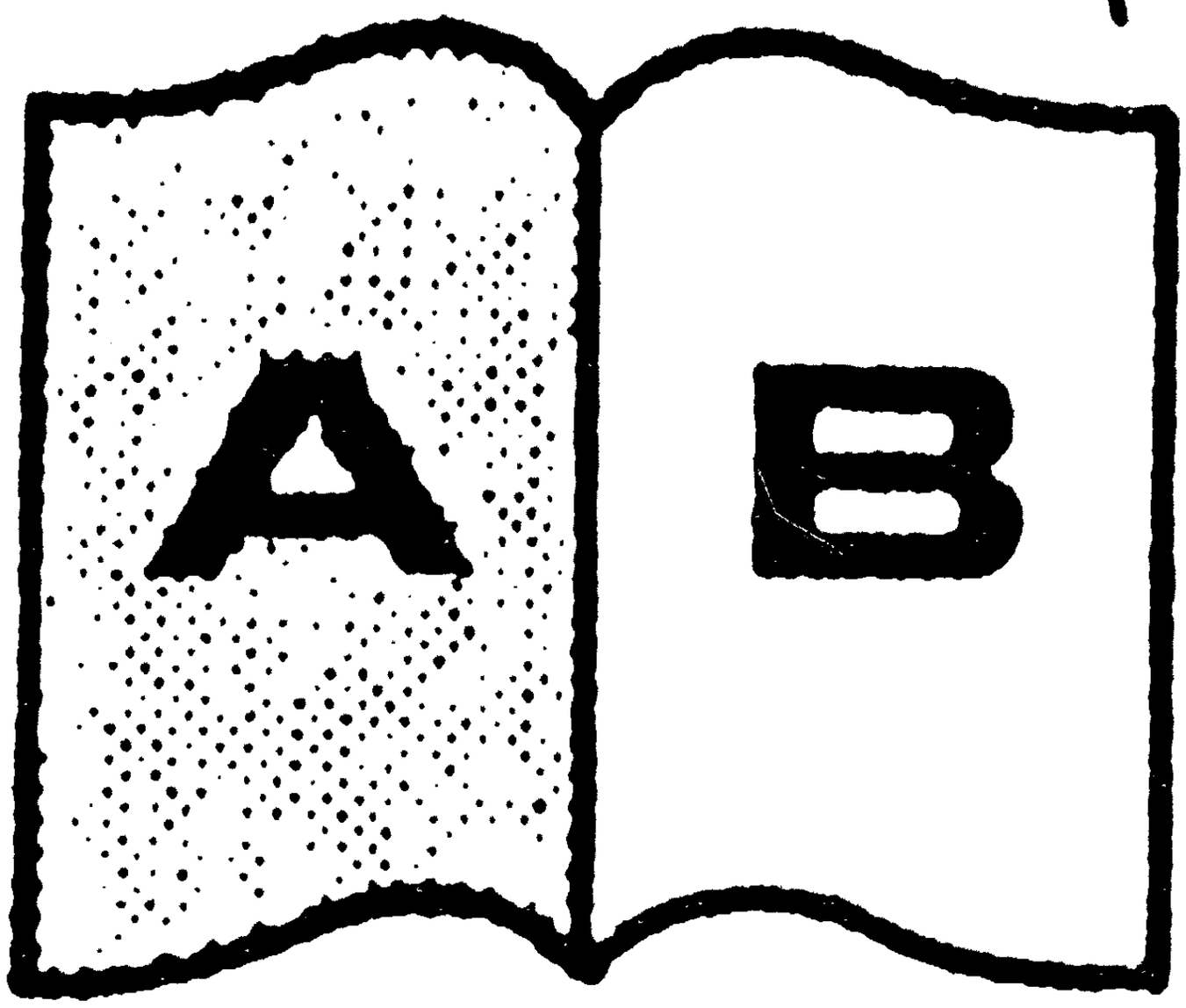
Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 3

1896

(٥)



BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.
STELLVERTRETENDER REDACTEUR: P. JACOBSON.

NEUNUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

BAND III.

BERLIN.
EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN
N.W. KARLSTRASSE 11
1896.

Sitzung vom 26. October 1896.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Der Vorsitzende theilt die Trauerbotschaft mit, dass die chemische Gesellschaft wiederum eines ihrer ältesten Mitglieder verloren hat. Am 13. October d. J. starb nach langer Krankheit im Alter von 54 Jahren

Dr. Eugen Sell,

Geheimer Regierungsrath, ordentliches Mitglied des Reichs-Gesundheitsamtes und Professor an der Universität sowie an der technischen Hochschule zu Berlin. Mit ihm ist ein Mann geschieden, welcher unserer Gesellschaft seit ihrer Gründung angehörte und derselben während vieler Jahre, von 1874 bis 1890, als Mitglied des Vorstandes hingebende Dienste geleistet hat.

Eugen Sell war am 5. April 1842 zu Bonn als Sohn des Geheimen Justizrathes Prof. Dr. Karl Sell geboren. Seine chemischen Studien begann er im Jahre 1859 an der dortigen Universität und setzte dieselben von 1861 an dem damals unter A. W. Hofmann stehenden Royal College of Chemistry in London fort. Nach Bonn zurückgekehrt, bestand er dort 1863 das philosophische Doctorexamen sowie die Staatsprüfung für das höhere Schulamt, und arbeitete sodann behufs weiterer chemischer Ausbildung zunächst im Laboratorium von R. Bunsen in Heidelberg und später in demjenigen von A. Würtz in Paris. Als 1865 A. W. Hofmann nach Berlin übergesiedelt und hier seine Lehrthätigkeit begonnen hatte, trat Sell bei ihm eine Assistentenstelle an, in welcher er während drei Jahren verblieb. Diese Zeit war für den Verstorbenen von besonders grossem Nutzen, sie machte ihn zum speciellen Schüler unseres unvergesslichen Altmeisters. Im Jahre 1869 habilirte er sich an der hiesigen Universität als Privatdocent und hielt von da an ohne Unterbrechung Vorlesungen über anorganische und organische Chemie; zugleich an der technischen Hochschule auch solche über chemische Analyse und die Prüfung von

Nahrungsmitteln. In Anerkennung seiner erfolgreichen Thätigkeit als Docent war er 1875 zum ausserordentlichen Professor an der Universität ernannt worden.

Die wissenschaftlichen Arbeiten, welche Sell in der genannten Periode seines Lebens veröffentlicht hat, liegen fast alle auf dem Gebiete der organischen Chemie. Die erste, im Jahre 1863 erschienene und aus dem Hofmann'schen Laboratorium in London stammende Abhandlung betraf eine Reihe neuer Derivate des Toluols, wie die Sulfotolylaminsäure, Mono- und Ditolylharnstoff, Tolylsuccinamid u. A. Darauf folgten Versuche über die Oxydation des Erythrits mit Hülfe von Platinschwarz, wobei Sell die Erythritsäure oder Trioxybuttersäure entdeckte. Die Berichte unserer Gesellschaft enthalten sodann viele theils von ihm allein, theils in Gemeinschaft Anderer ausgeführte Untersuchungen, wie über die Einwirkung von Quecksilberäthyl auf monobromessigsaures Aethyl, das Verhalten von Jod zu Knallquecksilber, die Einwirkung von Chlor auf Aethylsenföl — von Chlor sowie Brom auf Phenylsenföl — von Brom auf Natriumäthylat, und endlich über eine zu photographischen Zwecken geeignete Stickoxyd-Schwefelkohlenstofflampe. Zugleich gab Sell während dieser Zeit eine deutsche Bearbeitung von Naquet's Principes de chimie unter dem Titel: »Grundzüge der modernen Chemie« heraus.

Ein wichtiger Wendepunkt in Sell's Leben fand statt, als er im Jahre 1877 in das Reichs-Gesundheitsamt eintrat, zunächst als Hülfsarbeiter, vom 1. Januar 1879 an als ordentliches Mitglied und Kaiserlicher Regierungsrath. In dieser Behörde hat er bis zum Schlusse seines Lebens gewirkt und eine ungemein erfolgreiche Thätigkeit entwickelt. Selbstverständlich bewegen sich von da an alle Arbeiten Sell's auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie; viele derselben sind in den »Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte« veröffentlicht worden, wie diejenigen über Wasseranalyse, Kunstbutter und ihre Unterscheidung von Milchbutter, Branntwein und seine Verunreinigungen, Brot, und viele andere. Ein grosser Theil seiner Wirksamkeit erstreckte sich auf die Vorbereitungen zum Erlass der verschiedenen Gesetze betreffend den Verkauf von Nahrungsmitteln, gesundheitsschädlichen Farben, Ersatzmitteln für Butter und die Besteuerung des Branntweins. Ebenso war er an der Herausgabe der deutschen Pharmakopoe und der Regelung der Staatsprüfung für Nahrungsmittelchemiker betheiligt. Nicht nur durch diese Arbeiten, zu welchen ihn seine umfassenden Kenntnisse in der Chemie sowie in andern die Hygiene betreffenden Fächern besonders befähigten, hat sich Sell grosse Verdienste erworben, sondern auch durch die musterhafte Führung des dem Gesundheitsamte zugehörigen Laboratoriums, in welchem er zahlreiche, der Nahrungsmittelchemie sich widmende junge Chemiker heranbildete.

Noch vor wenigen Jahren kräftig und lebensfroh, begann Seit Ende 1895 an einem Herzleiden zu erkranken, so dass er seine Thätigkeit einstellen musste. Weder ärztliche Hülfe noch die aufopfernd ste Pflege durch seine Angehörigen vermochten Linderung mehr zu bringen; der Zustand verschlimmerte sich, bis endlich der Tod ihm Erlösung brachte.

Ein ungemein grosser Freundeskreis betrauert den Verstorbenen. Seine seltene Herzensgüte und die immer wohlwollende Bereitwilligkeit, durch seine Kenntnisse und Erfahrungen andern nützlich zu sein, haben ihm im Leben viele Zuneigung und herzliche Freundschaft erworben. Dies trat in schöner Weise zu Tage bei der feierlichen Leichenbestattung, an welcher die Spitzen aller staatlichen und wissenschaftlichen Corporationen, mit denen der Hingeschiedene in Verbindung gestanden hatte, die Vertreter der Studentenschaft und alle näheren Fachgenossen sich betheiligten. Zahlreiche Kränze, darunter einer von Ihrer Majestät der Kaiserin, bedeckten den Sarg, welcher auf dem Invaliden-Kirchhof der Erde übergeben wurde.

Nur in diesen kurzen Umrissen war es an dem heutigen Abend möglich, unseres verstorbenen Mitgliedes zu gedenken. Ein ausführlicher Nekrolog, welcher in dem Schlussheft des Jahrganges erscheinen wird, ist bereits von Freundeshand zugesichert.

Die Anwesenden ehren das Andenken des Verstorbenen durch Erheben von den Sitzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Zimberg, Dr. Sr., Jersitz
Fraenkel, Ernst, Leobschütz
Kratz, Dr. K., Giessen
Jacobs, Dr. Jean, Rolandseck.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Falck, Dr. Richard, Friedberg i. Hessen (durch A. Werner und C. Schall)
Berneike, M. Louise, Brooklyn, N. Y. Girls' High School (durch J. M. Stillmann und G. M. Richardson)
Warts, Carl, Waldhof b. Mannheim (durch F. Engelhorn und E. Köhner)

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstandssitzung vom 15. October 1896.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

703. Beilstein, F., Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lfrg. 65—66. Braunschweig 1896.
791. Patentamt, Kaiserliches. Katalog der Bibliothek des —. Berlin 1896.
792. Freer, Paul C. Descriptive inorganic general chemistry. Boston 1894.
800. Deutscher Apotheker-Verein. Festschrift des — zur 25. Hauptversammlung. Berlin 1896.
801. R. Università di Padova. Onoranze centenarie a Galileo Galilei. Dicembre 1892. Padova 1896.
802. Ziegler, Julius u. Walter König. Das Klima von Frankfurt a. M. Frankfurt a. M. 1896.

Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: A. Pinner.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 15. October 1896.

Anwesend die Herren Vorstandsmitglieder: H. Landolt, E. Fischer, S. Gabriel, E. Jacobsen, G. Kraemer, C. Liebermann, A. Pinner, C. Scheibler, C. Schotten, F. Tiemann, H. Wichelhaus, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

Auszug aus No. 44. Der Vorstand stimmt dem von der Vertragscommission vorgelegten Entwurf eines Vertrages mit der Buchhandlung R. Friedlaender & Sohn über den Commissions-Verlag des chemischen Centralblattes zu.

Auszug aus No. 45. Auf Anregung des Redacteurs beschliesst der Vorstand, dem Regierungsrath Hrn. Dr. F. v. Dechend, welcher zum 1. October dieses Jahres aus der Redaction der »Berichte« geschieden ist, in einem Schreiben den Dank für die langjährigen hervorragenden Dienste auszusprechen, die er der Gesellschaft geleistet hat.

48. Hr. E. Fischer berichtet über den Plan, ein Kekulé-Denkmal zu errichten, und verliest das folgende Protocoll:

Protocoll.

Im Sitzungssaal der chemischen Abtheilung traten am 22. September 1896 die auf der Naturforscher-Versammlung in Frankfurt a/M. anwesenden Schüler von August Kekulé zusammen, um über die Ehrung des Andenkens an den am 13. Juli dieses Jahres heimgegangenen grossen Meister der Chemie zu berathen. Sie beschlossen durch eine Sammlung die Mittel für ein Standbild aus Erz zu be-

schaffen, das dem gefeierten Lehrer und Forscher vor dem chemischen Institut der Universität Bonn, der langjährigen Stätte seiner Wirksamkeit, errichtet werden soll.

Das Präsidium der deutschen chemischen Gesellschaft vertreten durch den zeitigen Vicepräsidenten Hrn. Emil Fischer aus Berlin erklärte, dass der Vorstand wohl geneigt sein werde, die Versendung eines Aufrufes durch die Berichte, sowie den Empfang und die Verwaltung der eingehenden Spenden in die Hand zu nehmen.

Zur Abfassung der Lebensbeschreibung von August Kekulé für die Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft wurde Hr. Anschütz aus Bonn, der am längsten dem berühmten Gelehrten zur Seite stand, ausersehen. Da Hr. Anschütz sich bereit erklärte diese Aufgabe zu übernehmen, so soll dem Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft in diesem Sinne berichtet werden.

An der Sitzung nahmen die folgenden Herren Theil:

Anschütz aus Bonn, A. v. Baeyer aus München, Bernthsen aus Ludwigshafen a/Rh., Börnstein aus Berlin, Bredt aus Bonn, Emil Fischer aus Berlin, Laar aus Bonn, Ladenburg aus Breslau und Reitter aus Bonn.

Frankfurt a/M., 22. September.

Mit den obigen Beschlüssen erklärten sich nachträglich noch die folgenden nicht in der Sitzung wohl aber zur Zeit in Frankfurt anwesenden ehemaligen Schüler von August Kekulé einverstanden:

Brunck aus Ludwigshafen a/Rh., Franchimont aus Leiden, J. H. van't Hoff aus Berlin, Zincke aus Marburg i/H.

Frankfurt a/M., 24. September.

Der Vorstand beschliesst demgemäss, seinerzeit die Versendung des Aufrufs zur Errichtung eines Kekulé-Denkmals, sowie den Empfang und die Verwaltung der eingehenden Spenden zu übernehmen. Gleichfalls findet die Mittheilung, dass Hr. Anschütz eine Lebensbeschreibung Kekulé's abzufassen bereit sei, die lebhafteste Zustimmung des Vorstands.

Ein Bericht der Buchhandlung R. Friedlaender & Sohn über etwa mögliche Porto-Ersparnisse beim Versand der Berichte gelangt zur Verlesung. Aus dem Bericht ergiebt sich, dass einer möglichen, jedenfalls nur unerheblichen Ersparniss die Pünktlichkeit und Sicherheit der Expedition zum Opfer gebracht werden müsste.

Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: F. Tiemann.

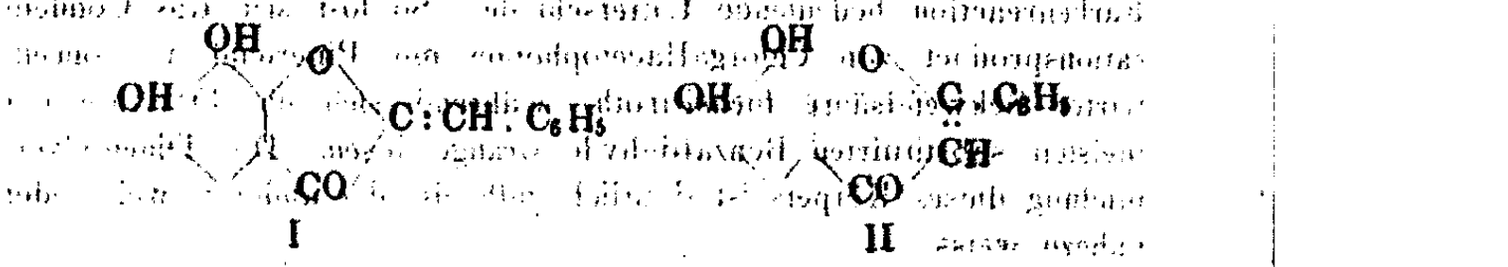
Mittheilungen.

456. P. Friedländer und R. Löwy: Ueber Flavonderivate. III.

(Eingegangen am 12. October.)

Vor Kurzem berichtete der Eine von uns zusammen mit H. Rüdt[1]) über Verbindungen, welche durch Einwirkung von Benzaldehyden auf Orthooxyacetophenonchloride entstehen.

Von den zunächst wahrscheinlichsten Constitutionsformeln:



wurde die zweite bevorzugt, die Substanzen also als Flavonderivate aufgefasst und mit den natürlichen gelben Farbstoffen (Fisetin, Quercetin etc.) in nahen Zusammenhang gebracht.

Gegen diese Auffassung wenden sich neuerdings L. Kesselkaul und St. v. Kostanecki[2]) mit Gründen, die uns nicht schwerwiegend genug erscheinen, um unsere Ansicht zu ändern.

Einige dieser Einwände haben wir in einer früheren Mittheilung schon besprochen; auf einige andere sei es gestattet, hier noch kurz einzugehen.

Die aus Chlorgallacetophenon und Benzaldehyd entstehende Verbindung (Dioxyflavon) löst sich in conc. Schwefelsäure orange, während alle bekannten Oxyxanthone und Oxyflavone mit rein gelber Farbe in Lösung gehen.

Die Verbindung giebt einen gelben neutralen Diäthyläther, während alle neutralen Dialkyläther der Oxyxanthone und Oxyflavone vollständig weiss sind.

Zunächst scheint es uns sehr bedenklich, eine so weit gehende Analogie zwischen Xanthon- und Flavon-Derivaten anzunehmen, dass man die Farbenreaction der ersteren stets bei letzteren erwarten dürfte. Beide Gruppen stehen etwa im Verhältniss von Anthrachinon- zu Naphtochinon-Derivaten.

Für die Aufstellung einer allgemein gültigen Regel für die Farbenreaction der Flavonderivate ist aber das experimentelle Material ein noch zu dürftiges. Wir kennen nur eine Verbindung, welche sich direct mit unserer Substanz vergleichen lässt — das Chrysin —, und

[1]) Diese Berichte 29, 878. [2]) Diese Berichte 29, 1886.

gerade dieses liefert keine neutralen Dialkyläther. In seinen Farbenreactionen ist es vom Orthodioxyflavon nicht verschiedener, als etwa das Alizarin vom Purpuroxanthin.

Die von Herzig untersuchten natürlichen Farbstoffe sind aber nicht Flavon-, sondern Flavonol-Derivate, und es ist a priori zu erwarten, dass der Eintritt eines Hydroxyls, benachbart zur Carbonylgruppe, einen grösseren Einfluss auf das chemische und physikalische Verhalten der Flavonderivate ausüben wird, als eine Substitution im Benzolkern.

Wie aus dem Folgenden hervorgeht, zeigen auch die zweifellos structuridentischen substituirten Flavonderivate hinsichtlich ihrer Farbenreaction bedeutende Unterschiede. So löst sich das Condensationsproduct von Chlorgallacetophenon mit Piperonal in concentrirter Schwefelsäure fuchsinroth, während sich die Derivate der meisten substituirten Benzaldehyde orange lösen. Die Diacetylverbindung dieses Körpers ist deutlich gelb, die der anderen weiss oder nahezu weiss.

Viel entscheidender scheint uns in dieser Frage eine Beobachtung, die merkwürdigerweise L. Kesselkaul und St. v. Kostanecki in ihrer Kritik gar nicht discutirt haben. Es ist dies die Bildung von Acetophenon beim Erhitzen unseres Körpers mit Natronlauge. Wir haben diesen Zerfall, auf den wir schon in unserer vorläufigen Mittheilung hinwiesen, seither quantitativ zu verfolgen gesucht und erhielten beispielsweise bei mehrstündigem Erhitzen mit überschüssiger Natronlauge im Rohr auf 180—200° 12—14 pCt. Acetophenon vom Gewicht des angewandten Farbstoffs (Theorie 47.2 pCt.), ohne behaupten zu wollen, dass hiermit bereits die grösstmögliche Ausbeute erreicht sei.

Nun liefert Chrysin nach J. Picard[1]) bei der gleichen Spaltung nur 5—6 pCt. Acetophenon, also kaum halb soviel, und doch war diese secundär verlaufende Reaction seinerzeit für St. v. Kostanecki maassgebend und, wie wir auch jetzt noch glauben, mit Recht, um daraus die Formel eines Dioxyflavons abzuleiten. Legt derselbe aus uns unbekannten Gründen darauf keinen Werth, so fällt die wichtigste Stütze für diese Formel fort (denn den Beobachtungen von Picard hat St. v. Kostanecki nichts wesentlich Neues hinzugefügt), und es wären dann mit Sicherheit nur Flavonolderivate, aber kein einziges Flavonderivat bekannt.

Wir sind damit beschäftigt, noch weitere Stützen für unsere Ansicht beizubringen, und möchten angesichts der Publication von L. Kesselkaul und St. v. Kostanecki nochmals die Bitte aussprechen, uns die Bearbeitung dieser von uns gefundenen Körperklasse für einige Zeit zu überlassen.

[1]) Diese Berichte 7, 888.

Für die Darstellung der nachstehend beschriebenen Flavonderivate wurden stets gleiche Moleküle Chlorgallacetophenon und des betreffenden Benzaldehyds in Wasser resp. verdünntem Alkohol gelöst und mit etwas concentrirter Kalilauge versetzt. Die Reaction, welche in den meisten Fällen schon in der Kälte schnell und quantitativ verläuft, ist an der eintretenden intensiven Färbung zu verfolgen. Aus der alkalischen Lösung wurden dann die entstandenen Condensationsproducte durch Ansäuern ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig gereinigt. Man erhält identische Verbindungen, wenn man die betreffenden Benzaldehyde mit Anhydroglycopyrogallol alkalisch oder sauer condensirt.

Chlorgallacetophenon und Benzaldehyd.

Unsere früheren Angaben, sowie die von L. Kesselkaul und St. v. Kostanecki möchten wir durch die folgenden Angaben ergänzen.

Versetzt man die alkoholische Lösung der Verbindung mit conc. Salzsäure, so färbt sie sich intensiv roth und scheidet schöne rothe Nadeln ab, die wir für ein Additionsproduct gleicher Moleküle Salzsäure und Dioxyflavon halten. Leider gelang es nicht, die Verbindung ohne Zersetzung zu trocknen, da sie ausserordentlich leicht Salzsäure verliert. Bei der Analyse wurden stets zu niedrige Zahlen gefunden. Wasser färbt dieselbe momentan hellgelb unter Spaltung in die Componenten. Aehnliche Substanzen entstehen bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure.

Von den Salzen des Dioxyflavons mit Metalloxyden erwähnen wir das Bleisalz, braunroth (amorph), das Eisenoxydsalz (dunkelbrauner amorpher Niederschlag), das Thonerdesalz (orangerothe Nadeln). Ein in dunkelvioletten Nadeln krystallisirendes Barytsalz erhielten wir auf Zusatz von Barytwasser zur Lösung in heissem verdünntem Alkohol; dasselbe scheint der Formel $(C_{15}H_9O_4)_2Ba$ (gefunden Ba 22.91 pCt.) zu entsprechen.

Die Dibenzoylverbindung erhielten wir durch Schütteln der kalten alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid und Umkrystallisiren der sich ausscheidenden Verbindung aus Eisessig. Farblose kurze Nadeln vom Schmp. 192.5—194°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_8O_4(COC_6H_5)_2$.

Procente: C 75.82, H 3.90.

Gef. » » 74.77, » 4.05.

Durch Einwirkung von Jodmethyl und Natronlauge auf die methylalkoholische Lösung erhält man beim Arbeiten auf dem Wasserbad vorzugsweise den Monomethyläther, welcher sich in Natronlauge nicht mehr violetroth, sondern gelbbraun löst; er krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 158° und wird von conc. Schwefelsäure orange gelöst.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_8O_4 . CH_3$.
Procente: C 71.64, H 4.47.
Gef. » » 71.11, » 4.72.

Wendet man etwas überschüssiges Jodmethyl an und erhöht die Einwirkungstemperatur durch Erhitzen im Rohr auf 100—120°, so resultirt der neutrale Dimethyläther, der sich in Alkalien nicht mehr löst. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 148—149.5°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_8O_4(CH_3)_2$.
Procente: C 72.34, H 4.96.
Gef. » » 72.09, » 4.70.

Concentrirte Schwefelsäure löst auch diese Verbindung, welche wesentlich heller gefärbt ist als die unmethylirte, orange.

Von Reductionsmitteln (Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung) wird Dioxyflavon zu einer leicht veränderlichen farblosen Substanz reducirt, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Chlorgallacetophenon und Salicylaldehyd.

Das Condensationsproduct krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 214—216°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_5$.
Procente: C 66.66, H 3.70.
Gef. » » 66.42, » 4.32.

Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, löslich in Natronlauge violetroth, in Soda kirschroth, in concentrirter Schwefelsäure orange.

Die Triacetylverbindung, seidenglänzende, weisse Nadeln, schmilzt bei 160°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_7O_5(CO.CH_3)_3$.
Procente: C 63.63, H 4.04.
Gef. » » 63.63, » 4.12.

Chlorgallacetophenon und Metaoxybenzaldehyd.

Das isomere Trioxyflavon bildet, aus Alkohol krystallisirt, gelbe, bei 221—223° schmelzende Nadeln und ist in seinem Verhalten und seinen Farbenreactionen dem obigen sehr ähnlich.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_5$.
Procente: C 66.66, H 3.70.
Gef. » » 66.67, » 3.82.

Triacetylderivat, weisse seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 166—167°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_7O_5(CO.CH_3)_3$.
Procente: C 63.64, H 4.04.
Gef. » » 63.73, » 4.28.

Kalte verdünnte Natronlauge zersetzt diese, wie auch die übrigen Acetylderivate nicht. Beim Erwärmen tritt unter allmählicher Verseifung Violetfärbung und Lösung ein.

Das Tribenzoylderivat bildet seidenglänzende weisse Nadeln vom Schmp. 173°, fast unlöslich in Alkohol, etwas leichter löslich in Eisessig.

Chlorgallacetophenon und Paraoxybenzaldehyd.

Die Condensation mit Natronlauge verläuft hier nicht ganz so glatt, wie in den anderen Fällen. Das isomere Trioxyflavon bildet rhomboëdrische gelbe Krystalle vom Schmp. 220°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_5$,
Procente: C 66.66, H 3.70.
Gef. » » 66.62, » 3.48.

Triacetylverbindung, weisse Nadeln vom Schmp. 199—201°.

Chlorgallacetophenon und *m*-Nitrobenzaldehyd.

Das in rothgelben Nadeln krystallisirende Condensationsproduct zeichnet sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Schmp. 219—221°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_9O_4NO_2$,
Procente: N 4.64.
Gef. » » 5.32.

Das Acetylderivat bildet seidenglänzende weisse Nadeln, die unter Zersetzung und vorheriger Gelbfärbung bei 218—219° schmelzen.

Chlorgallacetophenon und Dimethyl-*p*-Amidobenzaldehyd.

Die Darstellung des Aldehyds erfolgte nach den Angaben von G. Zierold (D. R. P. 61551) durch Stehenlassen einer Mischung von 14 Th. Chloral, 12 Th. Dimethylanilin, 9 Th. Phenol und Zersetzen des gebildeten, als salzsaures Salz isolirten Dimethylparaamidophenyloxytrichloräthans durch Aetzkali.

