Herr H. Landolt

gewählt.

Für die Jahre 1896 und 1897 werden zu Vice-Präsidenten durch Stimmzettel die HHrn.:

E. Fischer und J. Volhard,

dann durch Zuruf zum Schriftführer Hr. F. Tiemann, zum stellvertretenden Schriftführer Hr. W. Will, zum Schatzmeister Hr. J. F. Holtz wiedergewählt.

Endlich werden zu einheimischen Ausschuss-Mitgliedern die HHrn.: C. Scheibler, C. A. Martius, H. Wichelhaus, H. Thierfelder, und zu auswärtigen Ausschuss-Mitgliedern die HHrn.:

E. Hasenclever, E. Baumann, R. Schmitt, B. Lepsius durch Stimmzettel gewählt.

Demnach ist für das Jahr 1896 der Vorstand wie folgt zusammengesetzt:

Vorstand für das Jahr 1896.

Präsident:

H. Landolt.

Vice-Präsidenten:

C. Liebermann.

E. Fischer.

Cl. Winkler.

J. Volhard.

Schriftführer:

A. Pinner. **Ferd. Tiemann.**

Stellvertretende Schriftführer:

C. Schotten. **W. Will.**

Schatzmeister:

J. F. Holtz.

Bibliothekar:

S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:**Einheimische:**

G. Kraemer.

O. N. Witt.

E. Jacobsen.

H. Drehschmidt.

C. Scheibler.

C. A. Martius.

H. Wichelhaus.

H. Thierfelder.

Auswärtige:

G. Ciamician.

W. Nernst.

H. von Pechmann.

C. Schraube.

R. Hasenclever.

E. Baumann.

R. Schmitt.

B. Lepsius.

Zum Schluss sagt der Vorsitzende den Beamten der Gesellschaft, in erster Linie den Herren der Redaction und des Schriftamtes, sodann dem Schatzmeister, dem Bibliothekar, den Revisoren und speciell auch noch den Referenten im Namen des Vorstandes für ihre verdienstvolle Thätigkeit herzlichen Dank, worauf sich Hr. C. Scheibler erhebt, um den Gefühlen der Dankbarkeit Ausdruck zu geben, welche die Gesellschaft ihrem bisherigen Präsidenten für seine vortreffliche Geschäftsleitung schuldet. Die Versammlung wird um 9 $\frac{1}{2}$ Uhr geschlossen.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

F. Tiemann.

Jahres- der Kasse der „Deutschen

	M	S	M	S
Cassabestand am 14. December 1894	721	80
Einnahmen.				
Jährliche Beiträge für 1895 im Laufe des Jahres eingegangen	M 76,665.00			
Jährliche Beiträge für 1894 im Laufe des Jahres eingegangen	- 3,080.00			
Verkaufte Jahrgänge aus 1879 bis 1893, verkaufte General-Register und einzelne Hefte, im Laufe des Jahres eingegangen	- 3,587.00			
Zinsen auf das Gesellschafts-Vermögen vom 1./7. 1894 bis 1./7. 1895		83,282	00	
Auszahlung der Buchhandlung: Ausgleich der Abrechnung für 1894		6,841	00	
Coursgewinnt auf Beiträge vom Auslande		7,586	10	
		18	45	
Gesamt-Einnahme			97,677	55
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Verkauf von:				
M 25,000 Deutsche 3 1/2 % Reichsanleihe			26,251	65
Summa			124,651	00

Vermögens-Aufstellung.

	M	S	M	S
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss	380	60
Werthpapiere:				
M 198,000 Deutsche 3 1/2 % Reichsanleihe zu 104.25			206,415	00
Summa			206,745	60

Berlin, den 13. December 1895.

Der Schatzmeister:
J. F. Holtz.

Abschluss

Chemischen Gesellschaft für 1895.