Aus der alkalischen violetrothen Condensationsflüssigkeit fällt Essigsäure das Dimethylamidodioxyflavon in glänzenden dunkelrothen rhomboëdrischen Täfelchen, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich sind. Schmp. 203°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_9O_4N(CH_3)_2$,
Procente: C 68.69, H 5.05.
Gef. » » 69.12, » 4.95.

Wie zu erwarten, löst sich der Körper sowohl in Säuren als in Alkalien.

Die Acetylverbindung bildet seidenglänzende hellrothe Nadeln vom Schmp. 182°.

Chlorgallacetophenon und Dichloraldehyd.

Gelbe Nadeln, die bei ca. 210° unter Zersetzung schmelzen. (Cl. gef. 21.7, ber. 21.9 pCt.)

Das Acetylderivat ist farblos und schmilzt bei 189—191° unter Zersetzung.

Chlorgallacetophenon mit Piperonal.

Die Condensationsproducte des Piperonals mit chlorirten Oxyacetophenonen zeichnen sich durchgängig durch eine grosse Krystallisationsfähigkeit und intensivere Färbung aus.

Das Product aus Chlorgallacetophenon bildet prächtige rothgelbe Nadeln, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind; würend es sich in der Farbe seiner Lösungen in Soda (braunroth) und in Natronlauge nur wenig von den oben beschriebenen Substitutionsproducten unterscheidet, löst es sich in concentrirter Schwefelsäure nicht orange, sondern fuchsinroth. Schmp. 221°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}O_6$.
Procente: C 64.22, H 3.67.
Gef. » » 64.48, » 3.88.

Im Gegensatz zu den obigen Diacetyldioxyflavonen erhielten wir die Diacetylverbindung dieses Körpers bisher nur in deutlich gelb gefärbten Nadeln, die Farbe änderte sich weder bei wiederholtem Behandeln mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron, noch beim Umkrystallisiren oder Kochen mit Thierkohle.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_8O_6(COCH_3)_2$.
Procente: C 62.82, H 3.66.
Gef. » » 63.10, » 3.67.

Das Gleiche gilt von der Dibenzoylverbindung, welche in deutlich gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 178° krystallisirt.

Chlorgallacetophenon und Furfurol.

Die Vereinigung beider Substanzen erfolgt genau in derselben Weise, wie bei den aromatischen Aldehyden. Der entstehende Körper, welcher in den physikalischen Eigenschaften mit den oben beschriebenen grosse Aehnlichkeit besitzt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen gelben Nadeln, welche unter vorheriger Bräunung (bei 218°) bei 224—225° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_8O_5$.
Procente: C 63.93, H 3.27.
Gef. » » 63.11, » 3.45.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung gelblichroth in einer Nüance, welche etwa die Mitte hält zwischen den Farbreactionen der Condensationsverbindungen aus Benzaldehyd und Piperonal.

Die Diacetylverbindung krystallisirt aus Eisessig in seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 201°, deren blassgelbe Färbung der Verbindung eigen zu sein scheint.

Wien, technolog. Gewerbemuseum.

457. S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch: Ueber die Elektrolyse der Salze und Basen neben Ammoniak.

(Auszug aus der Mittheilung der königl. serb. Akademie der Wissenschaft.)

(Eingegangen am 22. October.)

Bei der Elektrolyse des Ammoniaks im Hofmann'schen Dreischenkelrohre erhält man bekanntlich stets eine zu geringe Menge Stickstoff. Wir haben die hierbei sich abspielenden secundären chemischen Vorgänge untersucht und die Ursache dieses Fehlers sowie die Bedingungen zur Beseitigung desselben gefunden.

Die Elektrolyse der Lösung eines Gemisches von Kochsalz und Ammoniak wird bisher so aufgefasst, dass von den in Freiheit gesetzten Ionen Natrium auf das Wasser und Chlor auf das Ammoniak wirken, so dass im ersten Falle Wasserstoff und im zweiten Stickstoff ausgeschieden werden. Es finden aber noch andere Processe am positiven Pole statt, welche den Mangel an freiem Stickstoff verursachen.

Wir haben uns eines Hofmann'schen Apparats bedient[1]). Um die Bildung des Carbamids und anderer Verbindungen zu vermeiden, welche nach Millot'schen[2]) Angaben bei Verwendung von Kohlenelektroden am positiven Pole entstehen, haben wir die Kohlenelektroden durch Graphitelektroden ersetzt, indem wir am positiven Pol welche ausgeglühte Bleistifte von 2 und 5 mm Dicke, am negativen Pol Platindrähte als Elektroden benutzten. Die Elektroden wurden bis zur Höhe, wo die Schenkel der Röhre mit einander verbunden sind, in Glasröhrchen eingeschmolzen. Auf diese Weise wurden alle fremden Einflüsse auf die entwickelten Ionen beseitigt.

Wir unterwarfen eine Kochsalzlösung mit grösserem oder kleinerem Zusatz von Ammoniak der Elektrolyse und konnten niemals auf 3 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Stickstoff bekommen, sondern höchstens 0.9 Vol. Nach der Elektrolyse enthält die im positiven Schenkel befindliche Flüssigkeit Hypochlorit und die Elektrode selbst Chlorstickstoff, da sie beim Glühen stark knallte. Das Chlor wird also nicht nur zur Befreiung des Stickstoffs aus dem Ammoniak, sondern auch zur Bildung von Hypochlorit und von Chlorstickstoff verbraucht. Nitrite, Nitrate und Chlorate konnten nicht nachgewiesen werden.

Alle diese Salze kann man durch Zinkjodidstärkelösung erkennen. Hypochlorite erzeugen auch in neutraler oder schwach alkalischer Lösung eine intensive tiefblaue Färbung; die Nitrite zeigen diese Färbung nur in angesäuerter Lösung, die Chlorate nur in Gegenwart von Salzsäure und die Nitrate erst dann, wenn sie mit Zink reducirt sind.

---

[1]) Diese Berichte 2, 241; 15, 2665.

[2]) Diese Berichte 18, Ref. 589; 19, Ref. 814.

Die secundären Processe der Elektrolyse, welche am positiven Pole stattfinden, können auf zweierlei Weise gedeutet werden. Da Chlor mit Ammoniak bekanntlich entweder Stickstoff oder Chlorstickstoff erzeugt, je nachdem Ammoniak oder Chlor im Ueberschusse vorhanden ist, so könnte der gebildete Chlorstickstoff mit Ammoniak unter Freiwerden von Stickstoff, mit Wasser nach Seliwanow[1]), unter Bildung von unterchloriger Säure zerlegt werden. Wahrscheinlicher ist es jedoch, dass das Hypochlorit ein directes Product der Einwirkung des Chlors auf Ammoniumhydrat ist; es entsteht in ähnlicher Weise wie Alkalihypochlorite durch die Wirkung des Chlors auf Alkalihydrate. Die letztere Auffassung gründen wir auf den Umstand, dass Chlorwasser mit Ammoniak zusammengemischt thatsächlich Ammoniumhypochlorit liefert. Wenn das Hypochlorit bei dieser Reaction eine gewisse Grenze erreicht hat, setzt es sich mit Ammoniak unter Bildung von Chlorstickstoff um, wie Balard[2]) gezeigt hat, und dieser zersetzt sich mit Ammoniak unter Freiwerden von Stickstoff.

Wieviel von dem gebildeten Hypochlorit unzersetzt bleibt, hängt von der Temperatur und der Concentration der Lösung ab. Die Menge des unzersetzten Hypochlorits ist grösser, wenn die Temperatur niedriger und die Lösung an Ammoniak ärmer ist. Wenn das Hypochlorit nicht mehr bestehen kann, wird die ganze Menge des elektrolysirten Chlors zur Bildung von Stickstoff verbraucht. In diesem Falle werden Wasserstoff und Stickstoff in richtigem Verhältnisse 3 : 1 gewonnen. Die Versuche haben diese Voraussetzung bestätigt. Die Lösung wurde im Hofmann'schen Apparate erhitzt, indem wir denselben von unten bis zur Hälfte mit Kautschukschlauch umwickelten, durch welchen Wasserdampf geleitet wurde. Auf diese Weise kann man nur schwache ammoniakalische Kochsalzlösungen (1 : 9) elektrolysiren, weil sonst zu viel Ammoniakgas in die elektrolytischen Gase hineinkommt. Diese Gase wurden in graduirte, mit angesäuertem Wasser gefüllte Röhren übergeführt und gemessen und zeigten das Verhältniss 3 : 1. Das Hypochlorit konnten wir in diesem Falle nicht nachweisen.

Die Elektrolyse des Kaliumbromids, Jodids und Fluorids in Gegenwart von Ammoniak wurde ebenfalls ausgeführt. Hierbei constatirten wir Hypobromit und Hypojodit, wie auch bedeutende Mengen von Jodstickstoff, Bromstickstoff, Fluorstickstoff und Hypofluorit dagegen waren nicht zu finden. Da bei der Elektrolyse des Kaliumfluorids keines der erwähnten secundären Producte gefunden wurde, trotzdem aber nicht genügend Stickstoff sich bildete, so muss das entwickelte Fluor sich mit der Elektrodensubstanz verbinden.

---

[1]) Diese Berichte 27, 1016. [2]) Ann. Chim. Phys. (3) 15, 83.

Wir führten auch einige Elektrolysen des Kaliumhydrats und Kaliumsulfats neben Ammoniak aus und fanden am positiven Pole Stickstoff mit einer kleinen Beimengung von Sauerstoff. Ein Mangel an Stickstoff, und sogar ein bedeutender, ist auch hier vorhanden; aber im Schenkel dieses Poles wurden die Nitrite nachgewiesen. Der bei der Elektrolyse entstandene Sauerstoff wurde also zur Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoff und Nitrit verbraucht.

Es war von Interesse, das Ammoniumhydrat direct zu elektrolysiren. Da sich die gesättigte Ammoniaklösung schwer elektrolysirt, haben wir mit Wasser verdünnte Lösungen verwendet. Auch in diesem Falle fanden wir weniger Stickstoff, als die Theorie verlangt, aber im positiven Schenkel haben wir Nitrit nachgewiesen. Hier wird also der entstehende Sauerstoff zur Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoff und Nitrit verbraucht.

Als Beispiel von solchen Wirkungen des nascenten Sauerstoffs können wir noch die Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure neben Salzsäure anführen. Bei dieser Elektrolyse wird am positiven Pole nur Chlor in Freiheit gesetzt, was der oxydirenden Einwirkung des Sauerstoffs auf Salzsäure zuzuschreiben ist.

Diese Studien der Wirkung der Ionen auf andere Verbindungen werden wir weiter verfolgen.

Chemisches Laboratorium an der Hochschule zu Belgrad.

458. Carl Goldschmidt: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff.

(Eingegangen am 27. October.)

Mit dem Studium der Reactionsproducte des Formaldehyds auf salzsaure Amine beschäftigt, habe ich auch die Einwirkung von Formaldehyd auf salzsauren Harnstoff in den Kreis der Betrachtung gezogen.

Harnstoff wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und überschüssiger Formaldehyd zugegeben; nach einer Stunde scheidet sich ein dicker, weisser, körniger Niederschlag aus, für den ich kein Lösungsmittel fand; der Körper wurde mit Aether, Alkohol und Wasser öfters gewaschen und getrocknet.

Die Resultate der Analysen waren folgende:

Analyse: Ber. für $C_3H_6N_4O_3$.

Procente: C 34.49.

Gef. » » 34.72, 34.93, 34.11, 34.56.

Procente: H 5.8. N 32.19.

Gef. » » 5.96, 6.21, 6.32, 5.33, 32.88, 32.57, 32.28.

Es treten also zwei Moleküle Harnstoff zusammen mit drei Molekülen Formaldehyd unter Austritt von zwei Molekülen Wasser.

Starke Säuren zersetzen die Verbindung, Alkalien sind ohne Einfluss darauf.

Auch bei Abwesenheit von Säure entsteht der Körper, doch ist er dann schwer rein zu erhalten.

Möglicherweise eignet sich der Körper zur Bestimmung von Harnstoff, da die Fällung eine fast quantitative zu sein scheint.

Was die Constitution der Verbindung anlangt, so könnte sie sein:

$$NH_2 . CO . N(CH_2)CO . N(CH_2)CO . NH_2,$$

wenn man den Körper nicht als Hexahydroisoharnsäure:

$$NH_2 . CO . NH . CH_2 . CO . CH_2 . NH . CO . NH_2$$

auffassen will.

459. O. Hesse: Ueber Scopolamin und *i*-Scopolamin.

(Eingegangen am 12. October.)

In diesen Berichten 29, 1776 habe ich gezeigt, dass das von E. Schmidt wiederholt für neu erklärte Scopolamin nichts anderes als das längst bekannte Ladenburg'sche Hyoscin ist, was inzwischen auch von der Firma Gehe & Co.[1]), welche sich besonders mit der Darstellung dieses Alkoloïds befasst, bestätigt wurde. Andererseits theilte ich[2]) 1895 mit, dass das damalige käufliche Scopolaminhydrobromid ein Gemenge sei, was dann E. Schmidt[3]) bestätigte. Den betreffenden in einem sonderbaren Tone gehaltenen Artikel hat nun E. Schmidt mit einigen Zusätzen versehen in diesen Berichten 29, 2009 wiedergegeben. Ich würde auf diese Mittheilung hier nicht zurückkommen[4]), wenn sie nicht einige Bemerkungen enthielte, welche eine Ergänzung erfordern.

Unter anderem macht mir E. Schmidt den Vorwurf, dass ich die Ladenburg'sche Analyse von dem aus Duboisia erhaltenen Hyoscin nicht berücksichtigt und die Untersuchung der Duboisiablätter unterlassen hätte. Da indess E. Schmidt[5]) selbst nachwies, dass

[1]) Verzeichniss neuer Heilmittel etc., zusammengestellt von Gehe & Co., August 1896, 17.

[2]) Apotheker-Zeitung 10, No. 22, 187.

[3]) Apotheker-Zeitung 1890, No. 31.

[4]) Eine Reihe von E. Schmidt aufgestellter Behauptungen und Anschuldigungen, welche sich in dem in der Apotheker-Zeitung enthaltenen Artikel vorfinden, wurden schon durch meine in derselben Zeitung No. 36 und 40 enthaltenen Entgegnungen erledigt.

[5]) Arch. d. Pharm. 230, 709.

das Hyoscin aus Duboisia nicht nach $C_{17}H_{23}NO_3$, sondern nach $C_{17}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt ist, so erledigt sich damit dieser Vorwurf, ganz abgesehen davon, dass zur Darstellung des käuflichen Ladenburg'schen Hyoscins = E. Schmidt'schen Scopolamins, soviel mir bekannt, Duboisiablätter nicht verwandt werden.

Was nun die angebliche Abnahme des Drehungsvermögens von Hyoscin = Scopolamin bei der Einwirkung von Kaliumcarbonat betrifft, welche E. Schmidt aus einigen Versuchen von Lubold ableitet, so möchte ich darauf hinweisen, dass dieses Alkaloid für sich weniger stark die Ebene des polarisirten Lichtes dreht als in Verbindung mit Säuren. Dem entsprechend kann aus den beiderseitigen Beobachtungen noch nicht sofort ein Schluss über den etwaigen Einfluss des Kaliumcarbonats auf das fragliche Alkaloid gezogen werden. Um also diesen Einfluss zu eruiren, wird man entweder vom freien Alkaloid auszugehen haben oder in geeigneter Weise von einem Salz desselben, z. B. dem Hydrobromid. Bei den bezüglichen Studien bin ich von dem Hydrobromid ausgegangen, habe jedoch eine Aenderung des Drehungsvermögens vom Hyoscin bei Anwendung von überschüssigem Kaliumcarbonat nicht bemerken können. Als Maximalmenge von Kaliumcarbonat diente 1 Th. : 1 Th. Scopolaminsalz.

Der Umstand, dass auch überschüssiges Silberoxyd nicht auf Hyoscin = Scopolamin verändernd wirkte, liess mich vermuthen, dass E. Schmidt zur Darstellung seines »*i*-Scopolamins« nicht reines Scopolaminhydrobromid, sondern das gewöhnliche Scopolaminhydrobromid anwandte, dessen Natur, wie aus Allem hervorzugehen scheint, er damals noch nicht kannte. Den Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme liefert E. Schmidt anscheinend im Arch. d. Pharm. 232, 395, wo derselbe sagt: eine sehr bemerkenswerthe Verschiedenheit zeigt das Hydrobromid des *i*-Scopolamins von dem gewöhnlichen Scopolaminhydrobromid. Darnach arbeitete E. Schmidt nicht ausschliesslich mit dem $[\alpha]_D = -25^0 43'$ zeigenden Scopolaminhydrobromid, wie er jetzt behauptet[1]). Da dessen Angaben über »*i*-Scopolamin« voller Widersprüche sind, so habe ich es, ehe ich

[1]) Auch das »Scopolaminhydrobromid nach E. Schmidt«, welches E. Merck vor etwa zwei Jahren in den Handel brachte, und das wohl von E. Schmidt als rein anerkannt war, zeigte ein um ein paar Grad geringeres Drehungsvermögen. Dasselbe erwies sich zwar frei von Atropin und Hyoscyamin, dagegen enthielt es kleine Mengen eines Alkaloids, dessen Goldsalz in knopfförmigen, bei 187° schmelzenden Gebilden anschoss. E. Schmidt fand das gleiche Alkaloid in einer Probe des Hyoscinhydrobromid-Ladenburg von E. Merck, und scheint dasselbe nach der bezüglichen Untersuchung von Gadamer (Arch. d. Pharm. 234, 543) in Pseudohyoscyamin zu bestehen.

meine neuliche Mittheilung machte, auch dargestellt, um einigermaassen Aufklärung über das Wesen des »i-Scopolamins« zu erhalten. Bei Anwendung von reinem Hyoscinhydrobromid wurde indess kein »i-Scopolamin« erhalten, dagegen aus gewöhnlichem Scopolaminhydrobromid. Das letztere Salz liess bei der Einwirkung von überschüssigem Silberoxyd zwischen sofortiger und späterer Beobachtung keine Abnahme des Drehungsvermögens erkennen, bei der Verdunstung der Lösung blieb ein firnissartiger Rückstand, der, mit Wasser befeuchtet und mit einem kleinen Atroscinkrystall geimpft, sich alsbald in nadelförmige Krystalle umsetzte. Diese Krystalle, von der Mutterlauge thunlichst getrennt, erwiesen sich nun als ein Gemenge. Aus diesem Gemenge wurde das Brombydrat dargestellt, welches in Form, Löslichkeit und Krystallwassergehalt befriedigend zu dem »i-Scopolaminhydrobromid« von E. Schmidt stimmte, aber bei dem wiederholten Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol eine erhebliche Menge reines Atroscinhydrobromid lieferte.

Ich habe dies auch in dem im März d. J. in Stuttgart gehaltenen Vortrage[1]) über mydriatisch wirkende Alkaloïde angedeutet, jedoch mit Rücksicht auf die von E. Schmidt in Aussicht gestellte weitere Untersuchung des »i-Scopolamins« von einer näheren Mittheilung darüber Abstand genommen. Nachdem mir aber E. Schmidt den Vorwurf gemacht hat, dass ich sein »i-Scopolamin« nicht zum Vergleich dargestellt hätte, so glaube ich, auch das Resultat dieser Untersuchung mittheilen zu sollen. Uebrigens folgt schon aus den betreffenden Mittheilungen von E. Schmidt, dass sein »i-Scopolamin« ein Gemenge ist.

Ob übrigens die Differenz im Drehungsvermögen vom gegenwärtigen Hyoscin-Scopolamin-Hydrobromid gegen das des reinen Hyoscinhydrobromids ausschliesslich durch Atroscinhydrobromid bedingt wird, bedarf noch weiterer Untersuchung. Mir gab nämlich eine Probe von Scopolaminhydrobromid, welche ich in letzterer Zeit untersuchen konnte, bei der ersten Krystallisation aus 97procentigem Alkohol mattweisse Krystallkrusten, auf welchen sich einige ins Gelbliche spielende, aus glänzenden Nadeln bestehende Krystallaggregate abgeschieden hatten. Letztere wurden von den ersteren nach Möglichkeit mechanisch getrennt, nochmals aus 97procentigem Alkohol umkrystallisirt und waren nun reines Atroscinhydrobromid. Hatte das anfängliche Hydrobromid (wasserfrei) bei $p = 4$, $t = 15^0$ $[\alpha]^p = -12.3^0$ gezeigt, so zeigten nun andererseits die erwähnten matt-

[1]) In demselben habe ich auch das inactive Atropin näher beschrieben, über welches Gadamer inzwischen Mittheilung machte.

weissen Krystallkrusten unter den gleichen Verhältnissen — 11.3°, nach der sechsten Krystallisation — 10.2° und nach der siebenten — 11.05°. Hoffentlich wird die weitere Untersuchung dieses Hydrobromids Aufklärung über diese Eigenthümlichkeit bringen.

460. Wilhelm Wislicenus: Ueber eine zweckmässige Form von Messkolben.

(Eingegangen am 16. Oktober).

H. Biltz[1]) hat vor Kurzem eine Form der Messkolben mit einer Erweiterung am obern Ende des Halses empfohlen, die ein bequemeres Mischen des Inhaltes gestattet. Diese in der That nicht unzweckmässige Aenderung ist schon vor geraumer Zeit von Pflüger[2]) angegeben worden. Der Pflüger'sche Kolben wird auch in Mohr-Classen's Lehrbuch der Titrirmethode[3]) citirt und von der Firma Franz Müller, Dr. H. Geisslers Nachfolger, zu Bonn in den Handel gebracht, in deren Preisverzeichniss sich auch eine Abbildung findet.

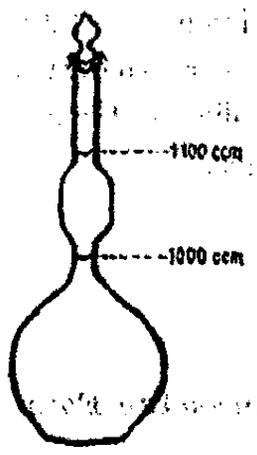
Der Vortheil dieser Form kommt übrigens, wie auch Pflüger ausführt, besonders bei der Bereitung solcher Maassflüssigkeiten zur Geltung, deren Titersubstanz nicht in chemisch reinem Zustande abgewogen werden kann, wie das ja bei den Normallösungen der Alkalimetrie die Regel ist. Das bekannte Verfahren, erst eine annähernd richtige, aber absichtlich etwas zu starke Lösung zu bereiten dem Gehalt derselben dann genau festzustellen und endlich in entsprechender Weise zu verdünnen, kann bei der üblichen Form des Messkolbens recht umständlich und namentlich für den Lernenden etwas unübersichtlich werden, wie z. B. die genaue Vorschrift in Winkler's Maassanalyse[4]) zeigt.

Ueber diese kleinen Schwierigkeiten, die sich auch mir beim analytischen Unterricht aufdrängten, habe ich mir vor mehreren Jahren, noch ehe ich auf den Pflüger'schen Kolben aufmerksam geworden war, ebenfalls durch eine Aenderung in der Form des Messkolbens hinwegzuhelfen gesucht. Da sich der Apparat seither bewährt hat, soll er bei dieser sich bietenden Gelegenheit kurz erwähnt werden.

Das Wesentliche ist die Anbringung einer doppelten Marke (z. B. 1000 und 1100, 500 und 600) ähnlich wie bei den Kölbchen für »Zuckerpolarisation«.

---

[1]) Diese Berichte 29, 2082.
[2]) Pflüger's Arch. f. Physiol. 36, 101.
[3]) 6. Aufl. 1886, S. 45.
[4]) 1888, S. 63.



Nebenstehende Figur zeigt die Form des Kolbens. Will man beispielsweise $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure herstellen, so bereitet man sich erst 1100 ccm einer etwas zu starken Lösung[1]) (von der gewöhnlichen rauchenden Salzsäure, spec. Gew. 1.19, sind hierzu etwa 11—11.5 g abzuwägen). Von der Flüssigkeit entnimmt man nun mit der Pipette Proben zu 20 ccm, deren Gehalt an Salzsäure man entweder gewichtsanalytisch oder durch Titration mit einer $^1/_{10}$ Normal-Soda-Lösung bestimmt. Aus dem Resultat wird berechnet, wieviel ccm Wasser zu einem Liter Flüssigkeit hinzusetzen sind, um eine richtige Zehntellösung zu erhalten. Mit der Pipette wird dann der Messkolben bis zur Marke 1000 ccm entleert und die berechnete Menge Wasser aus einer Bürette zugegeben. Nach dem Mischen ist die Lösung richtig[2]).

Es ist also in bequemer Weise möglich, eine solche Lösung ohne jegliches Umgiessen in ein und demselben Gefäss mit einmaliger Verdünnung zu bereiten, was namentlich auch für Normalnatronlauge etc. von grossem Vortheil ist.

Bei der Construction dieser Kolben ist darauf zu achten, dass die Verengerung, welche die Marke »1000 ccm« trägt, kurz sei und dass die Marke sich möglichst in der Mitte dieser Verengerung befinde. Die Marke »1100 ccm« soll dicht über der Erweiterung sitzen und der Hals über dieser Marke soll noch etwas verlängert sein, damit beim ersten Mischen eine genügend grosse Luftblase durch die Flüssigkeit streicht.

Im hiesigen Laboratorium werden seit Jahren derartige Kolben in Grössen zu 2, 1 und $^1/_2$ Liter benutzt. Sie sind von der Firma Franz Müller, Dr. H. Geisslers Nachfolger in Bonn auf meinen Vorschlag angefertigt worden.

Würzburg, im October 1896.

[1]) Es ist unzweckmässig, von der Annäherungslösung nur 1 Liter zu bereiten, da man ja von der Flüssigkeit Proben zur Gehaltsbestimmung nehmen muss. Ich habe deshalb auch an den gewöhnlichen Mischcylindern eine Marke »1100 ccm« anbringen lassen. Bei Anwendung des oben beschriebenen Messkolbens sind diese übrigens unnöthig.

[2]) Wenigstens für das gewöhnlich zureichende Maass der Genauigkeit. Bei besonders genauen Einstellungen kann eine nochmalige Verdünnung nothwendig werden, da an den Wänden der Erweiterung etwas von der Salzsäure haftet, die bei der Entleerung auf 1 Liter nicht berücksichtigt ist. Der Fehler in der Lösung beträgt, nach vielfältigen praktischen Versuchen, nicht über $^1/_{10}$ Procent und entzieht sich bei gewöhnlichen Einstellungen in der Regel der Beobachtung. Wenn die Calibrirung bei benetzten Wänden geschieht, fällt auch dieser Fehler fort.

461. F. Haber: Notiz über Oxydation durch Hydroxylamin.

(Eingegangen am 19. October.)

Die soeben erschienene Mittheilung von H. Biltz[1]) über Oxydation durch Hydroxylaminchlorhydrat veranlasst mich, auf eine Reaction hinzuweisen, welche mich in Gemeinschaft mit G. Reiniger bei Gelegenheit einer noch unvollendeten Studie über elektrolytische Reduction von Nitraten beschäftigte, und die von Wyndham R. Dunstan und T. S. Dymond[2]) bereits vor Jahren kurz angedeutet wurde. Es ist dies die glatte Oxydation einer alkalischen Emulsion oder ammoniakalischen Lösung von Eisenoxydulhydrat[3]) durch Hydroxylamin zu Eisenoxydhydrat. Die Reaction vollzieht sich überaus leicht und kann zur Erkennung von Hydroxylamin dienen. Gegenüber der gewöhnlich hierfür verwendeten Reduction von blauem Kupferoxydhydrat zu gelbem Oxydulhydrat hat sie den Vortheil, eine Verwechslung mit Hydrazin auszuschliessen, welches die Kupferreaction gleichfalls giebt. Hydroxylamin geht bei dieser Umsetzung nahezu vollständig in Ammoniak über.

Schliesst man Hydroxylaminchlorhydrat mit überschüssiger Kalilauge und überschüssigem Eisensulfat im Rohr ein und überlässt das Gemenge mehrere Tage sich selbst in der Kälte, so bemerkt man beim Oeffnen des Rohres keinen Druck, Hydroxylamin ist vollständig verschwunden, kein Hydrazin gebildet und 90—100 pCt. vom Hydroxylamin in Ammoniak übergegangen. Den Hydroxylamingehalt des angewandten Ausgangsmaterials misst man mit Jod, den Ammoniakgehalt desselben nach Zerstörung des Hydroxylamins mit saurer Permanganatlösung. Vollzieht sich die Umsetzung in der Hitze, so erhält man häufig annähernd quantitative Ammoniakausbeuten, manchmal aber auffallender Weise auch geringe.

Die Reduction einer sauren Eisenoxydlösung und die Oxydation einer alkalischen Eisenoxydulemulsion durch Hydroxylamin bilden einen hübschen Vorlesungsversuch. Man fällt etwas Eisenvitriol mit überschüssiger Natronlauge, erwärmt, setzt zu der grünlichen Masse Hydroxylaminchlorhydrat und beobachtet den raschen Uebergang in Gelbroth, darauf säuert man an, setzt von Neuem Hydroxylaminchlorhydrat zu und sieht die gelbe Farbe der Eisenoxydlösung in der Wärme rasch in die Oxydulfarbe umschlagen. Die oxydirende Wirkung des Hydroxylamins in alkalischer Lösung gegenüber Eisenoxydul wird getheilt von den Nitriten und nach Dunstan und Dymond (l. c.) von den Hyponitriten und vom Stickoxyd. Hydroxylamin reagirt also hier als Stickstoff-Sauerstoffverbindung.

---

[1]) Diese Berichte 29, 2080. [2]) Journ. chem. Soc. 1887, 646.

[3]) Aus Eisenvitriol, Chlorammonium und Ammoniak.

Andererseits vermag es bekanntlich Kupferoxydhydrat in alkalischer Emulsion zu reduciren; verhält sich also hier wie Hydrazin, mit dem es auch sonst in seinen reducirenden Eigenschaften viel Verwandtes hat. Diesem Doppelcharakter des Hydroxylamins in alkalischer Lösung kann man kaum anders gerecht werden als durch die Annahme, dass Hydroxylamin in alkalischer Lösung tautomer im Sinne folgender Formeln ist:

1. $H_3 : N : O$, 2. $H_2 : N . OH$.

Die oxydirenden Eigenschaften unter nahezu quantitativem Uebergang in Ammoniak sind mit Formel 2 ersichtlich nicht zu vereinigen, erklären sich aber leicht aus Formel 1. Die reducirenden Eigenschaften vereinigen sich leichter mit Configuration 2. Doch verdient Beachtung, dass die Trialkylaminoxyde Bewad's[1]), welche unzweifelhaft von Formel 1 sich ableiten, da sie bei der Reduction tertiäre Amine liefern, reducirende Eigenschaften haben und dies in stärkerem Maasse als die nach Formel 2 constituirten Hydroxamsäuren. Man könnte deshalb versucht sein, in der alkalischen Hydroxylaminlösung ausschliesslich ein Hydroxylamin der Formel 1 anzunehmen. Doch müsste man alsdann bei der Bildung von Benzhydroxamsäure aus Benzoylchlorid und Hydroxylamin in sodaalkalischer Lösung Umlagerung in Formel 2 behaupten. Soweit zu urtheilen liegt kein zureichender Grund vor. Das Nebeneinander beider Formen in alkalischer Lösung, also eine Tautomerie wie sie bei der Blausäure und bei verschiedenen β-Diketonen angenommen und aus der labilen Bindung eines Wasserstoffatoms hergeleitet wird, erscheint hingegen durchaus plausibel. Wie gegenüber der einheitlichen Blausäure die structurverschiedenen Nitrile und Isonitrile, so erscheinen die Bewad'schen Trialkylaminoxyde mit den gewöhnlichen Alkylsubstitutionsproducten des Hydroxylamins gegenüber dem Hydroxylamin selbst als die beiden isomeren, stabilen Derivate des tautomeren Mutterkörpers.

Karlsruhe, Chemisch-Technisches Institut der Hochschule.

[1]) Diese Berichte 22c, 250 und 21c, 480.

462. Hermann Traube: Bemerkungen zu dem Aufsatz des Hrn. P. Walden zur Charakteristik optisch-isomerer Verbindungen.

(Eingegangen am 15. Oktober.)

In einer Arbeit: »Zur Charakteristik optisch-isomerer Verbindungen[1])« hat Hr. Walden eine grosse Anzahl Substanzen angeführt, welche mit dem von Pasteur aufgefundenen Satze: »Alle in Lösung activen Körper krystallisiren in gewendeten Formen« in Widerspruch stehen sollen. Die Auffassung, welche bei Hrn. Walden über die Krystallform dieser Verbindungen zu Tage tritt, muss in verschiedener Hinsicht berichtigt werden.

Die Mehrzahl aller krystallographischen Formen ist bekanntlich mehrdeutig, d. h. die meisten Formen sind nicht für eine bestimmte krystallographische Gruppe charakteristisch, sondern sie können in mehreren Gruppen von ganz abweichenden Symmetrieverhältnissen auftreten. Eine Substanz, welche beispielsweise ein hexagonales Prisma und Basis zeigt, kann 12 durch ihren Symmetriecharakter völlig von einander verschiedenen Gruppen angehören. Die nähere Bestimmung, in welche Gruppe ein derartiger Krystall zu stellen sei, lässt sich dann nicht durch goniometrische Messung herbeiführen. Es wäre aber ganz willkürlich und durchaus verfehlt, wollte man einen solchen Krystall ohne Weiteres zu derjenigen von den 12 krystallographischen Gruppen rechnen, welche den höchsten Symmetriegrad zeigt. Um die krystallographische Symmetrie in einem solchen Fall festzustellen, müssen vielmehr andere Methoden, die zur Zeit der Pasteur'schen Arbeiten noch nicht in Anwendung waren, herangezogen werden, auf welche näher einzugehen hier nicht der Ort ist. Es sind dies die Untersuchung der Aetzfiguren, von denen auch Hr. Walden spricht, ohne indess ihre Bedeutung vollständig zu würdigen, des pyroelektrischen Verhaltens und in manchen Fällen gewisser optischer Eigenschaften.

Wenn nun Hr. Walden meint, trotz sorgfältiger Messung und absichtlicher Fahndung nach Hemiëdrie seien viele Forscher zu Resultaten gekommen, die ihre Abwesenheit unzweifelhaft feststellen, so ist dies zu berichtigen. Durch das Studium der äusseren Krystallgestalt im Wege der Messung lässt sich diese eben, wie aus den oben mitgetheilten Auseinandersetzungen hervorgeht, nur in besonders günstigen Fällen nachweisen, wenn zufällig für Hemiëdrie charakteristische Flächen auftreten. Die von Hrn. Walden aufgezählten Krystalle lassen nun alle die sog. hemiëdrischen Flächen vermissen, sie treten insgesammt in noch unbestimmten, mehrdeutigen Formen auf, beweisen also gar nichts gegen die Richtigkeit des Pasteur'schen

[1]) Diese Berichte 29, 1692.

Satzes. Allerdings ist zu bemerken, dass die meisten Krystallographen bei der Untersuchung der künstlich dargestellten Verbindungen sich leider begnügt haben, in solchen Fällen lediglich das Krystallsystem im Wege goniometrischer Messung zu ermitteln, eine vollständige Bestimmung der krystallographischen Symmetrie, also der Krystallgruppe nach den oben angeführten anderen Methoden aber unterlassen haben. Es muss ausdrücklich hervorgehoben werden, dass in allen Fällen, in denen eine vollständige Bestimmung der krystallographischen Symmetrie ausgeführt werden konnte, der Pasteur'sche Satz durchaus bestätigt worden ist[1]). Niemals ist bis jetzt ein Krystall einer in Lösung activen Substanz gefunden worden, dessen Aetzfiguren oder pyroelektrische Eigenschaften nicht mit gewendeten Formen in Einklang ständen.

Allerdings kann der Fall eintreten, dass auch die oben kurz angeführten Methoden bei der Ermittelung der krystallographischen Symmetrie versagen. Es gelingt z. B. nicht, beim hexagonalen Patchoulicampher deutliche Aetzfiguren zu erhalten, welche die Bestimmung der krystallographischen Symmetrie ermöglichten; dann bleibt man eben über den wahren Symmetriecharakter des Krystalls in Unkenntniss, man ist aber nicht berechtigt, ihn grade in die Gruppe der höchsten Symmetrie zu stellen, wie es von Hrn. Walden, bez. dem Autor geschehen ist, dem er in seinen Angaben folgte, und hieraus einen Widerspruch gegen das Pasteur'sche Gesetz herzuleiten. Auch die Annahme des Hrn. Walden, der Satz: »Die Krystallformen zweier entgegengesetzt optisch-activer Substanzen sind enantiomorph«, welcher aus dem Pasteur'schen Gesetz folgt, gelte nicht ständig und bedingungslos, ist unzutreffend. Ausnahmen sind hier ebensowenig gefunden worden, wenn es gelang, den Symmetriecharakter solcher Substanzen unzweifelhaft zu erkennen. Die von Hrn. Walden hiergegen angeführten Substanzen sind ebenfalls noch unvollständig krystallographisch untersucht.

Schliesslich muss noch bemerkt werden, dass sich, wie Becke[2]) gezeigt hat, der Pasteur'sche Satz unmittelbar aus der Le Bel-van't Hoff'schen Hypothese herleiten lässt.

---

[1]) Th. Liebisch, Grundriss d. physik. Krystallographie, Leipzig 1896, 426. — Es zeigt dies auch wieder die unlängst erschienene Arbeit von Bruguatelli: Beiträge zur Kenntniss optisch activer Substanzen, Zeitschr. f. Krystallographie 27, 78 (1896).

[2]) Becke: Mineral. u. petrogr. Mittlg., herausgeg. von G. Tschermak, 10, 414 (1889); 12, 256 (1891).

469. R. Nietzki und G. Helbach: Ueber die Einwirkung von Alkalisulfit auf *m*-Dinitrobenzol.

(Eingeg. am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Schon im Jahre 1851 zeigte Piria, dass bei der Einwirkung von Ammoniumsulfit auf *a*-Nitronaphtalin letzteres zum grössten Theil in Naphthionsäure umgewandelt wird. Aehnliche Reactionen sind seitdem in der Naphtalinreihe wiederholt beobachtet worden, bisher jedoch nicht an Nitrokörpern der Benzolreihe. Vor einiger Zeit beobachtete der Eine von uns, dass *m*-Dinitrobenzol sich durch Behandlung mit einer Lösung von neutralem Natriumsulfit ziemlich glatt in eine Sulfosäure des *m*-Nitranilins umwandeln lässt.

800 ccm einer Lösung von neutralem Natriumsulfit, welche 250 g im Liter enthält, werden mit 85 g *m*-Dinitrobenzol bis zum Schmelzen des Letzteren erhitzt und mittels einer Rührturbine lebhaft gerührt.

Unter lebhafter Reaction geht nach und nach alles Dinitrobenzol in Lösung und beim Uebersättigen mit Salzsäure fällt die neue Nitranilinsulfosäure in Form eines schwach bräunlich gefärbten Krystallpulvers aus.

Der Umstand, dass die Abscheidung der Säure am besten durch nachträgliches Aufkochen der sauren Flüssigkeit gelingt und dass bei allmählichem Ansäuern der erkalteten Lösung nur wenig davon erhalten wird, lässt auf die Bildung von Zwischenproducten, vielleicht einer Sulfaminsäure, schliessen, doch ist es bisher nicht gelungen, eines solchen habhaft zu werden. Die Sulfosäure bildet ein in heissem Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver. Sie kann durch Auflösen in Sodalösung und Fällen mit Säure rein erhalten werden und bildet dann fast farblose mikroskopische Nadeln. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° wird sie ziemlich glatt in Schwefelsäure und *m*-Nitranilin gespalten. Durch salpetrige Säure wird sie in eine fast unlösliche Diazoverbindung übergeführt. Das Kaliumsalz der Nitranilinsulfosäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben quadratischen Blättchen.

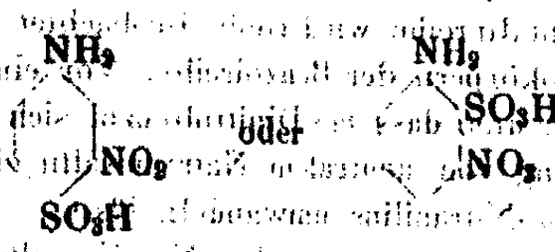
Analyse: Ber. für $C_6H_6N_2SO_3$.
Procente: N 12.83, S 14.67.
Gef. » » 13.33, » 14.45.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2SO_5K$.
Procente: K 15.27.
Gef. » » 15.03.

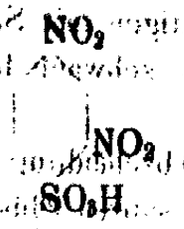
Zur Feststellung der Constitution obiger Säure versuchten wir zunächst die Amidogruppe durch die Griess'sche Reaction zu entfernen. Die schwer lösliche Diazoverbindung wurde bis zur völligen Lösung und zum Aufhören der Stickstoffentwicklung mit Alkohol gekocht. Da die Abscheidung und Reindarstellung der gebildeten Nitrobenzol-

sulfosäure einige Schwierigkeiten bereitete, wurde dieselbe durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in Amidosäure verwandelt. Die erhaltene Säure unterschied sich wesentlich durch ihre grössere Löslichkeit, sowie durch ihren Krystallhabitus von der Sulfanilsäure und konnte schliesslich als *o*-Amidobenzolsulfosäure identificirt werden.

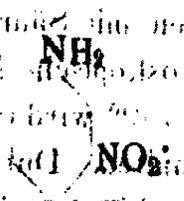
Für eine *m*-Nitranilinsulfosäure, welche beim Entfernen der Amidogruppe in *o*-Nitrobenzolsulfosäure übergeht, sind zwei Constitutionsformeln möglich:



E. und W. Erdmann[1]) erhielten aus dem unsymmetrischen Dinitrochlorbenzol, durch Austausch des Chloratoms gegen eine Sulfogruppe, eine Dinitrobenzolsulfosäure, deren Constitution ohne Zweifel der Formel:



entspricht. Wir haben diese Säure der partiellen Reduction unterworfen und erhielten dadurch eine Nitranilinsulfosäure, welche zweifellos mit der unsrigen identisch war. Mit Berücksichtigung der Orthostellung zwischen Sulfo- und Nitro-Gruppe muss daher die nachstehende Constitutionsformel für dieselbe als erwiesen angesehen werden:



Die Nitranilinsulfosäure sollte eigentlich mit der von Pohl und Hartung[2]) beschriebenen identisch sein, denn es ist ziemlich wahrscheinlich, dass beim Behandeln von Metanitranilin mit Pyroschwefelsäure die Sulfogruppe in Parastellung zur Amidogruppe tritt. Genannte Chemiker beschreiben jedoch ihre Säure als in Wasser leicht löslich, während die vorliegende fast unlöslich ist.

Uebrigens geht die Einwirkung, selbst der stärksten rauchenden Schwefelsäure, auf Metanitranilin so schwierig vor sich, dass dieselbe kaum ein glatte sein dürfte.

Durch Reduction geht die Nitranilinsulfosäure in die entsprechende *m*-Phenylendiaminsulfosäure über. Dieselbe krystallisirt aus Wasser

[1]) D. R. P. 65344. [2]) Annl. d. Chem. 205, 102.

in farblosen rhombischen Tafeln, welche sich in der Luft allmählich bräunen. Durch salpetrige Säure wird dieselbe in einen Farbstoff der Phenylenbraunreihe umgewandelt.

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_2SO_3$.
Procente: N 14.89, S 17.02.
Gef. » » 15.10, » 16.84.

Auch eine Nitrohydrazinsulfosäure konnte aus der Nitranilinsulfosäure dargestellt werden. Dieselbe verbindet sich mit Salzsäure zu einem Chlorhydrat von der Formel $HSO_3C_6H_3<\begin{matrix}NO_2\\NH.NH_2HCl\end{matrix}$.

Analyse: Ber. Procente: N 15.58, S 11.87, Cl 13.17.
Gef. » » 15.80, » 11.36, » 12.69.

Durch Kochen der Diazonitrobenzolsulfosäure mit Wasser konnte ferner die Nitrophenolsulfosäure von der Stellung: $\overset{1}{OH}$, $\overset{3}{NO_2}$, $\overset{4}{SO_3H}$ erhalten werden. Das saure Kaliumsalz derselben krystallisirt aus heissem Weingeist in gelben Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4NSO_6K$.
Procente: K 15.21, S 12.45, N 5.44.
Gef. » » 15.40, » 12.10, » 5.79.

Basel. Organisches Laboratorium von Prof. Nietzki.

---

464. J. H. Coste: Grüner Schiefer von Llanberis.

(Eingegangen am 19. October.)

Der Schiefer von Nord-Wales wird für Bauzwecke sowohl in England als auch auf dem Continent hoch geschätzt. Grosse Mengen davon werden von Bangor aus eingeschifft und in dem Snowdon-District gebrochen, wo ganze Berge daraus bestehen. Das Gestein wird in Terrassen durch Sprengen mit Schiesspulver abgebaut. In den grösseren Steinbrüchen werden diese Sprengungen stündlich vorgenommen. Da der Schiefer in diesen Gegenden in Masse zur Verfügung steht, so wird er zum Pflastern und sowohl für allgemeine Bauzwecke als auch für seinen hauptsächlichsten Zweck, nämlich zum Dachdecken, benutzt.

In Llanberis hat man sogar eine Brücke über einen kleinen Fluss geschlagen, welche aus einer einzigen Schieferplatte besteht. Man kennt zwei gut unterscheidbare Varietäten dieses Schiefers, den gewöhnlichen blauen Schiefer und eine härtere grüne Art; dieser letztere gilt für werthvoller.

Farren und andere harte Pflanzen wachsen frei auf der nackten Oberfläche des Schiefers, indem sie sich einfach mit ihren Wurzeln festhalten. In solchen Fällen muss der Stickstoff aus der Atmosphäre entnommen werden.

Die folgende partielle Analyse von grünem Schiefer aus den Dinornwig-Steinbrüchen bei Llanberis zeigt, dass derselbe sich in seiner Zusammensetzung einem Lehmboden nähert.

Der feingemahlene Schiefer wurde mit starker Salzsäure zweimal zu vollkommener Trockenheit verdampft, und die löslichen Bestandtheile untersucht:

Glühverlust	1.34
Eisenoxyd (Fe_2O_3)	1.52
Eisenoxydul (FeO)	3.96
Thonerde (Al_2O_3)	4.79
Kalk (CaO)	0.22
Magnesia (MgO)	2.14
Alkalien (Na_2O, K_2O)	0.13
Phosphorsäure (P_2O_5)	0.41
Unlösliche kieselsäurehaltige Substanz (fast farblos)	85.06
	99.57.

2 g des feingepulverten Schiefers wurden ½ Stunde lang mit 50 ccm halbnormaler Salzsäure geschüttelt und darauf 17 Stunden lang stehen gelassen. Die Hälfte der Flüssigkeit verlangte nach dem Filtriren 24.35 ccm halbnormales Alkali zur Neutralisation (als Indicator diente Methylorange). Es zeigte sich also, dass der Schiefer in sehr erheblichem Grade angegriffen war, denn 0.0117 g Chlorwasserstoff waren zur Neutralisation der extrahirten Basen verbraucht worden. Die Menge der durch diese Behandlung extrahirten Phosphorsäure betrug 0.089 pCt.

Bemerkenswerth ist die grosse Menge von Eisenoxydul, sowie die Anwesenheit von Magnesia und von Phosphorsäure. Mäder fand bei zwanzig Analysen von Schiefer, welche er in den Jahresberichten für Chemie (1873, 1224) veröffentlichte, niemals die letztgenannten Bestandtheile, und Zellner und Breck (Min. Mitth. 1873, 130) scheinen in zwei Proben grünen Schiefers aus Nieder-Oesterreich gleichfalls keine Phosphorsäure gefunden zu haben.

Das unlösliche Silicat der von mir untersuchten Schieferprobe aus Wales lieferte nach dem Schmelzen mit Alkalicarbonaten:

Eisenoxyd (Fe_2O_3)	1.60
Thonerde (Al_2O_3)	18.68
Kalk	Spur
Kieselsäure	77.37
Unbestimmt	2.35
	100.00.

Das spec. Gew. des Schiefers betrug

$$D\frac{19^0}{19^0} = 2.818.$$

London.

465. G. Paul Drossbach: Zur Chemie der Monacitbestandtheile.

(Eingegangen am 26. October.)

Bekanntlich bilden die Hauptbestandtheile des Monacites ein Nebenproduct der Thoriumnitratfabrication. Dieselben dienen zur Herstellung leichtflüssiger, gegen Temperaturschwankungen widerstandsfähiger Glassorten, das Didym zur Entfärbung des Glases.

Die Monacite des Handels stellen drei Varietäten dar (ohne Rücksicht auf Norwegen): 1. Brasilmonacit, feine bernsteingelbe abgeschliffene Körner, 2. Carolina Monacite des Cleveland County, wohlausgebildete scharfkantige gelbe Krystalle, gemengt mit den integrirenden Bestandtheilen des dortigen Laterites, dem der Monacit entstammt[1]). 3. Monacit der nordöstlichen Ausläufer der blauen Berge, dunkelbraune, hanfkorn- bis erbsengrosse ausgebildete Krystalle. Letzterer Monacit bildete das Ausgangsproduct der nachstehenden Arbeit. Zur Verwendung gelangten je 3—4000 kg des feinstgemahlenen, sorgfältig aufbereiteten Minerales. Die mittlere Zusammensetzung des Monacites war folgende: $Ce_2O_3 = 21.4$ pCt.; $La_2O_3 = 14$ pCt.; $Di_2O_3 = 28.8$ pCt.; Oxyde der Erbiumgruppe = 1.5 pCt.; Thoriumoxyd $ThO_2 = 8.0$ pCt.; fremde Oxyde der Cergruppe ca. $^1/_2$ pCt.; Rest: Phosphorsäure, Kieselsäure und mechanische Verunreinigungen des Monacites. Das Volumgewicht des Minerales war constant 5.13. Ueber die sehr interessanten geologischen Details des Monacitvorkommens werde ich an anderem Orte berichten.

Trennungsmethoden: Der feinstgemahlene Monacit wurde mit Schwefelsäure in bekannter Weise aufgeschlossen, und die durch Auslaugen mit kaltem Wasser erhaltene Sulfatlauge nach Ausfractioniren des schwach basischen Thoriums sofort mit einem grossen Ueberschusse concentrirter Schwefelsäure versetzt. Unter Erwärmung scheiden sich die in verdünnter Schwefelsäure sehr schwer löslichen Sulfate des Cers, Didyms und Lanthans aus, während die Sulfate der engeren Erbiumgruppe in Lösung bleiben. Durch theilweises Neutralisiren mit Soda bildet sich eine gesättigte Lösung von Glaubersalz. In dieser sind die Sulfate der Cerelemente völlig unlöslich und scheiden sich in Form von Doppelsalzen aus. Diese Reaction ist beim Arbeiten im grossen Maassstabe von Wichtigkeit, da es hierdurch gelingt, auf billigem Wege die Monacitoxyde in zwei Gruppen zu spalten.

Die schwefelsaure Lösung der Erbinelemente wird nun vortheilhaft behufs Trennung von Eisen und Phosphorsäure mit Oxalsäure gefällt. Die Verarbeitung des Oxalat-Niederschlages wird weiter unten beschrieben.

[1]) Chromeisenstein, Titanit, Granat und Zircon.

Trennung des Cers von Lanthan und Didym. Das Verfahren beruht auf der Thatsache, dass Cersesquioxyd als Hydrat oder in stets neutral gehaltener Lösung durch Permanganate nach folgender Gleichung oxydirt wird: $3\,Ce_2O_3 + 2\,KMnO_4 + H_2O = 6\,CeO_2 + 2\,KOH + 2\,MnO_2$. Wenigstens entsprechen die mit reinen Cerverbindungen vorgenommenen Versuche am besten dieser Gleichung. Bei Gegenwart grosser Mengen freien fixen Alkalis und Abwesenheit von Ammoniumsalzen kann sich jedoch auch mangansaures Alkali bilden. (Die Oxydation des Cers in seinen Lösungen mittels Wasserstoffsuperoxyd wollte nicht gelingen, vielmehr werden die rothen Cerdioxyd-Lösungen durch Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung entfärbt. Die so entfärbten Lösungen färben sich mit Weingeist merkwürdigerweise blutroth). Praktisch gestaltet sich das Verfahren so, dass in einem aliquoten Theile der Lösung mittels Ammoniak das Oxydgemenge gefällt, und mit Chamäleonlösung das Cer titrirt wird. Man setzt dann zur Hauptmasse einen kleinen Ueberschuss von Permanganat und die berechnete Menge Alkali, das Cer fällt hierbei quantitativ nieder, mit ihm jedoch eine Didym-Componente.

Durch wenig verdünnte Salpetersäure lässt sich die Hauptmenge des Didyms, durch stärkere Säure hierauf das Cer unter Zurücklassung von Mangandioxyd ausziehen. Die Cerdioxydlösung wird nach Auer mit Ammonnitrat versetzt, und das leicht krystallisirbare Doppelsalz durch Eindampfen gewonnen.

Trennung des Lanthans von Didym: Die früher vorgeschlagene Fractionirung mittels Ammoniak hatte nicht zum Ziele geführt, weil sowohl Lanthan als Didymoxyd Ammoniak aus dessen Salzen austreiben. An Stelle dieser Methode trat das Auer'sche Oxydverfahren. Gleich gute Resultate erhält man einfacher durch Fractioniren der Nitratlösungen mittels Natronlauge. Man setzt zur gemeinschaftlichen Lösung so lange Natronlauge, bis die überstehende Lanthanlösung frei von jedem Absorptionsspectrum ist, die Lösung enthält dann die Hauptmenge des Lanthans didymfrei; der Hydratniederschlag seinerseits giebt beim Digeriren mit roher Didymlauge alles Lanthan allmählich an diese ab, die lanthanhaltige Didymlauge wird einer späteren Partie zugesetzt.

Spaltung des Didyms: Die von Auer und Schottländer geübten Verfahren habe ich nicht versucht, ich beziehe mich lediglich auf jene Didymfraction, welche mit dem Cer niederfällt.

Das ursprüngliche Monacit-Didym zeigt eine grosse Anzahl von Absorptionsbändern, von denen eines zwischen A und B, ein schmaler Streifen zwischen B und C, ein ebensolcher links von D, ein breites Band rechts von D, ein schmaler Streifen links von E, ein Streifen

auf E, links von b, drei zarte Streifen und ein breites Band zwischen F und G-Sonne charakteristisch sind.

Der gleichzeitig mit dem Cer gefällte Didym-Bestandtheil zeigt nur den schmalen Streifen links von D, sowie zwei starke scharfe Bänder rechts von D-Sonne. Ausführliches bleibt einer späteren Arbeit vorbehalten.

Trennung der Erbinelemente: Der oben erwähnte didymfreie Oxalatniederschlag wird durch Behandeln mit Kalilauge (nicht Natronlauge) in Hydrat verwandelt, dieses in Salpetersäure gelöst und die salpetersaure Lösung mit Magnesia gefällt, die filtrirte Lösung enthält alles Yttrium, wenn die Fällung zweimal wiederholt wird, der Niederschlag alles Ytterbium, Erbium und wahrscheinlich ein neues Oxyd. Fractionirt man dieses Oxydgemenge entweder nach der ursprünglichen Auer'schen Methode oder nach dem bei Lanthan erwähnten basischen Nitratverfahren, so lässt sich fast alles Ytterbium in den ersten Fractionen ansammeln, weil Ytterbium nach Auer von Welsbach bei diesem Verfahren vor dem Erbium gefällt wird. Alle diese ersten Fractionen, soweit sie keine Spur einer Absorption zeigen, werden vereinigt. Dass es sich hier um Ytterbium handelt, kann vorläufig nur aus dem Atomgewichte geschlossen werden. Die Angaben der Literatur über Ytterbium gestatten es leider nicht, jetzt schon das Urtheil abzuschliessen. Da das periodische System jedoch zwei Oxyde voraussetzt, deren Atomgewichte dem des Ytterbiums nahe liegen, ist es in Anbetracht des Mangels scharfer Reactionen sehr wohl möglich, dass hier ein neues Oxyd vorliegt.