Ausgaben.	M	S	M	S
Auszahlung an die Buchhandlung für Drucklegung der Berichte	M 35,768.00			
Porti-Auslagen der Buchhandlung auf versandte Berichte	- 15,772.20			
		51,540		20
Honorare:				
für zwei Gehülfen der Redaction	M 4,400.00			
für den Gehülfen der Schatzmeisterei	- 1,500.00			
für den Gehülfen des Secretariats	- 1,000.00			
für gelieferte Referate	- 3,901.90			
für Ordnen der Referate	- 2,300.00			
für das Register von 1894	- 2,376.50			
für gelieferte Patentberichte	- 920.00			
		16,398		40
Verschiedene:				
für die Bibliothek	M 1,324.40			
für die Redaction	- 678.00			
für die Schatzmeisterei	- 342.10			
für das Secretariat	- 3,644.20			
für gelieferte Sonderabdrücke	- 2,481.25			
für Bilder u. s. w.	- 655.00			
		9,124		95
Gesamt-Ausgabe			77,063	55
Ferner wurden der Kasse entzogen durch Ankauf von:				
M 45,000 Deutsche 3 $\frac{1}{2}$ % Reichsanleihe			47,256	85
Cassabestand am 13. December 1895			330	60
Summa			124,651	00

Berlin, den 13. December 1895.

Der Schatzmeister:
J. F. Holtz.

Für die Richtigkeit:

L. Schaeffer. Karl Keferstein. B. Genz.

Genehmigt und vollzogen:

Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 6 der Statuten am 1. December 1895 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

- | | |
|---|--|
| Albahary, Jaques, Berlin NW. | Buss, Friedr., Darmstadt. |
| Alexander, Walter, Darmstadt. | Busse, Georg, Berlin NW. |
| Altschul, Dr. Michael, Berlin N. | Callenbach, Joh. Anton, Leipzig. |
| Anbry, Prof. Louis, München. | Chamberlin, W. E., Crawfordsville, Indiana, U. S. A. |
| Archdeacon, W. H., Leeds. | Clairmont, Walter, Mülhausen i. E. |
| Arntz, E., Bonn. | Clayton, G. Christophe, Standfield, Wavertree, Liverpool. |
| Asch, G., Berlin N. | Clemm, Hans, Berlin NW. |
| Bach, Dr. Carl, Ludwigshafen a. Rh. | Clure, Prof. Edgar Mc., Eugene, Univ. of Oregon. |
| Balke, Dr. Paul, Leipzig. | Coblitz, Franz, München. |
| Bamberger, Heinr., München. | Conroy, Dr. James T., Woodstock, New Brighton, Cheshire, Engl. |
| Barell, E., Bern. | Dahl, G. A., Barmen. |
| Barralet, Edgar S., London NE. | Darbishire, Fr. Vernon, Leipzig. |
| Bartolotti, Prof. Dr. P., Melfi. | Detert, W., Kiel. |
| Base, Daniel, Baltimore. | Diamant, Jul., Wien IX. |
| Baucke, H., Delft. | Dimroth, Otto, München. |
| Baumann, Mor., Zürich-Enge. | Dobrin, C., Berlin. |
| Beensch, Leo, Berlin NW. | Donnan, Fred., Leipzig. |
| Beermann, Heinr., München. | Dorrer, Dr. Aug., Ludwigshafen a. Rh. |
| Berend, Prof. Dr. L., Kiel. | Eberhard, Dr. O., Ludwigslust. |
| Berkenheim, A. M., Moskau. | Edwards, Charles H., Göttingen. |
| Bigelow, J. Lawrence, Boston, Mass. | Edwards, Harold, Boston, Mass. |
| Blacher, Karl von, Riga. | Ehret, Herm., München. |
| Blank, R., Charlottenburg. | Ehring, Carl, München. |
| Blaskopf, Carl, Zürich. | Eitner, Dr. Paul, Heidelberg. |
| Bodewig, Dr. Anton, Biebrich. | Ekker, E. H., Nyverheid Enschede, Holland. |
| Bolam, Herbert Wm., Leipzig. | Elich, Dr. E., Berlin S. |
| Boot, J., Delft. | Euler, Hans von, Berlin W. |
| Brascamp, E. W., Amsterdam. | Ewing, Dr. Ard Mhor, Argyllshire, Kirn, Schottl. |
| Braun, E., Rostock i. M. | Fehlert, C., Berlin NW. |
| Braun, Jos., Berlin N. | Ferrand, Lucien, Paris. |
| Braun, Rich., Breslau. | Fink, E., Charlottenburg. |
| Brauns, Wilh., Quedlinburg. | Flebbe, Julius, Darmstadt. |
| Breull, P., Marburg. | Flimm, Dr. W., Darmstadt. |
| Brochet, André, Paris. | Fortner, Dr. Paul, Graz. |
| Bucher, Dr. J. E., Tufts College, Mass., U. S. A. | |
| Büsdorf, Hans, Zürich. | |
| Buisson, Otto, Darmstadt. | |
| Büllheimer, Friedr., München. | |
| Bürkhardt, Adolf, Tübingen. | |