Die schön gelbroth gefärbte erbinhaltige Lösung wird nun so lange mit Natronlauge (stark verdünnt und ganz allmählich) gefällt, bis die überstehende Lösung keine Spur eines Absorptionsspectrums mehr zeigt. Das gut ausgewaschene Erbiumhydrat wird nun in Schwefelsäure gelöst, und durch langsames Verdampfen das reine Sulfat in Form prachtvoll rosenrother Krystallkrusten gewonnen. Die Mutterlauge enthält wesentliche Mengen des unten beschriebenen farblosen Oxydes.

Die vom Erbium befreite Lösung wird zweckmässig wieder mit Oxalsäure gefällt, um die jetzt angehäuften oder den Reagentien entstammenden Verunreinigungen zu entfernen. Durch Glühen oder Behandeln mit Kalilauge lassen sich die Oxalate in Oxyd resp. Hydrat überführen. (Es empfiehlt sich, obige erbiumarme Sulfat-Mutterlauge fractionirt zu fällen und das erbiumfreie Filtrat ebenfalls mit Oxalsäure zu fällen). Das so erhaltene Hydrat wird wieder in Nitrat verwandelt, dessen concentrirte Lösung häufig noch Spuren eines Erbinspectrums zeigt, man scheidet dieses in genannter Weise ab. War früher die Abscheidung des Didyms nicht sorgfältig erfolgt, so zeigen

sich jetzt auch einige Didymlinien. Didym ist jedoch so stark basisch, dass es sich bei den folgenden Operationen stets in den letzten Partien hält. Die so erhaltene erbinfreie Nitratlösung wurde in zwei Partien A einer sechsmaligen Fraction mit Natronlauge, B einer fünfmaligen fractionirten Krystallisation der Sulfate durch Versetzen mit Schwefelsäure und Eindampfen unterworfen.

Das mittlere Atomgewicht der völlig erbiumfreien Elemente berechnete sich aus den Sulfaten zu 114, wenn das Oxyd R_2O_3 angenommen wird. Bei der fractionirten Fällung der Nitrate wies die erste Fraction noch Erbium auf und zeigte das Atomgewicht 157; die zweite, dritte, vierte und fünfte Fraction zeigten die Atomgewichte 100.5; 98.5; 98.5; 100.5; die sechste Fraction 109.7. Letztere war didym- und lanthanhaltig, wie die weitere Behandlung ergab. Ein gleiches Resultat ergaben die beiden mittleren Sulfatfractionen, während die Endglieder höhere Atomgewichte zeigten (Er, Di).

Die vier Mittelfractionen zeigten übereinstimmend neben den Reactionen der Gruppe folgendes Verhalten: Das Sulfat ist in Wasser relativ leicht löslich und nur concentrirte Lösungen geben beim Erhitzen Krystallkrusten. Die Lösungen geben kein Absorptionsspectrum. Das Oxalat ist in Lösungen von Alkalioxalaten löslich. Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak fällt einen weissen Niederschlag (Superoxyd?). Das Carbonat sowie das Hydrat ist in überschüssigem Alkalicarbonat leicht löslich.

Nur die Ammoncarbonatlösung lässt allmählich Carbonat fallen, nicht aber auf Zusatz von Ammoniak. Auch das Oxalat ist in Carbonaten löslich. Von Thorium unterscheidet es sich übrigens durch seine starke Basicität und durch die Löslichkeit der Alkalimetall-Doppelsulfate.

Da im periodischen Systeme ein Element von den genannten Eigenschaften und einem Atomgewichte nahe 100 nicht einzureihen ist, bleibt es weiteren Untersuchungen vorbehalten, zu entscheiden, ob dem genannten Monacitbestandtheile eine andere Werthigkeit zukommt als angenommen, resp. ob es sich um eine einheitliche Substanz handelt. Die bezüglichen Arbeiten bitte ich mir zu überlassen.

Dresden, am 23. October 1896.

466. Albert Edinger: Ueber die Einwirkung von Halogenschwefel auf aromatische Amine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

In Verfolg meiner früheren Untersuchungen über schwefelhaltige Derivate aromatischer Amine[1]), d. h. des Chinolins, Isochinolins und Pyridins und deren Abkömmlinge versuchte ich auch, für Kernwasserstoffe Schwefel einzuführen, und hoffte z. B. zu einem Chinolinsulfid zu gelangen.

Ich habe im Verlauf der diesbezüglichen Versuche Chlorschwefel und zwar sowohl SCl_2 wie S_2Cl_2, ferner Bromschwefel, S_2Br_2, und schliesslich Jodschwefel, S_2J_2, auf die obengenannten Verbindungen zur Einwirkung gelangen lassen.

Als ich zunächst Schwefelbichlorid, SCl_2, auf Chinolin einwirken liess, erhielt ich bei einer Temperatur von 160° im Schiessrohr drei Körper, welche den Analysen nach folgende Verbindungen repräsentirten:

I. ein Chinolindisulfid $(C_9H_6N)_2S_2$ oder event. eine Verbindung C_9H_6NS.

Durch Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalinlösung etc. liess sich ein entscheidendes Resultat bis jetzt nicht ermitteln.

II. ein Monochlorchinolin, wie sich herausstellte, die β-Verbindung.

III. ein Trichlorchinolin.

Die eingehende Untersuchung dieser Körper und ihrer Eigenschaften habe ich, soweit sie das Chinolin betreffen, im vergangenen Sommer gemeinschaftlich mit Hrn. Lubbanger ausgeführt; sowohl diese Forschungen über das Chinolin, wie diejenigen über seine Homologen, ferner das Oxychinolin, Isochinolin und Pyridin werde ich demnächst ausführlich im Journal für prakt. Chemie veröffentlichen. Einstweilen sei nur mitgetheilt, dass die isolirte Schwefelbase im Allgemeinen die nämlichen Reactionen aufweist, wie das Krafft'sche Thianthren[2]).

Eine grosse Reihe angestellter Reductions- und Oxydations-Versuche erwiesen, dass die geschwefelte Base von Kaliumpermanganat, Chromsäure, Salpetersäure vom spec. Gew. 1.1 — 1.2 — 1.3 entweder überhaupt nicht angegriffen oder gänzlich zerstört wurde.

Allein beim Einschliessen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 im Rohr gelang es, während der grösste Theil der Substanz ver-

---

[1]) Vergl. Journ. f. prakt. Chemie 51, 91; ferner Deutsche med. Wochenschrift 1895, No. 24 und Verhandl. deutscher Naturforscher und Aerzte 1895, S. 56.

[2]) Vergl. diese Berichte 29, 435.

brannte, in äusserst geringer Ausbeute, neben einem Nitroproduct, anscheinend Nicotinsäure vom Schmp. 228—230° zu erhalten.

Bei der Analyse dieses Körpers wurde gefunden: 56 pCt. Kohlenstoff, 4.8 pCt. Wasserstoff.

Da nun für Pyridinmonocarbonsäure 58.5 pCt. Kohlenstoff und 4.0 pCt. Wasserstoff, für Pyridindicarbonsäure 50.3 pCt. Kohlenstoff und 3 pCt. Wasserstoff berechnet werden, und im Rohr die Dicarbonsäure in Monocarbonsäure übergehen kann, so liegt der Schluss nahe, dass wir hier ein Gemenge von zum grössten Theil Monocarbonsäure zum kleineren Theil Dicarbonsäure vor uns haben.

Der Körper zeigt ferner eine starke Stickstoffreaction. Das Auftreten einer Pyridincarbonsäure würde darauf schliessen lassen, dass die Substitution beim Chinolin im Benzolkern vor sich gegangen ist.

Die Base selbst ist ein in prachtvollen Nadeln krystallisirender Körper (Schmp. 306° unter Sublimation).

Unter vermindertem Druck von 28 mm sublimirt sie bei 170°; nimmt man die Sublimation unter Beifügung von Kupferpulver — ebenfalls im Vacuum — vor, so tritt keine Entschwefelung ein. — Sie ist unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer löslich in heissem Eisessig, Xylol und Naphtalin. Die meisten Salze dissociiren mit Wasser, die basischen Eigenschaften sind also geringe.

Eine Totalanalyse ergab für Thiochinanthren[1]:

Ber. Procente: C 67.9, H 3.14, N 8.9, S 20.0.
Gef. » » 67.57, » 3.63, » 9.62, » 19.4 u. 19.9.

Zur weiteren Charakteristik dieses Körpers wurde das Jodmethylat durch Erhitzen der Base im Rohr mit Jodmethyl auf 150° dargestellt. Dunkelrothe Krystalle, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Schmp. liegt über 360°.

Mit Schwefelsäure wird ein hellgelbes, schön krystallisirendes Sulfat erhalten, das ebenfalls mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirt.

Die Trennung der obengenannten drei Producte aus dem Schiessrohr geschieht durch Auskochen des Reactionsgemenges mit verdünnter Salzsäure (1 : 2); hierbei bleibt das Trichlorchinolin angelöst, das Monochlorchinolin und die Base gehen als salzsaure Salze in Lösung.

Die Base scheidet sich ab, wenn man diese Lösung mit Soda oder Alkali bis zur ganz schwach sauren Reaction abstumpft. Im Filtrat der so abgeschiedenen Base wird durch vollkommenes Alkalischmachen das Monochlorchinolin als hellgelbes Oel gewonnen, in Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten desselben fractionirt.

[1]) Der Base ist dem Krafft'schen Thianthren entsprechend der Name Thiochinanthren beigelegt worden.

Dieses Monochlorchinolin siedet unter 743 mm Druck bei 255° und erwies sich als das langgesuchte, bis dahin nicht darstellbare β-Chlorchinolin.

Diese Verbindung giebt beim Oxydiren mit Salpetersäure im Rohr eine Chlorpyridinmonocarbonsäure.

Da ferner dieser Körper und seine Derivate sich in keiner Hinsicht mit α- und γ-Chlorchinolin und deren Abkömmlingen identisch erweisen, das Chlor aber nachgewiesener Weise im Pyridinkern steht, so ist es unzweifelhaft, dass hier β-Chlorchinolin vorliegt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 21.71.
Gef. » » 21.6.

Salzsaures β-Chorchinolin: glänzende, breite Nadeln aus Alkohol, unzersetzt sublimirend und bei 210° unter lebhaftem Schäumen schmelzend.

Analyse: (nach Carius) Ber. Procente: Cl 35.7.
Gef. » » 35.5.

Das Platinsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, sein Schmelzpunkt liegt über 300°.

Das Sulfat krystallisirt in glänzenden Nadeln, die bei 250° schmelzen.

Das Bichromat schmilzt bei 119°, krystallisirt in rothgelben Nadeln.

Das Jodmethylat bildet sich schon in der Kälte, sublimirt bei 276°.

Der dritte, bei der Einwirkung von Schwefelbichlorid auf Chinolin erhaltene Körper ist ein Trichlorchinolin vom Schmp. 185—186°.

Diese Verbindung wurde nicht durch Salzsäure gelöst, sondern blieb im Rückstande des Reactionsgemenges und wurde durch Umkrystallisiren mit Eisessig gereinigt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 45.8.
Gef. » » 45.4.

Dieses Trichlorchinolin hat keine basischen Eigenschaften mehr, bildet kein Jodmethylat und kein Platinsalz.

Im Verlauf der weiteren Untersuchungen wurde Schwefelbichlorid (SCl_2), nachdem etwa ein dreifacher Ueberschuss desselben mit Chinolin, unter Abkühlung, vermischt war, im offenen Gefäss auf den Siedepunkt von S_2Cl_2 erwärmt (d. h. auf 137°). Hierbei wurde beobachtet, dass sich die Schwefelbase nicht bildet, wohl aber in recht guter Ausbeute β-Chlorchinolin, in geringerer Trichlorchinolin.

Die Ausbeute betrug bei den oben genannten Versuchen:

a) Soweit sich dieselben auf die Reaction im Schiessrohr beziehen, für die Schwefelbase 40 pCt., für Monochlorchinolin 20 pCt., für Trichlorchinolin 10 pCt.

b) Im Oelbad wurden erhalten: 30 pCt. Monochlorchinolin, 15 pCt. Trichlorchinolin.

Erhitzt man Chinolin im offenen Gefäss unter Anwendung eines sehr langen Rückflusskühlers mit der 2—3 fachen Menge Chlorschwefel (SCl_2) auf dem Sandbade bis 200°, so verläuft die Reaction ähnlich wie im Schiessrohr, nur tritt mehr Verharzung ein; es werden aber alle drei Körper gebildet.

Es lag naturgemäss nahe, nach diesen Ergebnissen auch die Einwirkung von S_2Cl_2 auf Chinolin zu studiren. Dabei ergab sich, dass sowohl im offenen, wie im geschlossenen Gefäss jene Verbindung entsteht, welche auf 1 Molekül Chinolin 1 Atom Schwefel enthält (Schmp. 306°).

Chlorsubstitutionsproducte konnten in grösserer Menge nicht isolirt werden. Die Ausbeute beträgt 30—35 pCt. Base.

Chinolin und Bromschwefel.

Bromschwefel (S_2Br_2) wirkt sehr heftig auf Chinolin ein.

Tropft man Bromschwefel langsam zu Chinolin, so entsteht unter bedeutender Wärmeentwickelung und Auftreten von Brom und Bromwasserstoffdämpfen eine dunkel gefärbte Masse, die beim Erkalten fest wird. Wenn man diese mit Salzsäure (1 Vol. conc. Salzsäure auf 1 Vol. Wasser) auf 80° erwärmt, so entsteht eine schwach gelbe Lösung, indem Monobromchinolin und sehr wenig Tribromchinolin gelöst wird.

Durch Verdünnen mit Wasser fällt aus dem abgegossenen Auszug alles Tribromchinolin aus, während man das Monobromchinolin durch starkes Eindampfen in Form seines salzsauren Salzes in schönen Krystallen erhält.

Dieses sublimirt im Schmelzpunktsröhrchen unzersetzt, also genau wie das salzsaure β-Bromchinolin.

Die Identität des hier entstandenen Monobromchinolins mit dem von Claus u. Collischonn zuerst dargestellten β-Bromchinolin wurde bewiesen durch Darstellung 1. des Chromates, das genau bei 144—145° schmolz, 2. der Pikrates, gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 190°, 3. des Platindoppelsalzes, das analysirt wurde und ebenfalls 2 Moleküle Krystallwasser enthielt, wie die analoge Platinverbindung des β-Chlorchinolins.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 4.16, Pt 23.79.
Gef. » » 4.35, » 23.83.

Die Ausbeuten an Monobromchinolin sind derartig, dass man aus 10 g Chinolin circa 4 g Bromverbindung erhält. Es erscheint demnach diese Methode zur Darstellung des β-Bromchinolins empfehlenswerth, da sie weniger zeitraubend und einfacher ist als die Claus-Collischonn'sche Methode.

Das Tribromchinolin schliesslich wurde aus dem beim Ausziehen mit Salzsäure zurückgebliebenen Rückstande gewonnen, und zwar durch Auskochen und Umkrystallisiren mit Eisessig. Es krystallisirt und sublimirt in glänzenden Nadeln, die bei 166° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 65.5.
Gef. » » 65.5.

Der Körper besitzt keine basischen Eigenschaften mehr. Eine geschwefelte Base wurde unter keinen Umständen bei der Einwirkung von Bromschwefel auf Chinolin gefunden.

Fernere Versuche, die in analoger Weise mit Jodschwefel angestellt wurden, ergaben keine nennenswerthen Resultate. Aus dem Angeführten ergiebt sich, dass Chlorschwefel und Bromschwefel für die Chinolinchemie von ausserordentlicher Wichtigkeit sind, und ich behalte mir vor, diese Reactionen auf die bereits oben erwähnten, dem Chinolin nahe stehenden Körperklassen auszudehnen.

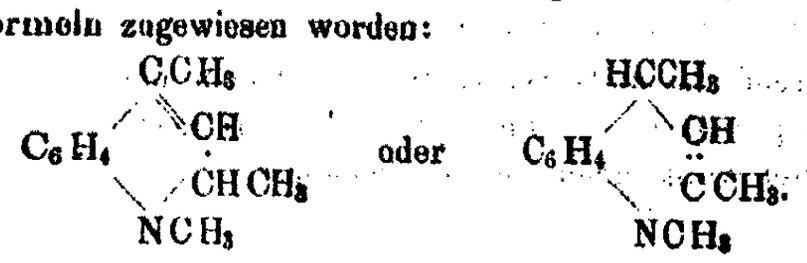
Freiburg i. Br., im October 1896.

467. G. Ciamician: Ueber die Constitution der Basen, welche aus den Indolen durch Einwirkung der Jodalkyle entstehen.

(Eingegangen am 26. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Die Versuche, welche ich in den folgenden Abhandlungen kurz beschreibe, wurden zum Theil schon im vergangenen Jahre ausgeführt; ich habe mit deren Veröffentlichung deshalb gezögert, weil ihre Deutung manche Schwierigkeit bot, die auch jetzt nicht vollständig überwunden ist. Dieses, durch E. Fischer's grundlegende Betrachtungen erschlossene Gebiet bedarf zur vollständigen Erforschung noch emsiger Arbeit, doch hoffe ich, dass, nachdem jetzt die neu aufgetretenen Hindernisse bewältigt wurden, es uns möglich sein wird, rascher in dasselbe weiter vorzudringen.

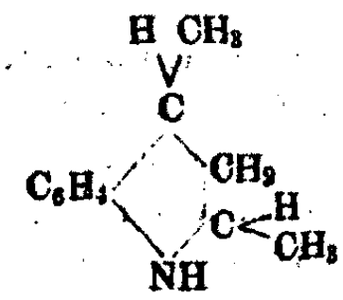
Die Base, welche bis jetzt am eingehendsten untersucht wurde, ist jene, die aus dem Indol oder aus den im Pyrrolring methylirten Indolen durch Einwirkung von Jodmethyl entsteht. Diese Verbindung wurde schon von E. Fischer als Dihydrotrimethylchinolin aufgefasst; ihr ist in Folge der Versuche, die vor einiger Zeit A. Ferratini [1]) in meinem Laboratorium ausgeführt hat, eine der folgenden Formeln zugewiesen worden:



[1]) Diese Berichte 26, 1811.

Diese Formeln fanden ihre hauptsächliche Stütze in dem Verhalten der vollständig hydrirten Base, welche die Eigenschaften der Tetrahydroalkylchinoline besass und thatsächlich in das Beyer'sche $\alpha\gamma$-Dimethylchinolin übergeführt werden konnte.

Diese Verwandlung wurde allerdings nach der Hofmann'schen Methode, d. h. durch Destillation des Chlorhydrates der entsprechenden secundären, entmethylirten Base über Zinkstaub ausgeführt; doch hat dieses Verfahren bis jetzt, in Fällen von fundamentaler Bedeutung, stets zu eindeutigen Resultaten geführt. Durch diese Versuche schien die Frage nach der Constitution der aus den Indolen stammenden Hydrochinoline der Hauptsache nach erledigt. Allerdings waren noch zwei Punkte da, welche der Aufklärung bedurften; erstens die Bestimmung der Lage der doppelten Bindung und zweitens namentlich der folgende Umstand: das synthetische $\alpha\gamma$-Dimethyltetrahydrochinolin ist nicht identisch mit der entsprechenden und bis jetzt für damit gleich constituirt gehaltenen Indolbase. Diese Verschiedenheit wurde indessen von Ferratini so gedeutet, dass in Folge der zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome, die das $\alpha\gamma$-Dimethyltetrahydrochinolin:



enthält, thatsächlich zwei verschiedene, optisch indifferente Formen der Base zu erwarten waren.

Die weitere Untersuchung hat jedoch ergeben, dass der Sachverhalt ein ganz anderer ist, und dass die besagten beiden Verbindungen, sowie die entsprechenden *n*-Methylbasen, d. h. das $n\alpha\gamma$-Trimethyltetrahydrochinolin und die hydrirte Indolbase, nicht die gleiche Constitution besitzen. Es zeigte sich nämlich, dass die für gleich constituirt gehaltenen Körper ein sehr verschiedenes Verhalten bei der Oxydation aufweisen.

Wenn man zunächst, zur Entfernung der additionellen Wasserstoffe, anstatt die Hofmann'sche Methode zu befolgen, die beiden secundären Basen nach den Angaben Tafel's[1]) mit Quecksilberacetat im Rohr oxydirt, erhält man sehr verschiedene Resultate.

Während das $\alpha\gamma$-Dimethyltetrahydrochinolin dabei fast vollständig in das ursprüngliche $\alpha\gamma$-Dimethylchinolin zurückgeführt wird, versagt die Reaction vollkommen bei der Indolbase.

[1]) Diese Berichte 25, 1620 und 27, 825.

Ebenso verschiedenartig verlaufen die Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat. Sowohl das Dihydrotrimethylchinolin als die entsprechende hydrirte Indolbase liefern eine bei 55—56° schmelzende Verbindung der empirischen Zusammensetzung

$$C_{11}H_{13}NO,$$

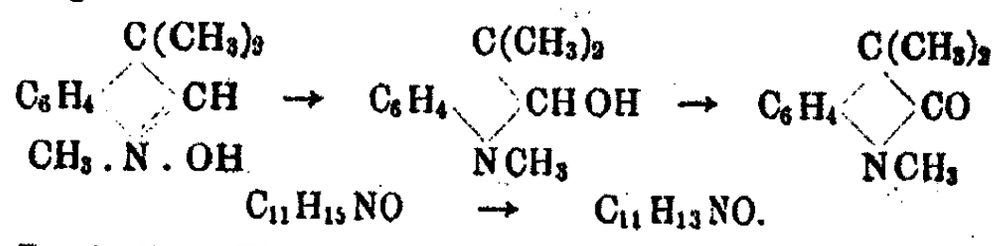
die auch durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhältlich ist.

Das $n\alpha\gamma$-Trimethyltetrahydrochinolin, dass wir uns zu diesem Zwecke besonders dargestellt haben, liefert hingegen kleine Mengen eines Oeles, das nicht weiter untersucht wurde.

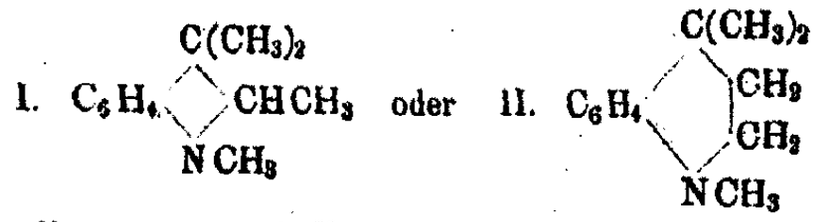
Die erwähnte bei 55—56° schmelzende Verbindung ist etwa gleichzeitig mit uns von Hrn. K. Brunner[1]) erhalten worden, der sie durch Oxydation eines Körpers der Formel

$$C_{11}H_{15}NO$$

darstellte, welcher bei der Condensation des Isobutylidenmethylphenylhydrazins durch alkoholische Chlorzinklösung entsteht. Diesen Verbindungen ertheilt nun Brunner die folgenden, wie ich glaube, sehr berechtigten Constitutionsformeln:



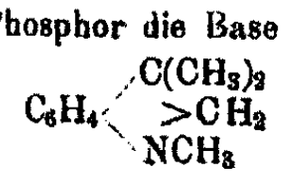
Durch diese Thatsachen erscheint die bisher angenommene Constitution der tertiären hydrirten Indolbase unhaltbar, und man wird darauf hingewiesen, der alten eine der folgenden Formeln vorzuziehen:



Nach dieser neuen Auffassung wäre die Base entweder das $n\alpha\beta\beta$-Tetramethylindolin[2]) oder das $n\gamma\gamma$-Trimethyltetrahydrochinolin. Es sei hier noch angeführt, dass durch Reduction des erwähnten Hydrates der Formel

$$C_{11}H_{15}NO,$$

mit Jodwasserstoff und Phosphor die Base



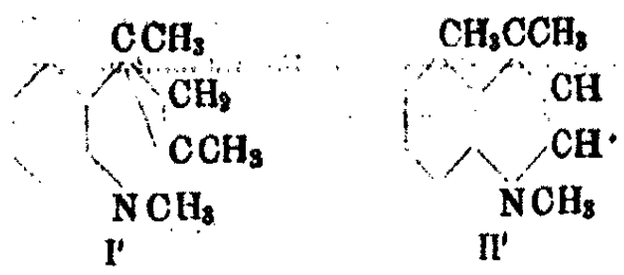
entsteht, welche mit der in Rede stehenden grosse Aehnlichkeit zeigt.

[1]) Monatsh. f. Chem. 17, 253; s. a. G. Ciamician und A. Piccinini, Rndct. R. Acc. Lincei, Serie V, 5; II, 50.

[2]) Was die Nomenclatur anbetrifft, so habe ich mich gerne dem Vorschlage K. Brunner's (loc. cit) angeschlossen.

Dieser Umstand kann jedoch zu keiner Entscheidung zwischen den obigen Formeln führen, da das $n\beta\beta$-Trimethylindolin in jedem Falle das nächst niedrigere Homologe der obigen Base ist; denn nach der ersten Formel (I) würde es sich um eine gewöhnliche, nach der zweiten (II) um eine cyklische Homologie handeln, und man weiss, dass solche Unterschiede in der Constitution auf das Verhalten der Verbindungen fast gar keinen Einfluss ausüben. Die Frage bleibt, wie man sieht, eine noch offene und die Entscheidung dem weiteren Studium vorbehalten.

Die Constitution der tertiären hydrirten Base ist aber natürlich mit jener des Ausgangskörpers, des Dihydrotrimethylchinolins, innig verknüpft. Aus der zweiten Formel (II) lässt sich jene dieses letzteren leicht ableiten; wenn man aber die erste (I) wählt, so stösst man auf Schwierigkeiten, die vielleicht in folgender Weise behoben werden könnten:



I' II'

Dass alle diese Formeln hier nur mit dem grössten Vorbehalt mitgetheilt werden, ist selbstverständlich.

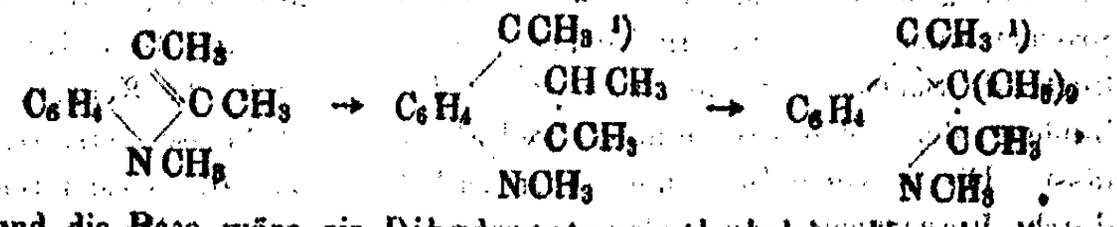
Es sind ferner noch andere Umstände vorhanden, welche die alte Ferratini'sche Formel unwahrscheinlich machen. Es ist bekannt, dass das Dihydrotrimethylchinolin noch indolartige Eigenschaften besitzt[1]) in dem Sinne, dass seine Wasserstoffatome, wie bei den Indolen, leicht durch verschiedene Radicale ersetzbar sind. So können mit grosser Leichtigkeit die Acetylgruppe, die Azogruppe etc. eingeführt werden; am meisten bemerkenswerth ist ferner das Verhalten gegen Jodmethyl, durch welches zwei Wasserstoffatome gegen Alkyl ausgetauscht werden. Die Reaction lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,C_6H_4 : C_3H_2(CH_3)_2NCH_3 + 2\,CH_3J = C_6H_4 : C_3(CH_3)_4NCH_3 . HJ + C_6H_4 : C_3H_2(CH_3)_2NCH_3 . HJ;$$

die entstehende Base wurde als das Dihydropentamethylchinolin aufgefasst[2]). Die Bildung dieser hochmethylirten Base, welche noch die Eigenschaften der Dihydrochinoline besitzt, kann mit Hülfe der zweiten Formel (II') ohne Weiteres erklärt werden, war aber auch mit der alten Auffassung dieser Basen verträglich. Wie aus der zweiten der folgenden Abhandlungen hervorgeht, kann aber das $\alpha\beta n$-Tri-

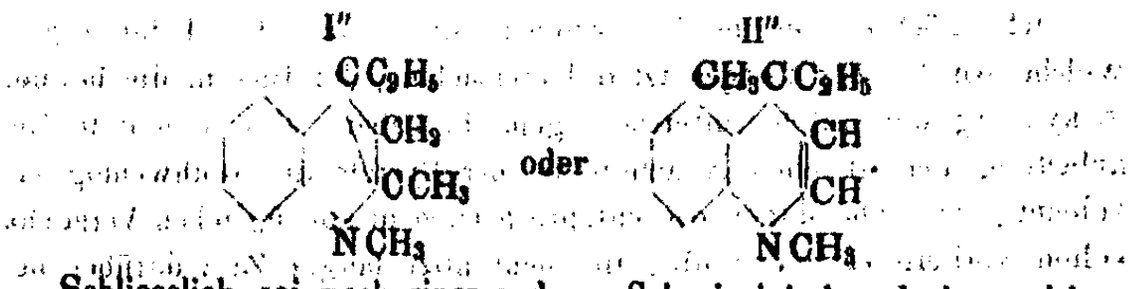
[1]) Diese Berichte 27, 3077 und Ref. 404.
[2]) Siehe Zatti und Ferratini, diese Berichte 23, 2302.

methylindol mit Leichtigkeit durch Einwirkung von Jodäthyl in eine Base verwandelt werden, welche mit dem gewöhnlichen Dihydrotrimethylchinolin homolog ist. Nach der alten Auffassung hätte der Vorgang nach dem folgenden Schema gedeutet werden müssen:



und die Base wäre ein Dihydrotetramethylchinolin; in diesem Falle hätte dann aber die weitere Methylirung ohne Bildung anderer Stoffe direct zum Dihydropentamethylchinolin führen müssen.

Dies findet nun nicht statt; die aus Trimethylindol und Jodäthyl entstehende Base enthält noch zwei durch Methyl ersetzbare Wasserstoffatome und dementsprechend verläuft die Methylirung wie beim Dihydrotrimethylchinolin, d. h. die Hälfte der angewendeten Base wird als Jodhydrat unverändert wieder erhalten. Dieses Verhalten scheint darauf hinzudeuten, dass die Aethylgruppe sich bei der neuen Ringschliessung nicht betheiligt, wie dies etwa durch die folgenden Formeln versinnlicht werden könnte:



Schliesslich sei noch einer anderen Schwierigkeit gedacht, welche sich dem raschen Fortgang der Untersuchung anfangs widersetzte und zwar beim Studium der Basen, welche aus Methylketol bei der Einwirkung von Jodäthyl entstehen.

Nach der wichtigen Arbeit E. Fischer's[2]) bildet sich dabei neben Aethylmethylindol ein Dihydrochinolin der Zusammensetzung:

$$C_{13}H_{17}N,$$

von dem sicher zu erwarten stand, dass es eine an der Iminigruppe äthylirte, tertiäre Base darstellen würde. Dem ist aber nicht so, die Verbindung verhält sich wie eine secundäre Base und enthält sicher keine Alkylgruppe am Stickstoff. Ausserdem hat sich beim Arbeiten mit grösseren Mengen im Autoclaven gezeigt, dass die Reaction verwickelter sein kann, indem ausser der erwähnten Verbindung auch die entsprechende tertiäre, am Stickstoff äthylirte Base der Zusammensetzung:

$$C_{13}H_{16}NC_2H_5$$

[1]) Die Formeln sind schematisch gehalten, um den eingetretenen Aethylrest besser hervortreten zu lassen.

[2]) Ann. d. Chem. 242, 359.

sich bildet. Diese beiden Basen wurden mit Hülfe von Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat von einander getrennt, da die erstere hiermit eine flüssige, durch Alkali spaltbare Acetylverbindung liefert, während die letztere ein festes, ketonartiges Acetylproduct giebt. Aus diesem Körper konnte die äthylirte Base durch kochende Salzsäure wieder erhalten werden, da sich die Ketonverbindung gleich den Pseudoacetylindolen[1]) auf diese Weise zersetzen lässt. Die äthylirte Base kann aber auch leicht aus der secundären durch Einwirkung von Jodäthyl erhalten werden. — Wie schon E. Fischer bemerkt hat, unterscheidet sich die Base $C_{13}H_{11}N$ durch ihren kampherartigen Geruch und durch ihre Luftbeständigkeit von den anderen Dihydrochinolinbasen; diese Eigenschaften verschwinden vollständig bei der Alkylirung am Stickstoff, die äthylirte Base gleicht in allen Stücken, und namentlich durch die Fähigkeit, sich an der Luft roth zu färben, den anderen Indolbasen.

In den folgenden Abhandlungen gebe ich in möglichster Kürze die experimentelle Begründung der hier erwähnten Resultate; die ausführliche Beschreibung wird demnächst in der Gazzetta chimica italiana erscheinen.

Ich möchte hier noch erwähnen, dass nach den Erfahrungen, welche wir bei der fortgesetzten Untersuchung der Basen, die bei der Alkylirung der Indole entstehen, gemacht haben, eine erneuerte Bearbeitung der gleichen Reaction in der Pyrrolreihe nothwendig erscheint. Ich habe daher die entsprechenden diesbezüglichen Versuche schon vorbereitet und hoffe, in nicht allzu langer Zeit darüber berichten zu können.

Bologna, im August 1896.

468. G. Ciamician und A. Piccinini: Ueber das Dihydrotrimethylchinolin.

(Eingegangen am 26. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

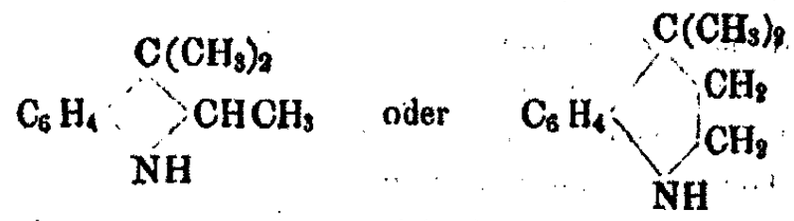
Die Versuche, welche wir hier kurz beschreiben, sind, wie aus der vorhergehenden einleitenden Abhandlung erhellt, zur weiteren Erforschung der Constitution der aus den Indolen bei der Alkylirung entstehenden Basen angestellt worden und haben zu sehr unerwarteten Ergebnissen geführt. Wir geben die Beschreibung der Versuche in derselben Reihenfolge, wie sie in der Einleitung erwähnt wurden, wieder.

[1]) Siehe E. Fischer, ibid. 242, 380.

I. Oxydation des $\alpha\gamma$-Dimethyltetrahydrochinolins und der secundären hydrirten Indolbase mit Quecksilberacetat.

Das $\alpha\gamma$-Dimethyltetrahydrochinolin wurde nach der Tafel'schen Vorschrift[1]), 3 g Base mit 12.5 g Quecksilberacetat in der gleichen Menge Wasser gelöst, im Rohr während 6 Stunden auf 150° erhitzt. Bei der Verarbeitung liessen sich nur Spuren der ursprünglichen Verbindung durch Ueberführung in das Nitrosamin aus der sauren Flüssigkeit entziehen. Die erhaltene Base gab das bei 194.5° schmelzende Pikrat des $\alpha\gamma$-Dimethylchinolins[2]). Aus 3 g der Tetrahydroverbindung wurden 1.75 g dieses letzteren erhalten.

Die secundäre hydrirte Indolbase gab hingegen bei der gleichen Behandlung eine ansehnliche Menge harziger Stoffe und in der sauren, durch Natriumnitrit von der unverändert gebliebenen Base befreiten Flüssigkeit konnte keine Spur eines Chinolinderivates nachgewiesen werden. Das Versagen der Tafel'schen Reaction in diesem Falle steht mit der neuen Auffassung der Indolbase als



in guter Uebereinstimmung; etwas auffallend bleibt hingegen die Thatsache, dass man bei der Destillation ihres Chlorhydrates über Zinkstaub neben $\alpha\beta$-Dimethylindol ebenfalls $\alpha\gamma$-Dimethylchinolin erhält. Die Hofmann'sche Methode ist darnach in Zukunft nur mit Vorsicht anzuwenden, da sie nicht immer zuverlässige Resultate liefert.

II. Oxydation des Dihydrotrimethylchinolins mit Chromsäure und mit Kaliumpermanganat.

Die oben genannte Base wird sowohl durch Chromsäuremischung wie durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung leicht oxydirt.

Mit ersterem Oxydationsmittel wurde die Operation so ausgeführt, dass zu der in einem Destillationsapparat befindlichen, siedenden Lösung von 1 Th. Base in 10 Th. 14 proc. Schwefelsäure 24 Th. der Beckmann'schen Chromsäuremischung[3]) langsam zutropften. Das nur sehr schwach basische Oxydationsproduct entweicht aus der sauren Flüssigkeit mit den Wasserdämpfen und sammelt sich als bald erstarrendes Oel in der Vorlage an[4]). Wenn man zur kalten schwefelsauren Lösung der

[1]) Diese Berichte 25, 1620; 27, 825.

[2]) Journ. prakt. Chem. 33, 393. Gazz. chim. 23, II, 118.

[3]) Ann. d. Chem. 250, 325.

[4]) Die zuerst dargestellte Menge blieb lange Zeit ölig und erstarrte plötzlich bei Winterkälte; die folgenden Darstellungen gaben dagegen, wie dies so oft beobachtet wird, ein sofort erstarrendes Product.

Base die Chromsäuremischung auf einmal hinzufügt, so scheidet sich eine feste gelbgefärbte Verbindung aus, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade sich tiefgehend zersetzt. Das oben erwähnte Destillat wird nach Zugabe von etwas Kali ausgeäthert, und die erhaltene feste Masse aus Petroläther umkrystallisirt; sie bildet farblose Tafeln, welche bei 55 — 56° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 75 pCt. der theoretisch möglichen.

Die Analyse führte, wie erwähnt, zur Formel $C_{11}H_{13}NO$.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO$.

Procente:	C 75.43,	H 7.43,	N 8.00.
Gef. »	» 75.15, 75.61,	» 7.70, 7.81.	» 8.63.

Wie schon in der Einleitung gesagt wurde, ist dieser Körper identisch mit dem Trimethylindolinon,

$$C_6H_4 \begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ >CO, \\ NCH_3 \end{matrix}$$

das Brunner[1]) vor Kurzem aus Isobutylidenmethylphenylhydrazin dargestellt hat. Zwar hat dieser Forscher einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, 50°, für sein Präparat gefunden, doch kann dieser unbedeutende Unterschied die Identität der beiden Reactionsproducte nicht im Geringsten zweifelhaft machen. Wir haben jedoch, um die Identität noch weiter zu erhärten, die Reaction mit conc. Schwefelsäure und Kaliumbichromat ausgeführt, wodurch eine intensiv kirschrothe Färbung hervortritt, und ferner das Brom- und das Nitro-Derivat dargestellt. Ersteres, $C_{11}H_{11}Br_2NO$, haben wir in Uebereinstimmung mit Brunner bei 126° schmelzend gefunden; für das letztere, $C_{11}H_{12}(NO_2)NO$, haben wir anstatt 201—202° den Schmp. 203—204° beobachtet. Der sehr ausführlichen Beschreibung des genannten Fachgenossen wollen wir noch hinzufügen, dass das Trimethylindolinon sowohl in alkoholischer als in alkalischer Lösung permanganatbeständig ist.

Die Oxydation des Dihydrotrimethylchinolins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung verläuft ebenso in befriedigender Weise. 2 g Base wurden in verdünntem Kali suspendirt, und in die eiskalte Flüssigkeit soviel von einer 2 procentigen Chamäleonlösung eingetragen, bis eben die Rothfärbung nicht mehr verschwand. Durch Ausäthern erhielt man ein Oel, das nur zum kleinen Theil sich in verdünnter Salzsäure löste; der Rückstand erstarrte bei Berührung mit einem Kryställchen der oben beschriebenen Verbindung vollständig und schmolz, nach entsprechender Reinigung, bei 55—56°. In der salzsauren Lösung war nur unveränderte Base enthalten, die sich durch Wiederholung der Operation vollständig in das Trimethylindolinon verwandeln liess.

[1]) Monatsh. f. Chem. 17, 270.

III. Oxydation der hydrirten Indolbase und des damit isomeren *n*-*α*-*γ*-Trimethyltetrahydrochinolins.

Diese beiden Basen, welche für gleichconstituirt gehalten wurden, verhalten sich auch bei Oxydation mit Chamäleon in sehr verschiedener Weise. Die hydrirte Indolbase liefert bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung dasselbe Product wie das Dihydrotrimethylchinolin. Die Operation wurde genau in derselben Weise ausgeführt und war auch in diesem Falle die Ausbeute an dem Brunner'schen Trimethylindolinon eine sehr befriedigende.

Das *n*-*α*-*γ*-Trimethyltetrahydrochinolin war noch nicht bekannt; wir haben dasselbe durch Methylirung des *αγ*-Dimethyltetrahydrochinolins leicht dargestellt. Durch Digestion dieser Base mit überschüssigem Jodmethyl bei 100° erhält man eine Salzmasse, aus der, bei darauffolgender Destillation mit Kali, eine ölige Base erhalten wird, welche bei 759 mm den Siedepunkt von ca. 250° zeigt. Das schon von E. Fischer und Meyer[1]) beschriebene quaternäre Ammoniumjodid bildet sich nur in geringer Menge und bleibt in der alkalischen Flüssigkeit zurück. Das ölige Product giebt mit salpetriger Säure nur Spuren eines Nitrosamins, hingegen die für die tertiären Tetrahydrochinoline charakteristische intensive Orangefärbung. Die Base war also das gesuchte *n*-*α*-*γ*-Trimethyltetrahydrochinolin, das wir in Form seines bei 126—127° schmelzenden, in hochgelben Prismen krystallisirenden Pikrats analysirt haben.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$.
Procente: C 53.46, H 4.92.
Gef. » » 53.62, » 5.12.

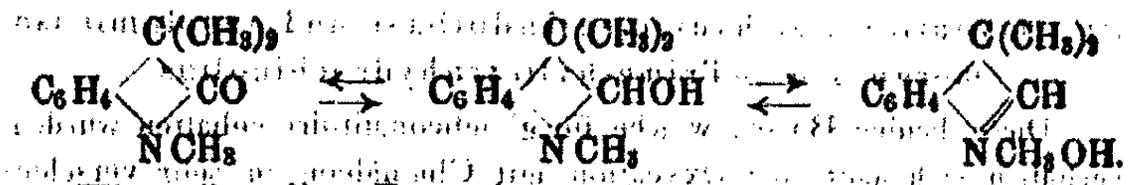
Bei der Oxydation mit 2procentigem Permanganat in alkalischer Lösung gab das *n*-*α*-*γ*-Trimethyltetrahydrochinolin anstatt der oben erwähnten bei 55—56° schmelzenden Verbindung eine geringe Menge eines öligen Productes, das wir nicht näher untersucht haben.

IV. Reduction des Trimethylindolinons.

Das Trimethylindolinon lässt sich durch Behandlung mit Natrium und Alkohol leicht in eine um zwei Wasserstoffatome reichere Verbindung verwandeln, welche mit dem aus Isobutylidenmethylphenylhydrazin durch alkoholische Chlorzinklösung, von Brunner erhaltenen Product identisch ist[2]). Aus dieser Verbindung, welche die ursprünglich entstehende ist, hat Brunner durch Oxydation mit Silbernitrat das Trimethylindolinon erhalten. Wir sind also den umgekehrten Weg gegangen. Was die Constitution der hydrirten Verbindung anbelangt, so fasst sie Brunner als quaternäres Hydrat auf, sie liesse sich aber auch als secundärer Alkohol betrachten:

---

[1]) Diese Berichte 28, 2633. [2]) Monatsh. f. Chem. 17, 257.



Wir wollen diese Frage hier nicht weiter erörtern, da sie für unsere Aufgabe von untergeordneter Wichtigkeit ist.

Die Hydrirung wurde in bekannter Weise durch Behandlung der siedenden eitelalkoholischen Lösung der Verbindung mit Natrium ausgeführt, und das gebildete Product durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Aus den ersten, mit Alkoholdämpfen übergehenden Partien konnte das Product nur in flüssiger Form erhalten werden, die späteren mit den Wasserdämpfen übergehenden Antheile erstarrten dagegen sofort in der Vorlage. Aus Petroläther umkrystallisirt stellt die Verbindung farblose Prismen dar, welche bei 97—98° schmelzen. Brunner fand den Schmp. 95°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}NO$.

Procente: C 74.57, H 8.47.

Gef. » » 74.67, » 8.78.

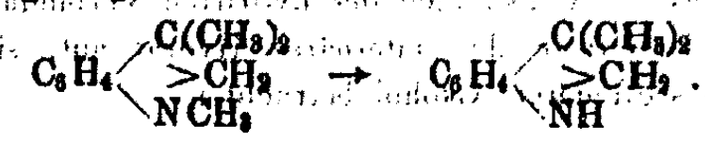
Wir können der sorgfältigen, erschöpfenden Beschreibung, die Brunner von diesem Körper gegeben hat, nichts Neues hinzufügen. Das Pikrat, aus 80procentigem Alkohol umkrystallisirt, haben wir bei 136—137° schmelzend gefunden, während Brunner den Schmp. 133° angiebt; wir haben ebenfalls seine leichte Zersetzlichkeit bestätigen können. Für das wasserfreie Sulfat fanden wir den Schmp. 127—128°, während Brunner 129° beobachtet hat. Ebenfalls konnten wir bestätigen, dass die Verbindung durch einen äusserst stechenden und zu Thränen reizenden Geruch sich auszeichnet, und dass sie beim Kochen mit Salzsäure $\alpha\beta n$-Trimethylindol liefert. Dieser interessanten Umsetzung soll auch später noch gedacht werden.

V. Reduction des Hydrates $C_{11}H_{14}NOH$ mit Jodwasserstoff.

Es wurde bereits in der Einleitung bemerkt, dass das eben beschriebene Hydrat mit Jodwasserstoff und Phosphor leicht eine sauerstofffreie Base liefert. Brunner[1]) hat durch Reduction mit Salzsäure und Zinkstaub eine feste, polymerisirte Verbindung der Formel

$$(C_{11}H_{14}N)_2$$

erhalten. Jodwasserstoff und Phosphor wirken natürlich kräftiger, und es entsteht die folgende tertiäre Base, aus der, nach der Herzig'schen Entmethylirungsmethode, die entsprechende secundäre Iminverbindung dargestellt werden konnte:



[1]) l. c. 269.

Diese Basen wären also als $\beta\beta n$-Trimethylindolin und $\beta\beta$-Dimethylindolin aufzufassen.

Die tertiäre Base, $C_{10}H_{12}NCH_3$, wurde sowohl aus dem festen, bei 97—98° schmelzenden Hydrat, als auch aus der oben erwähnten flüssig bleibenden Fraction erhalten.

Zur Darstellung haben wir je 2 g Substanz mit 1,7 g rothem Phosphor und 4 ccm bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure im Rohr während fünf Stunden auf 150° erhitzt. Beim Verarbeiten der unter starkem Knall sich öffnenden Röhren wird die halbfeste Masse mit wenig Wasser aufgenommen und rasch filtrirt. Aus der Lösung scheiden sich, wenn die Operation gut gelungen ist, alsbald weisse Krystalle ab, die erst aus wenig Wasser gereinigt und schliesslich aus ihrer eitelalkoholischen Lösung mit Essigester gefällt werden. Man erhält so farblose Prismen, welche bei 184—185° schmelzen. Die Verbindung ist das Jodhydrat der in Rede stehenden Base.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}NHJ$.
Procente: C 45.67, H 5.53.
Gef. » » 46.06, 45.92, » 5.94, 5.78.

Der in Wasser unlösliche Antheil des Inhaltes der Röhren besteht aus Trimethylindol, welches an dem Schmelzpunkt seines schönen Pikrates, 150°, als solches erkannt wurde. Die Bildung des Trimethylindols aus unserem Ausgangskörper ist nach den Beobachtungen Brunners leicht verständlich: die Jodwasserstoffsäure wirkt natürlich zum Theil wie die Salzsäure.

Zur ferneren Bestätigung obiger Formel haben wir auch eine Methylbestimmung nach Herzig u. Meyer[1]) ausgeführt, welche ebenfalls befriedigende Zahlen geliefert hat:

Methylbestimmung: Ber. für $C_{10}H_{12}NCH_3 . HJ$.
Procente: CH_3 5.19.
Gef. » » 4.79.

Die aus dem Jodhydrat in Freiheit gesetzte Base siedet bei 224° bis 227°, hat einen chinolinartigen Geruch und liefert ein zerfliessliches, bei ca. 175° schmelzendes, sublimirbares Chlorhydrat.

Das Jodmethylat, $C_{10}H_{12}NCH_3 . CH_3J$, durch Digestion mit Jodmethyl leicht erhältlich, aus Methylalkohol und Essigäther krystallisirt, bildet perlglänzende Blättchen, welche bei 204—205° sich ohne zu schmelzen verflüchtigen.

Analyse. Ber. für $C_{12}H_{18}NJ$.
Procente: C 47.53, H 5.94.
Gef. » » 47.55, 47.61, » 6.28, 6.13.

Die secundäre Base, $C_{10}H_{12}NH$, haben wir durch Erhitzen der eben beschriebenen methylirten Base (2 g) mit Jodwasserstoff-

[1]) Monatshefte f. Chem. 1894, 613.

säure (5 ccm) und Jodammonium (10 g) im Oelbad auf 215—230°, bis vorgelegtes alkoholisches Silbernitrat nicht mehr getrübt wurde, dargestellt. Der feste, weisse Salzrückstand gab bei der Destillation mit Kali ein farbloses, unter 758 mm Druck bei 224—230° siedendes Oel. Dasselbe giebt mit salpetrigsaurem Kali in salzsaurer Lösung das Nitrosamin ohne die geringste Gelbfärbung.

Das salzsaure Salz ist eine krystallinische, nicht zerfliessliche Masse; das Chloroplatinat, ein lichtgelber, krystallinischer Niederschlag, zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser; zur Analyse wurde es daher nur mit Alkohol gewaschen. Es schmilzt unter Zersetzung bei ca. 217°.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$.

Procente: C 34.12, H 3.98, Pt 27.64.

Gef. » » 34.48, » 4.27, » 27.60.

Bei der grossen Aehnlichkeit, welche die in Rede stehende Verbindung mit der aus den Indolen stammenden secundären Base aufweist, war es interessant, ihr Verhalten etwas näher kennen zu lernen.

Wie es zu erwarten stand, bleibt sie beim Erhitzen mit Mercuriacetat zum Theil unverändert und wird nur in harzige Stoffe übergeführt.

Bei der Destillation ihres Chlorhydrates über Zinkstaub erhält man dagegen ein halbfestes Product, das nur zum kleinsten Theile in Salzsäure löslich ist.

Der unlösliche Antheil besteht aus $\alpha\beta$-Dimethylindol, welches an seinem Schmelzpunkt, 101—102°, und an jenem seines Pikrates, 156°, als solches erkannt wurde [1]). Der basische Antheil wurde erst in der sauren Lösung mit Natriumnitrit von der unveränderten Base befreit und dann mit Kali in Freiheit gesetzt. Man erhielt auf diese Weise eine sehr kleine Menge eines deutlich nach Chinolin riechenden Oels, welches ein sehr schönes, bei 191—192° schmelzendes Pikrat lieferte.

Der Schmelzpunkt wäre der des Chinaldinpikrats, zur Analyse reichte die Menge des Präparates nicht aus.

Wie man sieht, giebt das $\beta\beta$-Dimethylindolin bei der Destillation seines Chlorhydrats über Zinkstaub neben $\alpha\beta$-Dimethylindol auch kleine Mengen einer Chinolinbase.

Bologna, August 1896.

[1]) Diese Berichte 21, 125.

469. G. Ciamician und G. Boeris: Ueber die Beziehungen des Trimethylindols zu den Dihydroalkylchinolinen.

(Eingegangen am 26. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Die vorliegende Abhandlung bildet die eigentliche Fortsetzung einer Arbeit, welche wir vor ungefähr zwei Jahren veröffentlicht haben[1]); darin haben wir mitgetheilt, dass das Jodhydrat des Dihydrotrimethylchinolins sich bei der trocknen Destillation zum grössten Theile in Trimethylindol und Jodmethyl spaltet. In der italienisch verfassten, ausführlichen Abhandlung[2]) haben wir ferner angegeben, dass sich im Destillate, neben dem Indol, kleine Mengen basischer Producte vorfanden, die zum Theil wohl aus dem unverändert sublimirten Jodhydrat herrührten, zum Theil aber wahrscheinlich anderer Natur sein mussten. Diese Vermuthung gründete sich auf die Luftbeständigkeit der isolirten Base, welche nicht die charakteristische Röthung zeigte. Aus Mangel an Material konnten wir damals jedoch die Natur dieses Productes nicht feststellen.

Wir haben deshalb grössere Mengen des besagten Jodhydrates (150 g) destillirt und so eine zur weiteren Untersuchung hinreichende Menge jener Basen erhalten. Zu diesem Zwecke wurde das ölige Destillat (40—50 g) erst mit Wasser, um unverändertes Jodhydrat zu entfernen, und dann mit 5procentiger Salzsäure gewaschen. Dabei blieb die grösste Menge desselben (40 g) ungelöst zurück und stellte das schon als solches erkannte Trimethylindol dar; der basische Antheil ward nun in üblicher Weise in Freiheit gesetzt und bei vermindertem Drucke destillirt; bei 15 mm ging er zwischen 120 bis 125° über. Aus 150 g Jodhydrat wurden so etwa 5 g davon erhalten. Dieses Product, ein an der Luft sich nicht röthendes Oel von chinolinartigem Geruch erwies sich jedoch als ein Gemenge. Das Verhalten der salzsauren Lösung des Basengemisches gegen Natriumnitrit gab bereits einen Fingerzeig für die Trennung der darin enthaltenen Bestandtheile. Man erhält nämlich hierbei neben einem ätherlöslichen Nitrosamin eine stark gefärbte Lösung, welche die Gegenwart einer hydrirten tertiären Indolbase anzeigt. Das gesammte Oel wurde mit Jodmethyl bei 100° digerirt, und die schon in der Kälte beginnende Reaction führte nun zu einer festen Masse (etwa 8 g), die aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt wurde. Bei Einhalten einer passenden Verdünnung und langsamem Eindunsten der Lösungen scheiden sich zwei Arten von Krystallen ziemlich getrennt von einander ab, die leicht mit der Pincette ausgelesen werden können. Es liessen sich so leichte, bei 253° schmelzende Nädelchen von derben, würfelförmigen Krystallen vom Schmp. 237° mechanisch trennen.

---

[1]) Diese Berichte 27, 3078. [2]) Gazz. chim. 24, 303.

Erstere konnten durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol leicht vollständig gereinigt und, auch mit Hülfe mikroskopischer Vergleichung, als das wieder regenerirte Jodhydrat des Dihydrotrimethylchinolins erkannt werden.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}NHJ$.

Procente: C 47.84, H 5.31.

Gef. » » 47.79, » 5.70.

Die würfelförmigen Krystalle waren dagegen noch nicht rein genug und erwiesen sich als ein quaternäres alkalibeständiges Ammoniumjodid. Sie wurden daher in kalischer Lösung mit Wasserdämpfen destillirt, um die noch beigemischte eben erwähnte tertiäre Base zu entfernen, mit Kali ausgesalzen und wiederholt aus Alkohol krystallisirt. Es schieden sich so die bekannten quadratischen Tafeln des bei 257° ohne zu schmelzen sich verflüchtigenden Jodmethylats der hydrirten Indolbase ab.

Zur weiteren Bestätigung ihrer Identität haben wir das quaternäre Jodmethylat in die entsprechende Platinverbindung durch Chlorsilber und Platinchlorid übergeführt. Das Chloroplatinat, ein aus gelben Nädelchen bestehender Niederschlag, schmilzt unter Zersetzung gegen 208°.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{17}NCH_3)_2PtCl_6$.

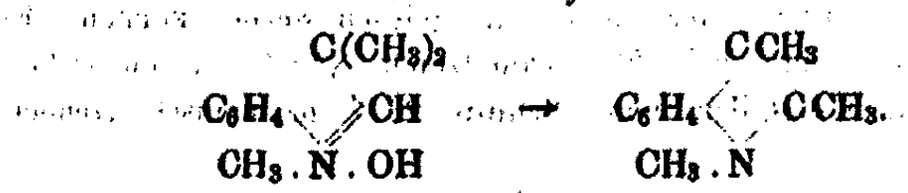
Procente: C 39.64, H 5.08.

Gef. » 39.49, » 5.38.