- Francis, Dr. E. Francis, Kilmorey Park, Hoole, Chester, Engl.
 Frank, A., Berlin NW.
 Franz, Carl, Graz.
 Fritz, Victor, Berlin NW.
 Fuchs, Gotthold, Erlangen.
 Funcke, Dr. Friedr., Genf.
 Ganzert, Dr. Rob., Eisenach.
 Garner, J. Bert., Crawfordsville, Indiana.
 Gemuseus, Aug., Zürich.
 Gerichten, E. E. Heinrich, Strassburg i. E.
 Gerngross, Aug., Tübingen.
 Ginsberg, Max, Berlin W.
 Goecke, Wilh., München.
 Goeldner, M., Berlin.
 Görtz, Dr. Alphons, Darmstadt.
 Gossmann, Dr. H., Höchst a. M.
 Grab, Hugo, Genf.
 Graf, Franz, Erlangen.
 Granger, J. Darnell, Berlin.
 Grützner, Dr. Bruno, Breslau.
 Guericke, Rich., Göttingen.
 Guggenheimer, S., Genf.
 Haase, Dr. Herm., Berlin NW.
 Hailer, Dr. R., Ludwigshafen.
 Hartmann, E. N., Lelius Grove, Penna.
 Heidrich, H., Heidelberg.
 Heilbrun, Rich., Berlin NW.
 Heinecke, Alb., Berlin NW.
 Hemmelmayr von Augustenfeld, Dr. Franz, Linz.
 Hempel, Dr. Hans, Berlin N.
 Herbig, A. Göttingen.
 Herborn, H., Berlin NW.
 Herzfeld, Dr. Rob., Düsseldorf.
 Hilgers, Herm., Erlangen.
 Hillkowitz, Gabriel, Freiburg i. B.
 Hirst, H. R., Leeds.
 Höhnel, Max, Breslau.
 Hoff, E., Zürich.
 Hoyer, D. P. Leiden.
 Hülss, Karl, Jena.
 Illgen, Dr. Herm., Crimmitschau i. S.
 Ipatjew, Wladimir, St. Petersburg.
 Jacobson, Victor, Charlottenburg.
 Jansen, Dr. Rob., Victoriapark, Manchester.
 Jeller, Rud., Leoben.
 Jordan, C., Genf.
 Jordis, Dr. Eduard, Erlangen.
 Jorrey, Joseph, Cambridge, Mass.
 Jovan, Panaotovic, Berlin NW.
 Kaehlbrandt, Friedr., Strassburg i. E.
 Kalle, Wilh., Erlangen.
 Kassner, Oscar, Breslau.
 Keyes, H. Elmo, Bern.
 Kitzing, J., Dessau.
 Klamt, E., Berlin N.
 Klimont, Dr. J., Wien III.
 Kluge, Dr. Fritz, Allmendingen b. Ulm.
 Knorr, Eduard, Jena.
 Koebner, Dr. Paul, Hannover.
 König, Dr. Fritz, Genf.
 Köthner, Paul, Halle a. S.
 Kolb, Heinr., Heidelberg.
 Kopp, Dr. Carl, Zürich.
 Kraus, J. N., Berlin NW.
 Krauth, Wilh., Frankfurt a. M.
 Kreichgauer, Andreas, Halle a. S.
 Kreichgauer, Anton, Würzburg.
 Kröhnke, Otto, Kiel.
 Kroll, M., Lodz, Polen.
 Künmann, Otto, München.
 Kunath, Max, Leipzig.
 Kunze, Joh., Dornach i. E.
 Kanz-Krause, Dr. H., Lausanne.
 Kuzel, Dr. Hans, Higher Crumpsall, Manchester.
 Kym, Dr. Otto, Zürich.
 Lachmann, Arthur, München.
 Lachowicz, Prof. Dr. Br., Lemberg.
 Langfurth, Dr. Ad., Altona.
 Lareson, Axel, Upsala.

- Lauch, Dr. Rich., Elberfeld.
 Lehmann, A., Moskau.
 Lehmann, Apot., Berlin SO.
 Lehmann, L., Kiel.
 Lehmann, Dr. Max, Pomritz,
 Sächs. Ob.-Lausitz.
 Lehmkuhl, J. N., Berlin N.
 Levy, L., Berlin W.
 Lewinsky, Dr. M., Berlin W.
 Ley, Heinr., Würzburg.
 Liebrecht, Dr. A., Berlin SW.
 Linge, A. R. van, Delft.
 Lipcynski, Erich, Göttingen.
~~Loekhard, Heidelberg.~~
 Loebner, Dr. Paul, Silberhütte,
 Anhalt.
 Löffler, Dr. Peter, Frankfurt a. M.
 Loon, J. A. A. M. van, Delft.
 Luber, Prof. H., Augsburg.
 Lüdy, Dr. Fritz, Basel.
 Luxembourg, Dr. K., Rostock i. M.
 Lyon, Howard, New York.
 Lyons, Rob. E., Heidelberg.
 Mach, Heinr., Göttingen.
 Manchot, Wilh., München.
 Manck, Philipp, Weißenstephan
 b. Freising.
 Markusfeld, Jos., Genf.
 Meimberg, Franz, Zürich.
 Meinecke, C., Berlin NW.
 Meulen, P. H. van der, Amster-
 dam.
 Meyer, Hans, Wien I.
 Meyer, Hans, München.
 Meyer, Karl, München.
 Mohr, E. C. J., Haarlem.
 Müller, Dr. Karl, Meerane, Kgr.
 Sachsen.
 Müller, Erich, Berlin NO.
 Müller, Dr. Ferd., Frankfurt a. M.
 Napieralsky, Dr. Bernhard,
 Ostrowy, Russ. Pol.
 Naschhold, W., Stuttgart.
 Natan, Charles, London N.
 Neubert, Arthur, Dresden.
 Neumann, Franz, Göttingen.
 Neurath, Dr. Fr., Grünau bei
 Berlin.
 Niederhofheim, Dr. Rob.,
 Frankfurt a. M.
 Nötzel, M. Ferdinand, Leipzig.
 Nold, Aug., München.
 Oehler, Eugen, München.
 Oenslager, George, Cambridge,
 Mass.
 Ortman, Dr. A., Freudenthal,
 Oest.-Schles.
 Orton, K. J. P., Cambridge.
~~Paul, Joseph, Würzburg.~~
 Paulsen, O., Haus von Husen,
 Reval.
 Pauly, Dr. Herm., Berlin N.
 Paweck, H., Heidelberg.
 Perkin, J. Mollwo, Würzburg.
 Pfeiffer, Paul, Zürich V.
 Pherson, Prof. Mc. Wm., Co-
 lumbus.
 Plauge, Rud., Strassburg i. E.
 Poda, Enrico, Graz.
 Pollack, Fritz, Wien II.
 Prentice, Bertram, Halle a. S.
 Puckner, W. A., Heidelberg.
 Rateann, Dr. t. de, Jassy, Ru-
 mänien.
 Ratz, Dr. Florion, Graz.
 Raum, W., Heidelberg.
 Reindel, Hans, München.
 Reklinghausen, Max von,
 Heidelberg.
 Riddle, Heidelberg.
 Robitsek, Alfred, Bonn.
 Rochussen, F., Bonn.
 Rouffaer, H. A., Vreewyk b.
 Leiden.
 Rowe, G., Vanner, London E.
 Rubner, Prof. Dr. Max, Berlin W.
 Rubinovitsch, D., Berlin NW.
 Rüd, Herm., Heidelberg.
 Rufenacht, Ernst, Strassburg
 i. E.