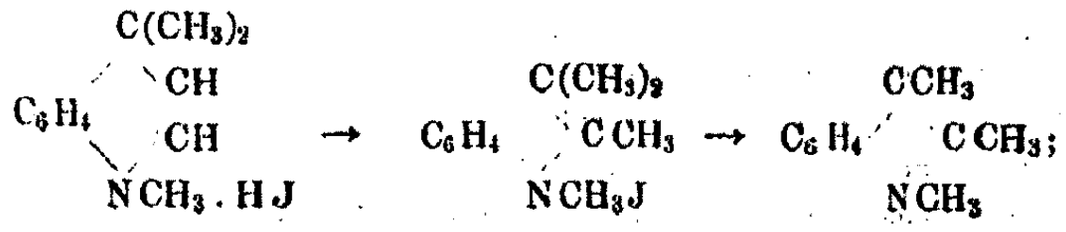
Da dieses Salz noch nicht beschrieben war, haben wir es aus einem noch von Ferratini's Arbeit herstammenden Präparat unserer Sammlung dargestellt und die Identität beider Substanzen bestätigt gefunden.

Aus diesen Versuchen geht somit hervor, dass das Jodhydrat des Dihydrotrimethylchinolins grösstentheils Trimethylindol liefert; in kleiner Menge bildet sich jedoch daneben die entsprechende entmethylirte secundäre Base, die sich an der Luft nicht röthet, und die tertiäre hydrirte Indolbase (Tetramethylindolin oder $n\gamma\gamma$-Trimethyltetrahydrochinolin nach der neuen in den vorherigen Abhandlungen begründeten Auffassung).

Die Bildung des Trimethylindols aus Dihydrotrimethylchinolin erinnert lebhaft an die Zersetzung des in der vorhergehenden Abhandlung erwähnten Indolinhydrats. Nach Brunner liefert dasselbe beim Kochen mit Salzsäure Trimethylindol:



Wenn man eine der oben angegebenen Formeln annimmt, so liesse sich die Zersetzung des Dihydrotrimethylchinolins etwa folgendermaassen deuten:



wir sind uns jedoch wohl bewusst, dass der Vorgang bei der Zersetzung auch in anderer Weise erklärt werden könnte. Auf Anregung des Hrn. Dr. J. Herzig in Wien haben wir versucht, diese Reaction weiter zu verfolgen, um zu entscheiden, ob das austretende Jodalkyl sich nicht vielleicht primär am Stickstoff abspaltet und dann eine Umlagerung, die zur Entstehung des Trimethylindols führt, statthat; doch haben wir bis jetzt keine eindeutigen Resultate erhalten können.

Einwirkung von Jodäthyl auf Trimethylindol.

Wir haben zu unseren Versuchen sowohl das nach dem eben beschriebenen Verfahren als auch das nach Degen[1]) dargestellte Trimethylindol benutzt und dabei die gleichen Ergebnisse erhalten. Wenn man Trimethylindol mit dem gleichen Gewicht Methylalkohol und der $2^1/_2$ fachen Menge Jodäthyl im Autoclaven während 10 Stunden auf 110° erhitzt, entsteht eine feste Krystallmasse, die nach dem Verjagen des überschüssigen Jodalkyls leicht aus Alkohol gereinigt werden kann. Man erhält so in fast quantitativer Ausbeute weisse Nädelchen, die bei 229° unter Zersetzung schmelzen; dieselben sind nach der Formel $C_{13}H_{17}N.HJ$ zusammengesetzt und entsprechen einer mit dem gewöhnlichen Dihydrotrimethylchinolin homologen Base.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{18}NJ$.

Procente:	C 49.52,	H 5.71.	
Gef. »	» 49.52, 49.55, 49.70,	» 6.35, 6.28, 6.45.	

Die letzte Analyse wurde mit einem aus synthetisch nach Degen bereitetem Indol stammenden Präparat ausgeführt.

Wir haben ferner auch das Alkyl nach Herzig u. Meyer bestimmt und gefunden, dass wie beim Jodhydrat des Dihydrotrimethylchinolins auch in unserem Falle eine zu grosse Alkylmenge gefunden wird[2]).

Alkylbestimmung:

	Ber. für 1	und für 2 Alkylgruppen.
Procente:	4.76	9.52.
Gef. »	7.11, 6.53, 8.05.	

Wenn man das Jodhydrat destillirt, erhält man neben Jodalkyl, dessen Natur der geringen Menge halber schwer unzweideutig zu

[1]) Ann. d. Chem. 276, 160. [2]) Monatsh. f. Chem. 15, 618.

bestimmen war, ein Indolderivat, welches ebenfalls nicht mit Sicherheit erkannt werden konnte. Aus 15 g Jodhydrat wurde nur etwa 1 g des Indols erhalten. Die Spaltung geht, wie man sieht, hier schlechter als beim Dihydrotrimethylchinolin.

Die aus dem beschriebenen Jodhydrat in üblicher Weise in Freiheit gesetzte Base ist ein farbloses Oel, das an der Luft sich sofort röthet und unter 21 mm bei 128—130° siedet. Wie in der einleitenden Abhandlung schon erwähnt wurde, verhält sich diese Base bei der ferneren Alkylirung wie das Dihydrotrimethylchinolin. Wenn man sie mit überschüssigem Jodmethyl im Rohr bei 100° digerirt, entsteht eine feste Krystallmasse, aus der unschwer das bei 229° schmelzende Jodhydrat der ursprünglichen Base abgeschieden werden konnte.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{17}NHJ$.

Procente: C 49.52, H 5.71.

Gef. » » 49.52, » 6.19.

Daneben befindet sich aber in den alkoholischen Mutterlaugen ein leichter lösliches, schwer zu reinigendes Jodhydrat einer anderen, wahrscheinlich höher methylirten Base, das wir wegen mangelndem Material noch nicht rein dargestellt haben.

Bologna, im August 1896.

---

470. G. Ciamician und G. Plancher:[1]) Ueber die Einwirkung von Jodäthyl auf α-Methylindol (Methylketol).

(Eingegangen am 26. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Wie in der einleitenden Abhandlung kurz erwähnt wurde, entstehen bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Methylketol, neben äthylirten Indolen, zwei Basen der Zusammensetzung

$$C_{13}H_{17}N \quad \text{und} \quad C_{13}H_{16}NC_2H_5,$$

von denen die erste sich wie eine secundäre Base verhält, während die zweite sicher tertiärer Natur ist.

Die erstgenannte Verbindung wurde von E. Fischer und Steche[2]) in ihrer grundlegenden Abhandlung beschrieben. Die Trennung der beiden Körper aus dem Reactionsgemisch haben wir mit Hülfe der Acetylverbindungen durchgeführt, da die secundäre Base ein alkalispaltbares, flüssiges Acetylderivat liefert, während die am Stickstoffatom äthylirte, tertiäre Verbindung ein alkalibeständiges, festes sog. Pseudoacetylproduct giebt.

---

[1]) Diese Untersuchung wurde in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Boeris begonnen, nach dessen Uebersiedelung nach Mailand habe ich sie dann mit Hrn. Dr. Plancher fortgesetzt. G. Ciamician.

[2]) Ann. d. Chem. 242, 359.

I. Darstellung des Rohproductes und Abscheidung der Indole. (Boeris, Plancher.)

Die Bereitung des Rohmaterials wurde im Autoclaven vorgenommen. Wir haben darin das Methylketol in Portionen von je 50 g mit der gleichen Menge Eitelalkohol und 125 g Jodäthyl während 15 Stunden auf 95—98° erhitzt. Die Dauer der Operation ist für die Zusammensetzung des Productes von Einfluss. Wie schon die genannten Autoren gefunden haben, kann durch längeres Erhitzen die Menge der Indole vermindert werden. Der Inhalt des Autoclaven stellt nach dem Erhitzen eine flüssige Masse dar; nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkyljodids und des gebildeten Aethers wird der Rückstand mit Kali aufgenommen und nach entsprechender Behandlung bei vermindertem Drucke destillirt. Beim Arbeiten mit grösseren Mengen ist dieses Verfahren der Dampfdestillation vorzuziehen, weil die Basen damit, wie schon E. Fischer und Steche gefunden haben, nur langsam übergehen. Das ganze Product geht bei 22 mm Druck zwischen 137° und 165° über und wiegt beim Verarbeiten von 50 g Methylketol 55 g.

Zur Trennung der darin enthaltenen Indole wurde das so gewonnene lichtgelbe Oel mit fünfprocentiger Salzsäure behandelt, dabei bleiben die Indole ungelöst zurück. Letztere, in entsprechender Weise ausgezogen und getrocknet, wurden der fractionirten Destillation unterworfen. Wenn man die Erhitzung im Autoclaven 15 Stunden fortgesetzt hat, ist ihre Menge gering: aus 50 g Methylketol nur ca. 6 g; hat man dagegen die Operation schon nach sieben Stunden unterbrochen, so kann die Ausbeute bis ca. 20 g betragen. Unter 24 mm Druck ging die ganze Menge zwischen 165° und 135° über; zur Analyse wurde eine Fraction, welche beim mehrmaligen Destilliren unter 12 mm bei 156—158° siedete, verwendet. Diese gab Zahlen, welche zu der schon von E. Fischer und Steche aufgestellten Formel $C_{11}H_{13}N$ führten.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N$.

Procente: N 8.80.
Gef. » » 8.90.

Das weitere Studium dieser Körper werden wir später wieder aufnehmen.

Aus der salzsauren Lösung wurden die Basen in bekannter Weise frei gemacht und nochmals im Vacuum destillirt; bei 22 mm Druck ging nun das gesammte Product zwischen 133° und 140° über.

II. Verhalten des Basengemisches gegen Essigsäureanhydrid. (Boeris, Plancher.)

50 g der so von den Indolen befreiten Basen wurden mit 300 g Essigsäureanhydrid und 80 g frisch geschmolzenem Natriumacetat drei Stunden lang am Rückflusskühler im Kohlensäurestrome gekocht.

Nach dem Abdestilliren des Anhydrides im luftverdünnten Raum aus dem Wasserbade hinterblieb ein rothgefärbtes dickes Oel, welches, mittels Aether vom Natriumacetat getrennt, zum Theil langsam krystallinisch erstarrt. Ohne jedoch darauf Rücksicht zu nehmen, wurde das Ganze fractionirt destillirt. Bei 25 mm Druck haben wir es in zwei Fractionen getrennt: die erste, bei 170—190° übergehende, blieb fast vollständig flüssig, während die zweite, welche zwischen 194° und 210° aufgefangen wurde, krystallinisch erstarrte. Aus der flüssigen Fraction, welche ihrer Menge nach die vorherrschende war, konnte durch starke Abkühlung eine geringe Krystallabscheidung bewirkt werden, die mit der festen Fraction vereinigt wurde.

Das feste Acetylproduct, $C_{13}H_{18}(C_2H_3O)NC_2H_5$, wurde von Dr. Boeris näher untersucht. Aus Petroläther wiederholt umkrystallisirt, bildet es grosse farblose Prismen oder Tafeln, welche bei 116—117° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{23}NO$.

Procente: C 79.37. H 8.95.

Gef. » » 78.98, 79.09, » 9.22, 9.01.

Die von Hrn. Dr. G. Boeris ausgeführte krystallographische Bestimmung ergab für diesen Körper die folgenden Constanten:

Krystallsystem: triklin.

$$a : b : c = 1.46532 : 1 : 1.60701.$$

$$\alpha = 84^0 49^1/_2{}', \beta = 100^0 4', \gamma = 86^0 24'$$

Beob. Formen: (100), (001), (110), ($1\bar{1}0$), (101), (011), ($\bar{1}12$), ($\bar{1}01$).

Sein Chloroplatinat, $(C_{17}H_{23}NO)_2H_2PtCl_6$, kann, da das Acetylproduct schwach basische Eigenschaften besitzt, leicht erhalten werden. Es stellt eine hellgelbe krystallinische Fällung dar, welche, da sie sich beim Erwärmen zersetzt, nicht umkrystallisirt werden konnte. Der Schmelzpunkt liegt gegen 200°.

Analyse: Ber. für $(C_{17}H_{23}NO)_2H_2PtCl_6$.

Procente: C 44.20, H 5.20, Pt 21.06.

Gef. » » 44.52, 44.03, » 5.31, 5.51, » 21.30, 21.31.

Das flüssige Acetylderivat, $C_{13}H_{16}NCOCH_3$, enthielt natürlich noch von der festen Verbindung und konnte nicht leicht davon befreit werden, es hat aber trotzdem sehr gut zur Reindarstellung der secundären Base $C_{13}H_{17}N$ gedient.

III. Darstellung und Eigenschaften der Base $C_{13}H_{17}N$ (Planchet).

Die oben beschriebene, von dem festen Acetylproduct möglichst befreite, flüssige Fraction, wurde, da wässriges Kali die Verseifung nur langsam vollzieht, mit 20 procentigem, alkoholischem Kali 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Dabei wird das flüssige Acetyl-

product völlig gespalten, während die feste Acetylverbindung, die in der verwendeten Fraction noch enthalten war, unverändert bleibt[1]).

Bei der darauffolgenden Destillation im Dampfstrom geht zuerst mit den Alkohol- und Wasser-Dämpfen die regenerirte Base $C_{13}H_{17}N$ über, und erst gegen Ende der Operation, wenn die Oeltröpfchen trübe werden, beginnt auch das feste Acetylproduct überzudestilliren. Man kann daher in dieser Weise sehr leicht die beiden Körper auf Grund ihrer sehr verschiedenen Flüchtigkeit von einander trennen. Die erhaltene Base bildet ein farbloses Oel von einem erfrischenden kampherartigen Geruch, das, wie schon E. Fischer und Steche beobachtet haben, sich an der Luft nicht röthet. Bei dem verminderten Druck von 25 mm ging bei richtig geleiteter Operation, d. h. wenn die oben erwähnte Dampfdestillation des verseiften Rohproducts zu richtiger Zeit unterbrochen wurde, die gesammte Base zwischen 135° und 140° über. Die Verbindung war noch nicht rein, konnte aber leicht von den sie begleitenden Nebenproducten mit Hülfe ihres schön krystallisirenden Pikrates befreit werden. Dasselbe, in methylalkoholischer Lösung bereitet und aus Methylalkohol umkrystallisirt, bildet gelbe, seidenglänzende Nadeln, welche bei 189—190° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{17}N.C_6H_3(NO_2)_3OH$.
Procente: C 54.80, H 4.80.
Gef. » » 55.02, » 5.12.

Die aus dem reinen Pikrat wieder abgeschiedene Base siedet nun innerhalb eines Grades, unter 25 mm Druck bei 139—140°. Sie ist eine sehr beständige Verbindung, welche sich durch viele Eigenschaften von den anderen tertiären, d. h. am Stickstoff alkylirten Indolbasen unterscheidet. Wie gegen den Luftsauerstoff ist sie auch gegen Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat und Chromsäure, in der Kälte beständig. Beim längeren Kochen mit diesen Reagentien wird sie anscheinend vollständig verbrannt. Trotz dieser so auffallenden Eigenschaften steht sie zu den tertiären Indolbasen in enger Beziehung, denn durch Alkylirung geht sie quantitativ in diese letzteren über.

Ihr Verhalten als secundäre Base wird durch die folgenden Reactionen anscheinend bestätigt, obwohl ihre Structur vor der Hand auch in dieser Hinsicht noch unbestimmt bleibt.

Mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung erhält man eine ölige Ausscheidung, die wir noch nicht genügend untersucht haben.

Mit Phenylisocyanat reagirt die Base nur in der Wärme, und konnten wir ebenfalls das entstehende Product noch nicht erschöpfend charakterisiren. Hingegen haben wir sehr bald das Benzoylproduct, $C_{13}H_{16}N.COC_6H_5$, rein erhalten. Durch Schütteln der Base

[1]) Durch einen besonderen Vorversuch haben wir uns überzeugt, dass das feste Acetylproduct durch alkoholisches Kali nicht zersetzt wird.

mit Benzoylchlorid und 20 procentiger Natronlauge entsteht eine feste Verbindung, welche sich leicht aus kochendem Petroläther umkrystallisiren lässt. Das Benzoylproduct schmilzt bei 74—75°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{21}NO$.

Procente: C 82.45, H 7.24.
Gef. » » 82.15, » 7.44.

Es ist eine schwache Base; von kochender alkoholischer Kalilösung wird es leicht verseift.

Mit Jodmethyl liefert die Base das schon von E. Fischer und Steche beschriebene Jodmethylat, das Jodhydrat der methylirten Base, $C_{13}H_{16}NCH_3 . HJ$[1]). Es krystallisirt aus Alkohol in grossen tetraëdrischen Individuen; den Schmelzpunkt haben wir in Uebereinstimmung mit den genannten Autoren bei 189° gefunden.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}NJ$.

Procente: C 51.06, H 6.08.
Gef. » » 51.30, » 6.43.

Die krystallographische Bestimmung ergab:

Krystallsystem: rhombisch, bisphenoïdal
a : b : c = 0.99304 : 1 : 0.90895.

Beob. Formen: (110), (101), (011), $(1\bar{1}1)$.

Das Jodhydrat der äthylirten Base, $C_{13}H_{16}NC_2H_5 . HJ$, durch Digestion mit Jodäthyl bei 100° erhalten, wurde durch Fällung seiner alkoholischen Lösung mit Aether gereinigt und ist identisch mit dem jodwasserstoffsauren Salz der Base, welche wir, wie später angegeben werden soll, aus dem festen Acetylproduct abgeschieden haben. Das Salz bildet weisse Krystalle, die bei 145—146° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{22}NJ$.

Procente: C 52.48, H 6.41.
Gef. » » 52.53, » 6.57.

Die daraus abgeschiedene Base wird weiter unten beschrieben werden.

IV. Reduction der Base $C_{13}H_{17}N$.
(Boeris.)

Zur Darstellung der hydrirten Base $C_{13}H_{19}N$ ist es nicht nöthig von ganz reinem Materiale auszugehen; man kann vielmehr auch das rohe, ursprüngliche Basengemisch dazu verwenden, weil das Chlorhydrat der secundären Base gut krystallisirt, während jenes der äthylirten Verbindung syrupartig zurückbleibt. Wir geben daher hier die Vorschrift zur Darstellung der hydrirten Base aus dem Gemisch, da wir uns überzeugt haben, dass die reine, aus dem oben beschriebenen Filtrat abgeschiedene Base die gleiche hydrirte Verbindung liefert.

[1]) Von Hrn. Dr. Boeris untersucht.

Die Reduction wurde in üblicher Weise ausgeführt durch Giessen der siedenden alkoholischen Lösung des Basengemisches auf das Natriummetall, welches sich in einem geräumigen Rückflussapparat befand. Nach vollständiger Auflösung des Metalls (auf je 10 g Base wurden 20 g Natrium und anfangs 60 g Eitelalkohol verwendet), wozu gegen Ende durch Zusatz von siedendem Alkohol nachgeholfen werden musste, haben wir die neue Base durch Destillation mit Wasserdämpfen übergetrieben und die wässrig-alkoholische Lösung mit Salzsäure eingedampft. Der krystallinische Rückstand wird von einem anhaftenden Syrup durch Absaugen befreit und aus Eitelalkohol gereinigt. Man erhält so weisse Blättchen, welche unter vorherigem Sintern bei 217° schmelzen. Die Analyse bewies, dass das Chlorhydrat der hydrirten Base, $C_{13}H_{18}NH$, vorlag.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{19}N.HCl$.

Procente: C 69.18, H 8.88.

Gef. » » 69.23, » 9.27.

Die krystallographische Bestimmung ergab:

Krystallsystem: monoklin.

$a:b:c = 1.33138:1:1.28410;\ \beta = 86^0\ 55'$.

Beob. Formen: (100), (101), (001), ($\bar{1}$01), (011), (110).

Das Pikrat, $C_{13}H_{19}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit wässriger Pikrinsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 138°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{19}N.C_6H_3N_3O_7$

Procente: C 54.54, H 5.26.

Gef. » » 54.71, » 5.56.

Die krystallographische Untersuchung ergab:

Krystallsystem: triklin.

$a:b:c = 1.97272:1:1.41341$,

$\alpha = 113^0\ 36'$, $\beta = 111^0\ 30'$, $\gamma = 63^0\ 18'$.

Beob. Formen: (100), (010), (001), ($\bar{1}$01), (0$\bar{1}$1), (2$\bar{1}$0), (410).

Die aus der Base $C_{13}H_{17}N$ erhältliche hydrirte Verbindung $C_{13}H_{18}NH$ ist sicher eine secundäre Base, wodurch der Nachweis geliefert ist, dass erstere kein Alkyl am Iminstickstoff enthalten konnte.

Die hydrirte Base liefert nämlich in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit ein durch die Liebermann'sche Reaction charakterisirbares Nitrosamin und verhält sich gegen Phenylisocyanat und Jodmethyl wie ein ächtes secundäres Amin.

Der Phenylharnstoff, $C_{13}H_{18}N.CO.NHC_6H_5$[1]), entsteht beim Behandeln der Base in Petrolätherlösung mit Phenylisocyanat. Die Reaction ist ziemlich heftig, und nach dem Erkalten erstarrt das

[1]) Von Hrn. Dr. Plancher untersucht.

Reactionsgemisch zu einer weissen Krystallmasse. Aus Alkohol und aus Petroläther abwechselnd krystallisirt, erhält man feine, weisse, zu Drusen vereinigte Nadeln, welche bei 149—150° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O$.

Procente: C 77.92, H 7.79,

Gef. » » 78.26, » 8.15.

Mit Jodmethyl giebt die Base in zwei getrennten Phasen, also durch zweimalige Methylirung, das quaternäre Ammoniumjodid oder Jodmethylat der methylirten hydrirten Base, $C_{13}H_{18}NCH_3$, CH_3J. Zu seiner Darstellung wurde das reine Imin mit Jodmethyl bei 100° im Rohr erhitzt. Das erhaltene krystallinische Product, welches bei 192° schmilzt, ist das Jodhydrat der methylirten Base, aus welchem letztere mit Kali in Freiheit gesetzt wurde. Bei nochmaliger Digestion mit Jodmethyl wurde nun das nicht mehr durch Kali zersetzbare quaternäre Jodmethylat obiger Zusammensetzung erhalten. Letzteres lässt sich aus Alkohol reinigen und bildet farblose, ebenfalls bei 192° unter Gasentwickelung schmelzbare Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}NJ$.

Procente: C 52.17, H 6.96, J 36.80.

Gef. » » 52.19, » 7.28, » 37.02.

Die tertiäre Base $C_{13}H_{16}NC_2H_5$, (Plancher) welche neben der bereits beschriebenen, $C_{13}H_{17}N$, bei der Aethylirung des Methylketols in untergeordneter Menge entsteht, kann, wie schon erwähnt wurde, einfach durch Behandlung der genannten Base $C_{13}H_{17}N$ mit Aethyljodid erhalten werden. Zum Nachweis ihrer directen Bildung aus dem Methylketol haben wir sie aus dem schon beschriebenen, bei 116—117° schmelzenden Acetylproduct dargestellt.

Diese Verbindung, welche durch wässriges oder durch alkoholisches Kali nicht zersetzt wird, lässt sich leicht, wie die ketonartigen Aetylindole, durch Salzsäure spalten[1]). 5 g derselben wurden mehrere Stunden mit 150 ccm 10 procentiger Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, und die erhaltene saure Lösung in üblicher Weise zur Abscheidung der Base verwendet. Letztere stellt ein farbloses, an der Luft sogleich sich röthendes Oel von chinolinartigem Geruch dar, welches bei 18 mm zwischen 138—140° überging. Mit Jodwasserstoffsäure gab dasselbe das bei 145—146° schmelzende Jodhydrat, welches mit dem früher beschriebenen Jodäthylat der Base $C_{13}H_{17}N$ identisch ist.

Die äthylirte Base giebt auch ein dem bei 116—117° schmelzenden Acetylproduct entsprechendes Benzoylderivat, $C_{13}H_{15}(COC_6H_5)$

[1]) Siehe E. Fischer, Ann. d. Chem. 242, 380.

NC_2H_5, welches wir eigentlich unabsichtlich zur Trennung der beiden im Rohgemisch enthaltenen Basen dargestellt haben. Wir hofften nämlich durch Behandlung des Basengemisches mit Benzoylchlorid in Gegenwart von 20 procentiger Natronlauge nur die secundäre Base zu binden; der Versuch zeigte jedoch, dass das Benzoylchlorid, selbst in der Kälte, wie kochendes Essigsäureanhydrid wirkt und neben dem leicht verseifbaren, schon beschriebenen Benzoylproducte, $C_{13}H_{16}NCOC_6H_5$, auch das kalibeständige Benzoylderivat der tertiären Base liefert. Das Reactionsproduct wurde daher zur Darstellung dieses letzteren mit 20 procentigem alkoholischen Kali einen Tag lang gekocht und dann mit Wasserdämpfen destillirt. Die in der alkalischen Lauge zurückgebliebene Benzoylverbindung liess sich hierauf ausäthern und aus Alkohol umkrystallisiren. Man erhält so grosse, farblose Prismen, welche bei 125—126° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{25}NO$.
Procente: C 82.76, H 7.84.
Gef. » 82.82, » 8.27.

Wie die übrigen acidylirten Indolbasen hat auch dieses Benzoylderivat noch schwache salzbildende Eigenschaften.

Schliesslich haben wir auch die hydrirte Base, $C_{13}H_{18}NC_2H_5$, dargestellt durch Reduction der aus dem festen Acetylproduct gewonnenen Verbindung mit Natrium und Alkohol. Die in üblicher Weise ausgeführte Operation lieferte ein farbloses, fast geruchloses, an der Luft sich nicht mehr röthendes Oel. Das Pikrat bildet hochgelbe Prismen oder Blätter, welche bei 117—119° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{23}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$.
Procente: C 56.50, H 5.83.
Gef. » » 56.28, » 5.83.

Wir verzichten vor der Hand darauf, für die Base $C_{13}H_{17}N$ eine Constitutionsformel aufzustellen, und hoffen, dass die weiteren Versuche, mit welchen wir uns gegenwärtig beschäftigen, uns erlauben werden, auch diese Frage zu erledigen.

Bologna, August 1896.

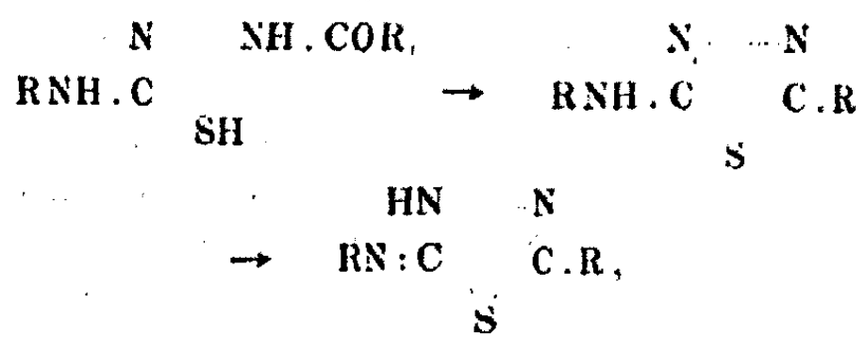
471. Martin Freund: Ein Verfahren zur Darstellung des Triazols und seiner Homologen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M.]

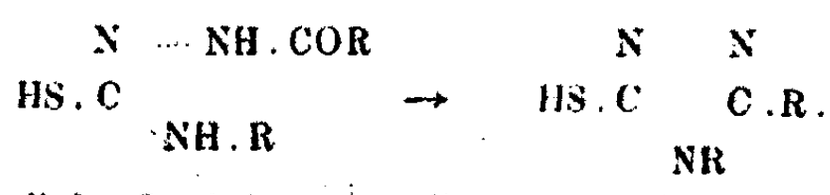
(Eingeg. am 16. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Bei den Säurederivaten des Thiosemicarbazids und der 4-Alkylsubstitutionsproducte desselben sind Stereomere im Sinne der Formeln

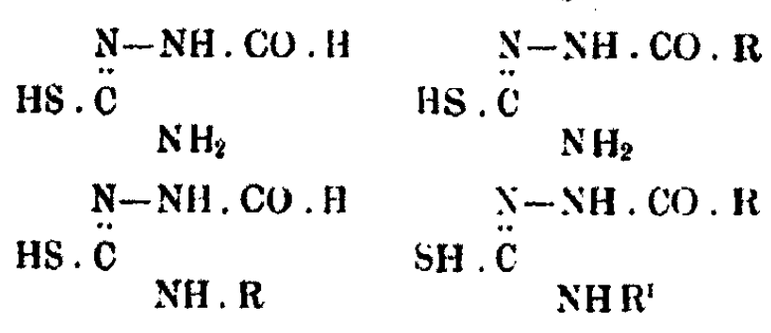
bisher nicht aufgefunden worden. Die Existenz derartiger Verbindungen wird aber dadurch wahrscheinlich gemacht, dass sich durch Wasserabspaltung zwei Reihen isomerer Körper gewinnen lassen, von denen die eine vom Thiobiazolin, die andere vom Triazol sich herleitet. Wird die Wasserentziehung durch Acetylchlorid bewirkt, so entstehen Thiobiazolinderivate[1]):



während durch Erhitzen über den Schmelzpunkt Abkömmlinge des Triazols erhalten werden:



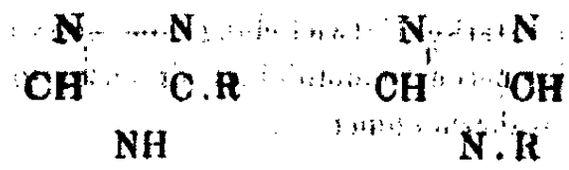
Bei gelinder Oxydation gehen die so entstandenen Mercaptane in Disulfide über, bei energischer Einwirkung wird die Sulfhydrylgruppe durch Wasserstoff ersetzt. Da die Verbindungen:



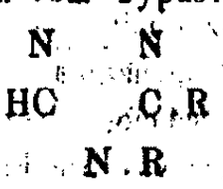
sämmtlich leicht darstellbar und alle in gleicher Weise der Reaction zugänglich sind, so ist hiermit ein Weg sowohl zur Darstellung des

[1]) Pulvermacher, diese Berichte 27, 613.

Triazols selbst, wie auch der beiden Reihen isomerer Monoalkylderivate:

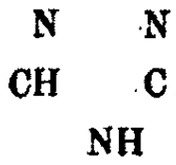


und der Dialkylverbindungen vom Typus:



gegeben. — Vorläufig habe ich nach diesem Verfahren mit Hrn. Carl Meinecke das Triazol, mit Hrn. Heinrich Schwarz das *n*-Methyl- und *n*-Aethyl-Triazol hergestellt; die Beschreibung anderer Derivate werde ich später folgen lassen.

Martin Freund und Carl Meinecke[1]).

Triazolthiol = Mercaptotriazol, 

Wird Formylthiosemicarbazid in nicht zu grossen Portionen auf 190° erhitzt, so schmilzt die Substanz unter Blasenentwickelung zu einer gelben Flüssigkeit. Man unterbricht das Erhitzen, sobald das Auftreten von Ammoniak oder schwefliger Säure beginnende Zersetzung anzeigt. Die Flüssigkeit erstarrt zu einer Masse, welche sich in warmem Wasser unter Zurücklassung von etwas Schwefel leicht löst. Aus dem sehr stark eingedampften Filtrat schieden sich kleine, feine Nadeln ab. Schmp. 215—216°.

Analyse: Ber. für $C_2H_3N_3S$.

Procente:	C 23.76,	H 2.98,	N 41.58,	S 31.68.
Gef.	» 23.05,	» 3.02,	» 41.67,	» 31.53.

Das Triazolthiol, welches man auch direct durch vorsichtiges Erhitzen eines Gemenges von Thiosemicarbazid mit kryst. Ameisensäure bis auf 190° gewinnen kann, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Durch Eindampfen mit verdünnter Salzsäure wird es nicht verändert. Ein Versuch, durch Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat zu erhalten, blieb ohne Erfolg; es wurde das Mercaptan wiedergewonnen. Aus der wässrigen Lösung, welche sauer reagirt, werden durch Fehling'sche Lösung graublaue Flocken gefällt; eine Reduction tritt nicht ein.

Sehr viele Metallsalze, wie z. B. Kupfersulfat, Silbernitrat, Sublimat oder Zinksulfat, rufen in der wässrigen Lösung Niederschläge hervor.

[1]) vergl. Carl Meinecke, Inaug.-Diss. Berlin 1896.

Wird das Triazolthiol mit conc. Schwefelsäure gelinde erwärmt, so tritt sofort eine starke Entwickelung von schwefliger Säure auf, während bei dem isomeren Imidothiobiazolin unter gleichen Umständen keine Einwirkung wahrzunehmen ist.

Disulfid $C_2H_2N_3S.SN_3H_2C_2$.

Wird das Mercaptotriazol mit einer dreiprocentigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd im Reagenzglase erwärmt, so bräunt sich die anfangs klare Lösung und scheidet beim weiteren Erwärmen einen gelben, krystallinischen Körper ab. Aus Eisessig krystallisirt derselbe in gelblich-weissen Prismen vom Schmp. 222°. Dieselben lösen sich auch in sehr viel heissem Wasser. In Alkohol, Aether, Benzol ist der Körper unlöslich.

Analyse: Ber. für $(C_2H_2N_3S)_2$.

Procente: N 42.00.

Gef. » » 42.41

Triazol, $\begin{array}{l} N\text{——}N \\ CH \quad CH \\ \quad NH \end{array}$.

Wird die wasserstoffsuperoxydhaltige Lösung des Mercaptotriazols längere Zeit erwärmt, so gehen die anfangs sich ausscheidenden Krystalle des Disulfids wieder in Lösung, und man erhält beim Eindampfen ein öliges Product. Zur Isolirung des darin vorhandenen Triazols wurde die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, nach der Vorschrift von Pellizzari[1]), mit überschüssiger Kupfersulfatlösung versetzt, und Ammoniak bis zur Lösung des zuerst ausgeschiedenen Kupferhydroxyds hinzugegeben. Bei Zusatz von Essigsäure bis zur sauren Reaction fiel ein blauer Niederschlag, welcher gewaschen und getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für $Cu(C_2H_2N_3)_2$.

Procente: Cu 31.65.

Gef. » » 31.30.

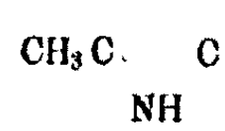
Zur Gewinnung des freien Triazols wurde das Kupfersalz fein gepulvert in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat hinterliess beim Verdunsten ein klares Oel, welches nach vierundzwanzigstündigem Stehen im evacuirten Exsiccator zu schönen, fächerförmigen Nadeln erstarrte. Dieselben wurden aus Benzol, in dem sie ziemlich schwer löslich sind, umkrystallisirt und durch Sublimation völlig gereinigt. Dabei wurden weisse, lange Nadeln erhalten, welche bei 119—1120° schmolzen und sich in allen Eigenschaften sowie durch die Analyse mit dem gleichzeitig von Bladin[2]) und Andreocci[3]) entdeckten Triazol identisch erwiesen.

---

[1]) Diese Berichte 27, Ref. 408. [2]) Diese Berichte 21, 22.

[3]) Diese Berichte 25, 741.

c-Methyltriazolthiol = Mercapto-c-methyltriazol



Acetylthiosemicarbazid wurde im Schwefelsäurebade bei ca. 185° so lange erhitzt, bis sich neben der Wasserabspaltung eine tiefergreifende Zersetzung bemerkbar zu machen anfing. Das erstarrte Product wurde in wenig heissem Wasser gelöst, durch Filtration von geringen Mengen Schwefel befreit und eingedampft. Aus wenig Flüssigkeit schieden sich schöne weisse Nadeln ab. Schmp. 260—261°. Der Körper ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Er giebt mit Salzsäure kein Chlorhydrat, röthet in wässriger Lösung blaues Lakmus und fällt aus Metallsalzlösungen gefärbte, amorphe Verbindungen aus. Er ist also seinem Verhalten nach vollkommen analog dem Mercaptotriazol.

Analyse: Ber. für $C_3H_5N_3S$.

Procente:	C 31.3,	H 4.36,	N 36.5.
Gef.	» 31.39,	» 5.68,	» 36.5.

Martin Freund und Heinrich P. Schwarz[1]).

4-Aethylthiosemicarbazid, $C_2H_5NH.CS.NH.NH_2$.

Wird eine alkoholische Lösung von Hydrazinhydrat mit etwas weniger als der berechneten Menge Aethylsenföl unter Kühlung zusammengebracht, so scheidet sich das in derben, sternförmigen Gruppen krystallisirende 4-Aethylthiosemicarbazid aus. Dasselbe zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie Methylthiosemicarbazid und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 84°.

10 g Hydrazinhydrat und 13 g Senföl in 30 ccm Alkohol lieferten 12 g Thiosemicarbazid.

Analyse: Ber. für $C_3H_9N_3S$.

Procente:	C 30.25,	H 7.56,	N 35.29.
Gef. »	» 30.30,	» 7.65,	» 35.53.

1-Formyl-4-äthylthiosemicarbazid,

$C_2H_5NH.CS.NH.NH.CHO$.

Wird Aethylthiosemicarbazid mit (kryst.) Ameisensäure in geringem Ueberschuss einmal zum Aufkochen erhitzt, so entsteht eine klare Lösung, welche nach dem Erkalten zu einer weissen blättrigen Krystallmasse erstarrt. Dieselbe wurde abgesogen, auf Thon getrocknet und aus warmem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält die Verbindung in derben glänzenden Blättchen vom Schmp. 163—164°.

[1]) Vergl. Heinrich P. Schwarz, Inaug.-Diss., Berlin.

Analyse: Ber. für $C_4H_9N_3SO$.

Procente: N 28.58.

Gef. » » 28.6.

Der Körper ist löslich in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Er zeigt schwach saure Eigenschaften, löst sich in Soda und Alkalien und wird durch Salzsäure wieder ausgefällt.

Wird Aethylthiosemicarbazid mit Ameisensäure längere Zeit unter Rückfluss über 100° erhitzt, so erhält man einen dicken gelben Syrup, der nach tagelangem Stehen nur wenige Krystalle absetzt.

Aethylimidothiobiazolin, $HC\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\!\!\begin{matrix}NH\\C:NC_2H_5\end{matrix}$.

2 g des Formylkörpers wurden fein gepulvert mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid übergossen. Es findet heftige Reaction statt, die Masse erwärmt sich von selbst, geräth ins Sieden, und es hinterbleibt nach dem Verdunsten des Acetylchlorids eine verwittert aussehende weisse Krystallmasse. Dieselbe wurde durch Abpressen von der anhaftenden Mutterlauge befreit und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Kräftig ausgebildete, rhombenförmige Krystalle vom Schmp. 212°. Das erhaltene Product ist das Chlorhydrat des Aethylimidothiobiazolins.

Zur Gewinnung der freien Base, wurde mit Natronlauge übersättigt. In der Flüssigkeit schwimmen Tropfen eines klaren farblosen Oeles von unangenehmem Geruch, welches sofort ausgeäthert wurde. Diese ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten wiederum ein Oel, welches aber beim Anreiben alsbald fest wurde. Die Krystalle waren in Aether nicht mehr leicht löslich, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Die Base fühlt sich fettig an und zeigte sich hygroskopisch.

Analyse: Ber. für $C_5H_7N_3S$.

Procente: C 37.21, H 5.43.

Gef. » » 37.29, » 5.65.

n-Aethyltriazolthiol = *n*-Aethylmercaptotriazol,

$$\begin{matrix}N & & N\\ HS.C & & CH\\ & & N.C_2H_5\end{matrix}$$

Zur Herstellung dieser Verbindung wurde 1 g des Formylkörpers ungefähr 10 — 15 Minuten im Schwefelsäurebade etwa 20° über den Schmelzpunkt erhitzt, bis die Reaction, welche sich in starker Blasenentwickelung und Ansammlung von Wassertröpfchen am oberen Rande des zum Schmelzen benutzten Reagenzglases kundgiebt, ihr Ende erreicht hatte. Die zu einer gelblichen Flüssigkeit geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten. Das strahlig-krystallinische Product, leicht

löslich in Wasser und Alkohol, wurde aus wenig wässrigem Alkohol umkrystallisirt und in feinen, wasserklaren Nadeln vom Schmp. 96—97° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_4H_7N_3S$.

Procente: C 37.21, H 5.42.

Gef. » » 37.19, » 5.58.

Der Körper zeigt im Gegensatz zu dem Imidothiobiazolin saure Eigenschaften; er löst sich schon in kalter Sodalösung vollständig und wird daraus durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure unverändert abgeschieden.

Aus der Lösung in starker Natronlauge krystallisirt ein bei 145° sich zersetzendes Natriumsalz.

Analyse: Ber. für $C_4H_6N_3SNa$.

Procente: Na 15.23.

Gef. » » 15.41.

Ammoniakalische Silberlösung scheidet aus der wässrigen Lösung ein krystallisirtes, auch beim Kochen unlösliches und sich nicht schwärzendes Silbersalz ab, welches erst über 300° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_4H_6N_3SAg$.

Procente: Ag 46.28.

Gef. » 45.7.

Mit Kupfersulfat entsteht ein feinflockiger Niederschlag, mit Platinchlorid aus salzsaurer Lösung ein in Nadeln krystallisirendes Salz, das sich erst über 300° zersetzt.

Aus der Lösung in starker Salzsäure scheidet sich die Substanz als solche wieder aus.

n-Aethyltriazol, $HC\begin{matrix}N - N\\ \|\\ N . C_2H_5\end{matrix}CH$

Mercaptotriazol wird in dreiprocentigem Wasserstoffsuperoxyd gelöst, die Lösung zur Trockne eingedampft und diese Operation so oft wiederholt, bis sich unverändertes Ausgangsmaterial nicht mehr nachweisen lässt. Man erhält schliesslich als Rückstand einen dicken Syrup, welcher auf Zusatz von concentrirter Sodalösung das Aethyltriazol als dickes, gelbbraunes, in Wasser lösliches Oel lieferte.

Zur Gewinnung der Verbindung wurde das Ganze mit geglühter Soda zum trockenen Brei angerieben, und dieser zweimal mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben wurde die zurückbleibende syrupöse Base mit einigen Tropfen starker Salzsäure eingedampft.

Man erhält dabei Krystalle des Chlorhydrats, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Dieselben wurden in wenig Alkohol gelöst, mit Aether bis zur Trübung versetzt, worauf sich

nach einigem Stehen der Körper in unvollständig ausgebildeten rhombischen Krystallen abschied. Schmp. 196°.

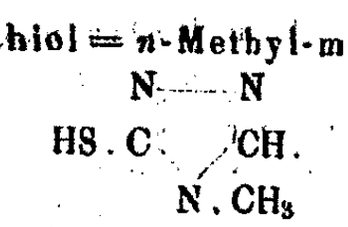
Analyse: Ber. für $C_4H_7N_3.HCl$.

Procente: N 31.2, Cl 26.5.
Gef. » » 30.97, » 26.0.

1-Formyl-4-Methyl-thiosemicarbazid,
$CH_3.NH.CS.NH.NH.CHO$.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des *n*-Methyltriazols dient die Formylverbindung des Methylthiosemicarbazids, welche nach Pulvermacher[1]) bereitet wurde. Dieselbe schmilzt nicht bei 168°, wie dort angegeben, sondern bei 148°. Mit Acetylchlorid gab sie das von Pulvermacher beschriebene Biazolinderivat. Aus der Lösung des Formylmethylthiosemicarbazids in Salzsäure krystallisirt dessen gegen 250° schmelzendes Chlorhydrat. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein voluminöser Niederschlag, welcher sich rasch, beim Erwärmen sofort, schwärzt.

n-Methyl-triazolthiol = *n*-Methyl-mercapto-triazol,



Wird die Formylverbindung einige Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so treten dieselben Erscheinungen auf, wie sie in der Aethylreihe beobachtet wurden. Nach dem Erstarren der Schmelze wird das Product aus warmem Wasser, in dem es weniger leicht löslich ist als die Aethylverbindung, umkrystallisirt und in derben, balkenartigen Krystallen erhalten, die bei 168° schmelzen.

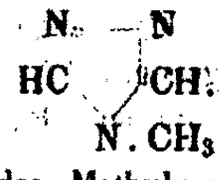
Analyse: Ber. für $C_3H_5N_3S$.

Procente: N 36.51.
Gef. » » 36.2.

Der Körper zeigt dasselbe Verhalten wie die entsprechende Aethylverbindung. Er löst sich in Salzsäure und krystallisirt daraus unverändert. In Alkalien löst er sich glatt; aus starker Natronlauge krystallisirt ein Natriumsalz, das bei 130° sintert und gegen 200° sich zersetzt.

Mit Platinchlorid wurde ein in Prismen krystallisirendes Doppelsalz erhalten, mit ammoniakalischem Silbernitrat ein amorphes, doch ganz beständiges Silbersalz.

n-Methyltriazol,



Nach mehrmaligem Einkochen des Methylmercaptotriazols mit Wasserstoffsuperoxyd wurde mit concentrirter Sodalösung übersättigt,

[1]) Diese Berichte 27, 618.

wobei wegen der ungemeinen Löslichkeit der Base weder ein Oel, noch eine sonstige Abscheidung zu beobachten war. Nachdem das Verfahren wie früher bei der Aethylverbindung weitergeführt worden war, wurde die freie Base als Syrup erhalten, welche beim Reiben mit dem Glasstabe alsbald fest wurde. Die Krystalle zeigten den Schmp. 90°. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch, die feste Substanz zieht begierig Kohlensäure und Wasser an. Eine kleine Probe war an der Luft ungemein rasch zu einem Syrup zerflossen. Zur Analyse wurde das aus Alkohol und Aether umkrystallisirte Chlorhydrat verwendet, dessen Schmelzpunkt bei 186° liegt, und das wie das entsprechende Aethylderivat dargestellt wurde.

Analyse: Ber. für $C_3H_5N_3HCl$.

Procente: C 30.12, H 4.18.

Gef. » » 29.56, » 3.96.

Das Methyltriazol lieferte mit Platinchlorid ein aus abgestumpften Säulen bestehendes Doppelsalz, mit Quecksilberchlorid ein Salz, das, aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 175° schmilzt und flache, lanzettförmige Tafeln, in Häufchen beisammen liegend, bildet.

n-Allyltriazolthiol, $HS.C\begin{matrix}N\text{---}N\\ \|\\ CH\\ N.C_3H_5\end{matrix}.$

Hempel[1]) erwähnt in seiner Inauguraldissertation eine Verbindung, die er durch Erhitzen des 1-Formyl-4-allylthiosemicarbazids erhalten, aber nicht näher untersucht hat. Hempel's Analysen stimmen auf die Formel $C_5H_7N_3S$.

Analyse: Ber. für $C_5H_7N_3S$.

Procente: C 42.55, H 4.97, N 29.79, S 22.69.

Gef. » » 42.5, » 5.05, » 29.62, » 22.41.

Die Verbindung krystallisirt aus Wasser besitzt den Schmp. 111° und ist in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroïn, löslich. Sie besitzt saure Eigenschaften und ist zweifelsohne als *n*-Allyltriazolthiol aufzufassen.

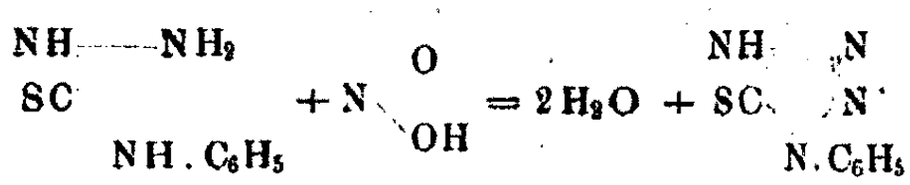
[1]) Ueber 4-Allylthiosemicarbazide und einige Condensationsproducte derselben, Inaug.-Diss., Berlin 1894, S. 24.

472. Martin Freund und Heinrich P. Schwarz: Ueber Derivate des Triazsulfols.

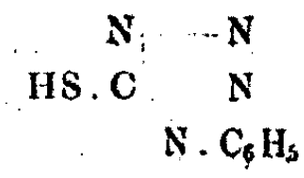
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 16. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor einiger Zeit haben Freund und Hempel [1]) gefunden, dass die Einwirkung von salpetriger Säure auf 4-Phenylthiosemicarbazid — ähnlich wie beim Amidoguanidin [2]) — zu einem Derivate des Tetrazols führt:



Die so erhaltene Verbindung, welche beim Erwärmen mit Wasser und Säuren sich nicht verändert, wurde durch Soda und Alkalien in das isomere Mercaptan

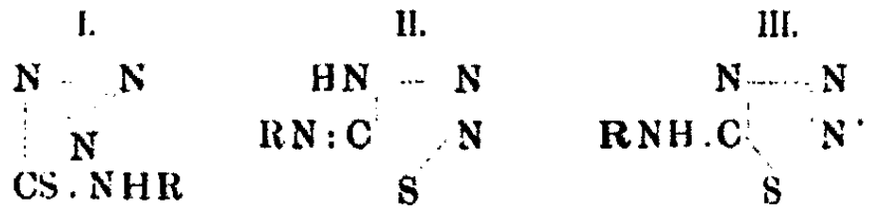


umgelagert.

Danach war zu erwarten, dass auch Thiosemicarbazide mit aliphatischen Substituenten bei der Behandlung mit salpetriger Säure Tetrazolabkömmlinge liefern würden. Durch das Ergebniss der vorliegenden Untersuchung, welche sich auf das Allyl-, Methyl- und Aethyl-Thiosemicarbazid erstreckte, hat sich diese Erwartung jedoch als hinfällig erwiesen. Allerdings konnten entsprechend der Gleichung:

$$RNH.CS.NH.NH_2 + NO_2H = 2\,H_2O + CHRN_4S$$

wohlcharakterisirte Verbindungen isolirt werden, die sich aber als Basen erwiesen — im Gegensatz zu den von Freund und Hempel in der Phenylreihe gewonnenen Substanzen —, und welche von letzteren dadurch fundamental unterschieden sind, dass die Hälfte des in ihnen enthaltenen Stickstoffs durch Erwärmen mit Wasser oder Säuren mit Leichtigkeit abgespalten werden kann. Demzufolge können dieselben nicht Derivate des Tetrazols sein, und es kommen für ihre Constitution nur noch folgende Auffassungen in Betracht:



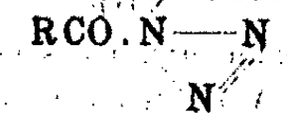
[1]) Diese Berichte 28, 74. [2]) Thiele, Ann. d. Chem. 270, 47.

Wäre die erste Formel zutreffend, so würden sich die von uns erhaltenen Substanzen den schon früher beschriebenen Verbindungen:

$$CO<\begin{matrix}N_3\\NH_2\end{matrix}\ ^{1)} \quad \text{und} \quad CO<\begin{matrix}N_3\\N_3\end{matrix}\ ^{2)}$$

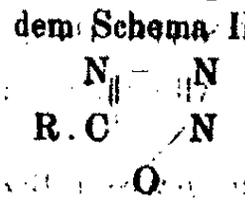
zur Seite stellen.

Diese beiden Körper können aber mit Wasser erhitzt werden, ohne dass Stickstoffentwicklung eintritt. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den von Curtius studirten Aziden organischer Säuren [3]). Beim Kochen mit starken Säuren sowie mit Alkali liefern dieselben ebenfalls Azoimid, N_3H, beim Erhitzen mit Wasser, Alkohol und Brom werden hingegen zwei Stickstoffatome eliminirt. — In letzter Beziehung stellen sich also die von uns erhaltenen Körper den Säureaziden zur Seite. Die von Curtius aufgestellte Formel

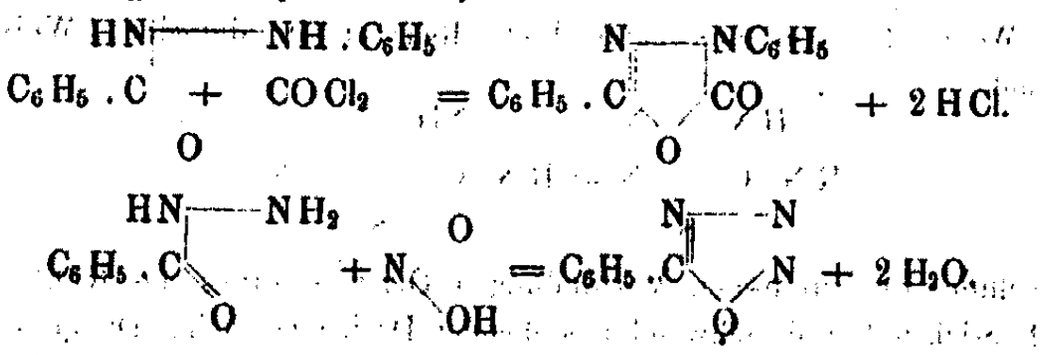


$$RCO.N{-}N{=}N$$

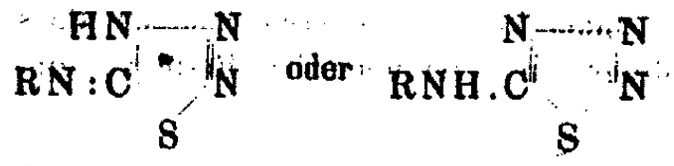
gibt aber für die Abspaltung von Stickstoff keine befriedigende Erklärung, denn der Complex $-N_3$ wird unter jenen Bedingungen im Allgemeinen nicht in dieser Weise zersetzt; dagegen lassen sich alle von Curtius beobachteten Umsetzungen zwanglos erklären, wenn man den Säureaziden die dem Schema II entsprechende Formel:



zuertheilt und ihre Entstehung in ähnlicher Weise interpretirt wie die Bildung der Oxybiazolone [4]):



Für die von uns erhaltenen Verbindungen scheint die Formel:

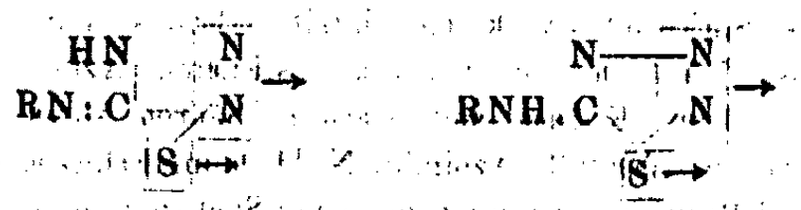


die einzig zulässige zu sein. Kocht man nämlich dieselben mit Wasser, so findet nicht nur Abspaltung von zwei Stickstoffatomen statt, sondern

[1]) Thiele u. Stange, Ann. d. Chem. 283, 15.
[2]) Curtius u. Heidenreich, diese Berichte 27, 2684.
[3]) Diese Berichte 27, 778.
[4]) Freund u. Kuh, diese Berichte 23, 2821.

es wird auch quantitativ ein Atom Schwefel gebildet; in der Lösung befindet sich zum Schluss ein Alkylcyanamid oder ein daraus durch Polymerisation entstandenes Trialkylisomelamin, welches durch Eindampfen des Filtrats isolirt werden kann.

Dieses Verhalten wird durch die obigen Formeln befriedigend erklärt:



während man bei Annahme der Constitution

$$CS<\begin{matrix}N_3\\NHR\end{matrix}$$

einen Zerfall in N_3H + Senföl erwarten sollte.

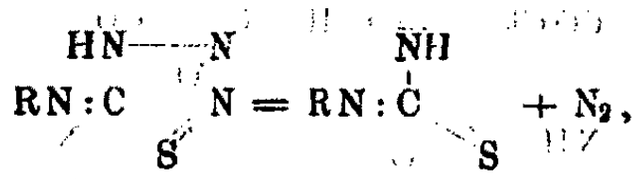
Etwas anders ist das Verhalten der neuen Körper gegen Salzsäure. Auch hier wird die Hälfte des Stickstoffs beim Erwärmen abgegeben; das Schwefelatom bleibt aber mit dem Rest des ursprünglichen Moleküls verbunden und man gewinnt durch vorsichtiges Eindampfen Salze von der Zusammensetzung:

$$(R)CN_2HS.HCl,$$

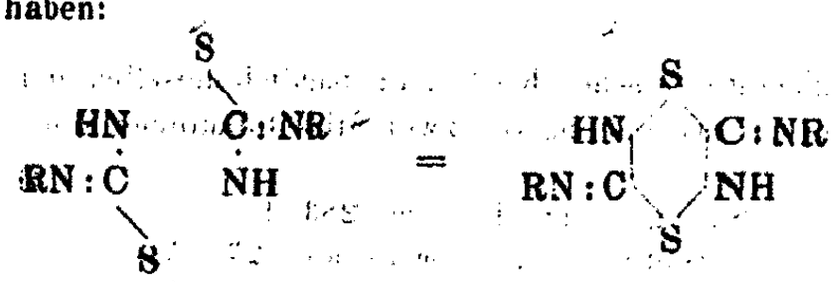
welche wir mit dem Namen »Alkylthiocyanamidchlorhydrate« belegt haben.