- Ruff, Otto, Berlin N.
 Range, Paul, München.
 Schad, Dr. Philipp, Nortwich,
 Cheshire, Engl.
 Schander, A., Roitsch b. Halle.
 Scharff, Max, Jena.
 Scheele, Carl von, Upsala.
 Scheitlein, Emil, München.
 Scheitz, Paul, München.
 Sehey, L. T. C., Leiden.
 Schiele, Fritz, Leipzig.
 Schmidt, Alfred, Köln a. Rh.
 Schnell, Dr. Hans, Hannover.
 Schönherr, Hans, Darmstadt.
 Schorrlemmer, Karl, Darmstadt.
 Schröder, Franz, Leipzig.
 Schultze, Herm., München.
 Schumacher, Dr. Peter, Berlin N.
 Schwalm, Dr. Julius, Darmstadt.
 Schwarz, Ph., Marburg.
 Seitz, C. A. C., Zürich.
 Senninger, Dr. Herm., Passau.
 Serebrsakow, S. D., Moskau.
 Simon, Leo, München.
 Sommer, Rich., München.
 Sonnenfeld, Dr. Ernst, Budapest.
 Speyer, A., Berlin NW.
 Spivey, W. T. N., Cambridge.
 Stange, Dr. Otto, Elberfeld.
 Stanojewitsch, D. J., Stuttgart.
 Stelzner, Dr. Rob., Berlin NW.
 Stieglitz, Dr. Julius, Chicago.
 Stock, Dr. Aug., Erlangen.
 Stramer, Wilh., Erlangen.
 Strauss, Paul, Würzburg.
 Strehle, Arnold, Berlin N.
 Strömholm, David, Upsala.
 Tambor, J., Bern.
 Taverne, Dr. H. J., Rynkade
 b. Leiden, Holland.
 Thorpe, Heidelberg.
- Thun, Dr. Karl, Elberfeld.
 Tiesenholt, W., St. Petersburg.
 Torrey, H. A., Middletown, Conn.
 Towett, H. A. D., London.
 Uebel, Max, München.
 Uexhüll, Baron Alfred, Riga.
 Uhlmann, Karl, Dresden.
 Uhlmann, Paul, Dresden.
 Uhlmann, F., Genf.
 Umbgrove, Herm., Göttingen.
 Unger, Karl, Göttingen.
 Vanino, Dr. Ludw., München.
 Velde, Dr. Alb. van de, Gent.
 Verwey, A., Leipzig.
 Vortmann, Dr. Georg, Wien IX.
 Wacker, Dr. Leonhardt, München.
 Wagner, Prof. Georg, Warschau.
 Walker, J. Wallace, Leipzig.
 Walker, M. S., Baltimore.
 Wallace, E. C., Cincinnati, Ohio.
 Ward, Delancy W., New York.
 Wasiliew, N. S., Moskau.
 Weber, Karl, St. Petersburg.
 Weber, C. O., Crumpsall, Man-
 chester.
 Wegener, Wilh., Göttingen.
 Weiler, Max, Heidelberg.
 Wenzel, Ernst, Giessen.
 Wesenberg, Joh., Leipzig.
 Westphal, F., Berlin N.
 Whittelsey, Theodor, Göttingen.
 Witte, Dr. Fr. Carl, Rostock i. M.
 Wolf, Dr. Max, Zürich.
 Woltereck, H. C., New York.
 Wroblewaki, Dr. Aug., Krakau.
 Wulff, Ernst, Charlottenburg.
 Young, F. S., Cambridge.
 Zeschukowsky, S. N., Moskau.
 Zeiser, F., Heidelberg.
 Zeyneck, Dr. Rich., Wien.
 Zinkeisen, Ed., Kiel.

Ferd. Tiemann
 z. Z. Schriftführer.