Diese Spaltung erinnert in gewisser Beziehung an den beim Erhitzen eintretenden Zerfall mancher Pyrazolinderivate in Stickstoff und Trimethylenabkömmlinge [1]).

Wenn die von uns beobachtete Reaction in derselben Weise verläuft



so sollten die erhaltenen Verbindungen Derivate eines aus Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel bestehenden Dreiringes sein. Die grosse Zersetzlichkeit der Salze gestattete keine Molekulargewichtsbestimmung, und es ist daher keineswegs ausgeschlossen, dass sich vielleicht die aus zwei Molekülen herstammenden Reste zu einer Verbindung vereinigt haben:



[1]) Buchner, diese Berichte 21, 2637.

Die den Salzen zu Grunde liegenden Basen zerfallen, in Freiheit gesetzt, sehr bald unter Abspaltung von Schwefel. Diese Zersetzlichkeit spricht gegen die ebenfalls denkbare Formel

$$RN < \begin{matrix} NH \\ C:S, \end{matrix}$$

welche auch aus anderen Gründen ausgeschlossen erscheint.

Während die bei der Diazotirung entstehenden Verbindungen durch Wasser und Salzsäure — wie oben erwähnt — unter Stickstoffabscheidung zerlegt werden, lösen sich dieselben in Soda und Alkali beim Erwärmen ohne Gasentwicklung auf. Die nähere Beschreibung der Reaction wird im experimentellen Theil erfolgen; hier sei nur hervorgehoben, dass das Reactionsproduct reichliche Mengen von Stickstoffwasserstoff und Senföl enthält. Wahrscheinlich spielt sich hierbei folgender Vorgang ab:

$$\begin{matrix} HN — N \\ RN.C \quad N \\ S \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} HN — N \\ RN:C \quad N.OH \\ SH \end{matrix}$$

$$= H_2O + \begin{matrix} N — N \\ RN:C \quad N \\ SH \end{matrix}$$

Die so intermediär entstehenden Isomeren, deren Isolirung nicht geglückt ist, zerfallen sofort weiter in Azoimid und Senföl.

Auch die Curtius'schen Säureazide, für welche oben die Constitution:

$$\begin{matrix} N — N \\ RC \quad N \\ O \end{matrix}$$

in Vorschlag gebracht wurde, liefern leicht Stickstoffwasserstoffsäure, deren Bildung in analoger Weise erklärt werden kann.

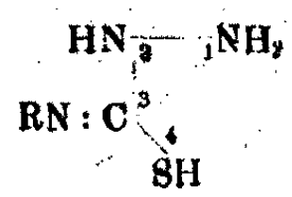
Zur Benennung der neu erhaltenen Verbindungen möchten wir für einen aus Kohlenstoff, Schwefel und drei Stickstoffatomen bestehenden Fünfring den Namen »Triazsulfol« in Vorschlag bringen. Die beiden möglichen Isomeren lassen sich, falls es erforderlich werden sollte, durch Zahlen unterscheiden.

Bei den (4)-Alkylthiosemicarbaziden ist die Zählung auf folgende Weise vorgenommen worden[1]):

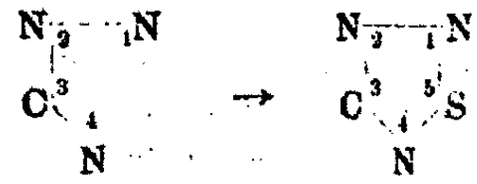
$$\begin{matrix} HN_2 — NH_2 \\ SC^3 \\ \quad {}_4 \\ NH.R \end{matrix}$$

[1]) Pulvermacher, diese Berichte 27, 2812.

In der isomeren Form könnte man der (SH)-Gruppe die Zahl 4 zuertheilen:

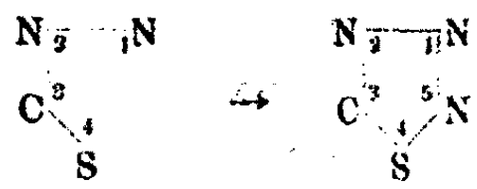


Bei eintretendem Ringschluss erhält das neu hinzukommende Atom die Zahl 5[1]):



1.2.4-Triazsulfol

resp.



1.2.5-Triazsulfol oder vic.-Triazsulfol.

Die basischen Producte

sind demzufolge als (3)-Alkylamidotriazsulfol resp. (3)-Alkylimidotriazsulfolin zu bezeichnen.

Allylamidotriazsulfol, $C_3H_5NH.C\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\begin{matrix}N\\N.\end{matrix}$

Allylthiosemicarbazid wird in Wasser suspendirt, durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salzsäure zur Lösung gebracht und dann allmählich unter starker Kühlung und Schütteln mit einer möglichst concentrirten Lösung von Kaliumnitrit in berechneter Menge versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein Oel ab, das alsbald zu weissen Krystallen erstarrt. Der Rest des Reactionsproductes kann der wässrigen Lösung durch Aether entzogen werden.

Die Krystalle sind leicht löslich in Aether und Alkohol, schwieriger in viel Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroïn. Aus Alkohol durch Ausfällen mit Ligroïn umkrystallisirt, erhält man weisse, zuweilen schwach gelblich gefärbte, filzige Blättchen, die bei 54° schmelzen und bei schnellem Erhitzen auf dem Blech verpuffen.

[1]) Vergl. Bamberger, diese Berichte 26, 2392.
Freund u. Hempel, diese Berichte 28, 76.

Aus 45 g Allylthiosemicarbazid wurden 32 g des diazotirten Products erhalten, was einer Ausbeute von über 70 pCt. der Theorie entspricht.

Analyse: Ber. für $C_4H_6N_4S$.
Procente: C 33.4, H 4.43, N 39.2.
Gef. » » 33.8, » 4.22, » 39.4.

Der Körper ist eine Base; er löst sich durch Behandlung mit wenig starker Salzsäure und darauf folgende Verdünnung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auf und fällt durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak wieder aus.

Alkoholisches Ammoniak verändert den Körper auch beim Erhitzen nicht.

Verhalten gegen Wasser.

Eine Probe der Substanz, mit Wasser erwärmt, schmilzt erst, löst sich hierauf einigermaassen klar auf, zersetzt sich aber dann sofort unter Schwefelausscheidung und gleichzeitiger energischer Gasentwickelung, welche einmal angeregt lange Zeit im Gang bleibt.

Ein Gramm der Substanz lieferte 175 ccm Stickstoff und 0.21 g Schwefel.

Analyse: Ber. Procente: N_2 19.7, S 22.5.
Gef. » » 20.3, » 21.0.

Das Filtrat lieferte beim Verdunsten im Vacuum einen gelblichen Syrup, dessen wässrige Lösung alkalisch reagirte, Eisenchlorid wie auch Kupfersulfat fällte und Ammoniak aus seinen Salzen in Freiheit setzte; krystallisirende Salze konnten nicht erhalten werden. Diese Eigenschaften deuten darauf hin, dass in dem Syrup Allylcyanamid [1]) vorliegt, eine Annahme, welche durch die in der Methyl- und Aethyl-Reihe gemachten Beobachtungen (vgl. S. 2498, 2499) sehr wahrscheinlich wird.

Verhalten gegen Salzsäure.

Während verdünnte Schwefelsäure ebenso wie Wasser den Körper unter Abscheidung von Stickstoff und Schwefel zersetzt, wird beim Kochen desselben mit starker Salzsäure nur Stickstoff, und zwar wiederum die Hälfte des überhaupt vorhandenen, entwickelt.

Zur Isolirung des in der salzsauren Lösung verbleibenden Reactionsproductes wurde dieselbe vorsichtig bis zum dicken Syrup eingedampft. Da letzterer nicht krystallisiren wollte, wurde mit Wasser verdünnt und mit Platinchloridlösung versetzt.

Das ausfallende Platinsalz bildet wasserfreie Octaëder vom Schmelzpunkt 235°, es wurde in alkoholischer Salzsäure unter Erwärmung gelöst und etwas concentrirt, worauf es sich beim Erkalten wieder ausschied. Die Analysen dieses Products weisen auf die Formel $(C_8H_{14}N_4S_2Cl_2).2HCl.PtCl_4$.

---

[1]) A. W. Hofmann, diese Berichte 3, 264; Will, Ann d. Chem. 52, 15.

Analyse: Ber. für $(C_8H_{14}N_4S_2Cl_2).2HCl.PtCl_4$.
Procente: C 13.5, H 2.2, Pt 27.4.
Gef. » » 13.58, » 2.4, » 27.6, 27.4.

Die Bildung dieses Salzes ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass der zunächst entstehende Körper durch Addition von einem Molekül Salzsäure an die Allylgruppe in die Verbindung:

$$CH_3.CHCl.CH_2.NH.C\begin{matrix}N\\S\end{matrix} = C_4H_7N_2SCl$$

übergegangen ist.

Verhalten gegen Natronlauge.

Wird der Allylkörper mit wenig Natronlauge übergossen, so findet anfänglich Lösung statt, dann tritt sehr bald geringe Abscheidung von Schwefel ohne merkliche Stickstoffentwickelung ein, und zugleich macht sich deutlich Senfölgeruch bemerkbar. Bei gelindem Erwärmen geht der Schwefel in Lösung, der Senfölgeruch verschwindet, und es tritt Entwickelung ammoniakalischer Gase ein. Wird die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so fällt Schwefel aus; gleichzeitig entweicht Schwefelwasserstoff und beim Erwärmen tritt der charakteristische Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure auf.

Versuche, aus dem Allylamidotriazsulfol durch vorsichtiges Behandeln mit Alkali das Isomere $C_3H_5NHCS.N_3$ zu gewinnen, waren erfolglos.

Es trat stets vollkommener Zerfall in der eben angedeuteten Richtung ein.

Eine grössere Anzahl von Reductionsversuchen, welche mit dem Allylamidotriazsulfol angestellt wurden, führten zu keinem Resultat[1]).

Methylamidotriazsulfol, $CH_3.HN.C\begin{matrix}N\text{—}N\\S\end{matrix}N$.

Der Körper wurde aus Methylthiosemicarbazid[2]) durch die molekulare Menge von Natriumnitrit in analoger Weise wie die Allylverbindung dargestellt. Es sind verdünnte Lösungen anzuwenden, bei concentrirteren und Ueberschuss von Natriumnitrit erfolgt heftige Stickstoffentwickelung. Bei nicht genügender Kühlung fällt der Körper nicht aus, sondern muss ausgeäthert werden. Man erhält ihn nach dem Umkrystallisiren aus Aether in rein weissen, sternförmigen Krystallen vom Schmp. 96—96°.

Analyse: Ber. für $C_2H_4N_4S$.
Procente: C 20.69, H 3.45, N 48.2.
Gef. » » 20.78, » 3.66, » 47.4.

[1]) s. H. Schwarz, Inaug.-Diss., S. 27.
[2]) Pulvermacher, diese Berichte 27, I, 613.

Die basischen Eigenschaften des Methylkörpers treten deutlicher hervor als beim Allylkörper; im Uebrigen zeigen sie beide ganz analoges Verhalten.

Trimethylisomelamin.

Die Zersetzung des Körpers durch Erwärmen mit Wasser geht ebenso glatt und in der gleichen Weise wie bei der Allylverbindung vor sich. Bei einer annähernd quantitativ ausgeführten Bestimmung wurden 26 pCt. Stickstoff erhalten (ber. für 2N: 24 pCt).

Wird das Filtrat, nachdem die Stickstoffentwickelung und Schwefelabscheidung beendet ist, auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingedampft, so krystallisiren beim Abkühlen lange, spitze, glänzend-weisse Nadeln, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen. Dieselben sind leicht löslich in warmem Alkohol und verdünnter Salzsäure, schwer in kaltem Wasser, kaltem Alkohol und in Aether.

Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und besitzt einen eigenthümlichen aminartigen Geruch. Die lufttrockne Substanz schmilzt, schnell erhitzt, bei 123—124° zusammen, wird aber wenige Grade höher bald wieder fest, um bei 179° sich wieder zu verflüssigen. — Wird die lufttrockne Substanz längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt, so zeigt sie direct den Schmp. 179°. Krystallisirt man die getrocknete Substanz aus Wasser um, so wird wieder der Schmelzpunkt bei 123—124° beobachtet. Die Analyse der getrockneten, sehr hygroskopischen Substanz ergab folgende Werthe:

Ber. für $(C_2H_4N_2)_3$.

Procente:	C 42.9,	H 7.1,	N 50.06.
Gef. »	» 48.15,	» 7.6,	» 50.47.

Hiernach ist nicht zu zweifeln, dass der Körper mit dem aus Methylcyanamid leicht entstehenden Trimethylisomelamin identisch ist, dessen Schmelzpunkt von A. W. Hofmann bei 179° beobachtet wurde. Eine Angabe darüber, dass die wasserhaltige Substanz schon bei 123—124° erweicht, findet sich in der citirten Abhandlung nicht vor[1]).

Zusatz von Platinchlorid zur concentrirten salzsauren Lösung der Base fällt einen krystallinischen Niederschlag; unter dem Mikroskop lassen sich zwei Salze erkennen, von denen eines in kräftigen Prismen, das andre in feinen spitzen Nadeln anschiesst. Auch bei Anwendung von verdünnter Salzsäure zur Lösung der Base treten beide Salze auf. Aus warmem Wasser krystallisiren zuerst die langen Nadeln, doch ist eine völlige Trennung der Salze auf diesem Wege nicht gelungen.

[1]) Diese Berichte 18, 2764.

Methylthiocyanamidchlorhydrat.

Das Methylamidotriazsulfol löst sich in starker Salzsäure auf; bei gelindem Erwärmen wird Stickstoff entbunden, ohne dass sich Schwefel abspaltet. Um eine weitergehende Zersetzung zu verhüten, wie sie bei starkem Kochen eintritt, ist Ueberhitzung zu vermeiden. Die Lösung wurde daher nach beendigter Stickstoffentwickelung durch Destillation im luftverdünnten Raum concentrirt und im Vacuumexsiccator der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedene Substanz wurde auf Thon getrocknet und direct der Analyse unterworfen.

Analyse: Ber. für $C_2H_4N_2S.HCl$.

Procente: C 19.27, H 4.01, N 22.4, Cl 28.5, S 25.7.

Gef. » » 19.82, » 5.09, » 22.5, » 28.1, » 25.3.

Das Salz, welches sich beim Erhitzen zersetzt, ohne bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen, ist in Alkohol sehr schwer, in Wasser ungemein leicht löslich; aus sehr concentrirter Lösung scheidet es sich in lanzettartigen, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln ab.

Die Base selbst ist unbeständig; aus dem Chlorhydrat durch Soda in Freiheit gesetzt, zerfällt sie sofort unter Schwefelabscheidung.

Aethylamidotriazsulfol, $C_2H_5.NH.C.$

Aethylthiosemicarbazid wurde wie in den vorhergehenden Fällen in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt.

Das Reactionsproduct ist etwas leichter löslich, fällt nur in ungenügender Menge aus und wird der Hauptsache nach durch Aether der Lösung entzogen. Man erhält ein rein weisses Präparat, das aus Aether umkrystallisirt wurde. Schmp. 66—67°. 10 g Aethylthiosemicarbazid gaben 8 g Triazsulfol.

Analyse: Ber. für $C_3H_6N_4S$.

Procente: C 28.13, H 4.7, N 42.1.

Gef. » » 28.52, » 4.96, » 41.02.

Das Aethylamidotriazsulfol zeigt durchweg dasselbe Verhalten wie der Allyl- und Methyl-Körper.

Triäthylisomelamin.

Zerlegt man die Substanz durch Kochen mit Wasser, so erhält man beim Eindampfen des Filtrats einen in feinen Nadeln krystallisirten, etwas zerfliesslichen Körper. Derselbe lässt sich aus Wasser, wie auch aus Alkohol umkrystallisiren und erwies sich durch den Schmp. 90—92° wie auch durch die Analyse identisch mit Triäthylisomelamin[1]).

Analyse: Ber. für $(C_3H_6N_3)_3$.

Procente: N 40.00.

Gef. » 40.23.

[1]) A. W. Hofmann, diese Berichte 18, 2788.

473. Martin Freund und Alfred Schander: Ueber das Amidotriazsulfol.

[Mittheilg. aus dem chem. Labor. des physik. Vereins zu Frankfurt a/M.]

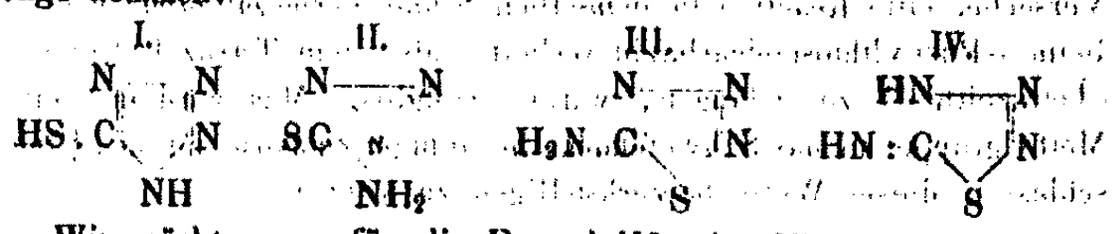
(Eingeg. am 16. Oktober; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Nachdem Freund und Hempel[1]) die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das 4-Phenylthiosemicarbazid studirt und gefunden hatten, dass unter allen Bedingungen dabei ein Tetrazolderivat entsteht, nachdem ferner Freund und Schwarz[2]) bewiesen hatten, dass die 4-Alphylthiosemicarbazide durch salpetrige Säure in Abkömmlinge des Triazsulfols übergehen, war es von Interesse zu untersuchen, wie sich das unsubstituirte Thiosemicarbazid[3]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure verhalten würde.

Auch hier entsteht, gemäss der Gleichung:

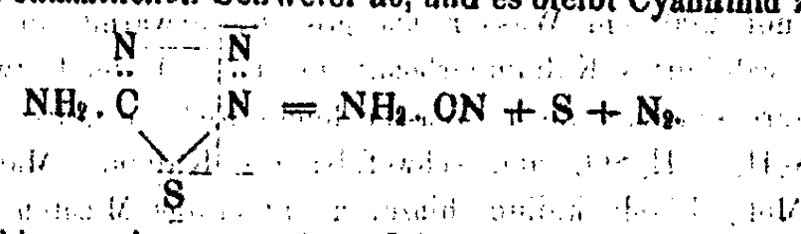
$$H_2N.CS.NH.NH_2 + HNO_2 = 2H_2O + CH_2N_4S$$

eine wohlcharakterisirte Verbindung, für welche folgende Formeln in Frage kommen:



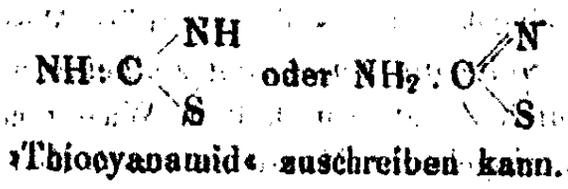
Wir möchten uns für die Formel III oder IV entscheiden und die Substanz demnach als »Amidotriazsulfol« resp. »Imidotriazsulfolin« bezeichnen.

Für eine derartige Auffassung sprechen die Umsetzungen des Körpers. Er spaltet nämlich beim Kochen mit Wasser zwei Atome Stickstoff und sämmtlichen Schwefel ab, und es bleibt Cyanamid zurück:



$$= NH_2.CN + S + N_2.$$

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, ebenso durch Brom in alkoholischer Lösung in der Kälte, verliert die Substanz zwei Atome Stickstoff, nicht aber den Schwefel, und es bilden sich gut krystallisirte Salze einer Base, die selbst so leicht zersetzlich ist, dass sie im freien Zustande nicht erhalten werden konnte und der man die Constitution:



und den Namen »Thiocyanamid« zuschreiben kann.

[1]) Diese Berichte 28, 74.

[2]) Vergl. die vorangehende Abhandlung; siehe auch Cöthener Chemiker-Zeitung 1896, 242. [3]) Freund u. Imgart, Diese Berichte 28, 946.

Dieser leichte Zerfall wäre für ein Derivat des so beständigen Tetrazols unmöglich, so dass eine derartige Constitution ausgeschlossen ist.

Aber auch die Azidformel $NH_2CS.N_3$ wird dadurch sehr unwahrscheinlich gemacht, denn ein solcher Körper müsste, wie dies Thiele auch für die Verbindung $NH_2.CO.N_3$ beobachtet hat, beim Kochen mit Wasser Azoimid liefern.

Letzteres lässt sich allerdings aus dem Amidotriazsulfol durch Erwärmen mit Alkali und darauffolgendes Uebersättigen mit Schwefelsäure auch sehr leicht abscheiden; man wird aber nicht fehl gehen, wenn man diese Zersetzung durch eine Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser erklärt, wobei als Zwischenproduct das Azid entsteht, welches durch weitergehende Einwirkung des Alkalis in NH_3, CO_2, H_2S und N_3H zerlegt wird.

Das Thiosemicarbazid verhält sich demnach gegen salpetrige Säure so wie seine Derivate mit aliphatischen Substituenten. Verschiedene Versuche, eine Reaction in demselben Sinne herbeizuführen, wie sie beim 4-Phenylthiosemicarbazid verläuft, also zum Tetrazolsulfhydrat (Tetrazolthiol) zu gelangen, waren erfolglos. Man wird erst eine Methylgruppe an das Schwefelatom heranfügen müssen, um den Ringschluss in dieser Weise bewerkstelligen zu können.

Thiosemicarbazid.

Die Methode der Darstellung des von Freund u. Imgart zuerst beschriebenen Thiosemicarbazids wurde zur Erzielung besserer Ausbeute in folgender Weise abgeändert.

50 g des käuflichen Hydrazinsulfates $NH_2.NH_2.H_2SO_4$ (1 Mol.) wurden mit 200 ccm Wasser übergossen, erwärmt und dazu 27 g ($^1/_2$ Mol.) calcinirtes Kaliumcarbonat gegeben. Unter Entweichen von Kohlensäure entsteht das in Wasser leicht lösliche neutrale Hydrazinsulfat $(N_2H_4)_2.H_2SO_4$ und schwefelsaures Kalium. Man fügt jetzt 40 g (1 Mol.) Rhodankalium hinzu, kocht einige Minuten, setzt dann zur vollständigen Abscheidung des bereits in reichlicher Menge auskrystallisirten Kaliumsulfats 200—300 ccm heissen Spiritus hinzu und saugt scharf ab. Das Filtrat, welches das gebildete rhodanwasserstoffsaure Hydrazin enthält, wird erst durch Erhitzen von Alkohol befreit und dann in offener Schale über freiem Feuer unter beständigem Rühren sehr heftig eingekocht, bis die syrupöse Masse stark Blasen zu werfen beginnt. Sollte die Zersetzung zu heftig werden, so kann man die Reaction durch Zusatz von kaltem Wasser mässigen. Beim Erkalten erstarrt die eingekochte Masse zu einem Brei von Krystallen des Thiosemicarbazids. Nachdem man etwas Wasser zugefügt hat, wird abgesaugt, und das Filtrat, in welchem noch reichliche Mengen nicht umgesetzten Rhodanats vorhanden sind, wiederum zum Syrup

eingekocht. Durch 5—6 malige Wiederholung der Operation und jedesmalige Verarbeitung des Filtrats gelingt es, circa 25 g rohen Thiosemicarbazids d. h. 70 pCt. der theoretischen Ausbeute zu erhalten.

Das so hergestellte Ausgangsmaterial zeigte nach einmaliger Umkrystallisation die von Freund u. Imgart beschriebenen Eigenschaften.

Chlorhydrat. Verreibt man in einer Schale trocknes gepulvertes Thiosemicarbazid mit concentrirter Salzsäure, so erhält man das Chlorhydrat als weisse Krystallmasse. Das Salz löst sich in circa der vierfachen Menge Wassers von gewöhnlicher Temperatur auf, ferner ist es löslich in verdünntem Alkohol, sehr wenig löslich in erwärmter Salzsäure, aus der es in feinen, filzigen Nadeln herauskommt. Je nach der Schnelligkeit des Erhitzens schmilzt es zwischen 186—190°.

Aus seinen Lösungen wird es durch concentrirte Salzsäure oder beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas ausgefällt. Bei letzterem Verfahren ist aber starke Kühlung nothwendig, da durch die Absorptionswärme eine heftige Reaction eingeleitet werden kann, der zu Folge das Chlorhydrat in Hydrazodithiodicarbonamid und salzsaures Hydrazin zerfällt [1]):

$$2\,NH_2CS.N_2H_3 = NH_2CS.N_2H_2.CS.NH_2 + N_2H_4.$$

Amido-Triazsulfol, $NH_2.\overset{\overset{N}{\|}}{C}\!\!-\!\!\overset{\overset{N}{\|}}{N}$, S

Zu einer stark gekühlten, klaren Lösung von 10 g Thiosemicarbazid-Chlorhydrat (1 Mol.) in 40 ccm Wasser wird eine wässrige Lösung von 7 g Natriumnitrit (1 Mol.) zugetropft. Wenn ungefähr zwei Drittel der Nitritlösung zugegeben sind, beginnt bereits die Abscheidung von weissen, filzigen Nadeln.

Hat man einen Ueberschuss von Nitrit vermieden und gut gekühlt, so erhält man das Product vollständig rein und von weisser Farbe, und zwar aus 10 g Chlorhydrat 6—7 g, d. i. 75 pCt. der Theorie.

Der Körper löst sich in viel Aether und krystallisirt daraus in langen, durchsichtigen Nadeln, leichter wird er von Methylalkohol aufgenommen und daraus krystallisirt erhalten. Aus einem Gemisch von Methylalkohol und Aether scheiden sich beim langsamen Verdunsten mehrere Millimeter grosse (anscheinend hexagonale) Säulen ab. Auch in viel kaltem Wasser ist die Substanz löslich, doch findet beim Stehen Zersetzung der Lösung statt. Aus wenig warmem Wasser

[1]) Verf. und Thiele u. Lange, Ann. d. Chem. 283, 3 und Scholtz, diese Berichte 29, 610.

lässt sich die Verbindung unter schwacher Zersetzung umkrystallisiren. Auch in Aethylalkohol, Eisessig, Essigäther, Acetessigester, Anilin ist der Körper bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt löslich, schwerer wird er von Chloroform und Schwefelkohlenstoff, nicht von Benzol, Toluol, Xylol aufgenommen.

Bei 128—130° zersetzt er sich unter Verpuffen.

Analyse: Ber. für CH_3N_4S.

Procente: C 11.76, H 1.96, N 31.37, S 54.9.

Gef. » 11.89, » 2.03, » 31.88, » 54.7.

Das Amidotriazsulfol besitzt basische und saure Eigenschaften (vergl. unten sein Verhalten gegen Alkalien und Säuren).

Jodmethyl ist ohne Einwirkung. Essigsäureanhydrid bewirkt beim Erwärmen Zersetzung. Mit wässrigem Silbernitrat findet sofort Gasentwickelung und tiefgreifender Zerfall statt. Ammoniakalische Silberlösung giebt einen weissen Niederschlag, der sich aber schnell, auch bei vollständigem Lichtabschluss und Kühlung, zersetzt.

Verhalten des Amidotriazsulfols beim Kochen mit Wasser.

Kocht man Amidotriazsulfol mit Wasser, so tritt alsbald Gasentwickelung und Schwefelabscheidung ein. Zur Klarstellung der Reaction wurde eine gewogene Menge in einem Kölbchen, nach Verdrängung der Luft durch Kohlensäure, mit Wasser erhitzt, das entwickelte Gas über Kalilauge aufgefangen, und der Schwefel auf einem vorher gewogenen Filter gesammelt.

1.027 g Amidotriazsulfol gaben 245 ccm Stickstoff (gef. 27.3, ber. 27.45 pCt.) und 0.3136 g Schwefel (gef. 30.5, ber. 31.37 pCt.).

Bei vorsichtigem Eindampfen des Filtrats erhält man eine klare, gelbe, syrupöse Flüssigkeit, die zu langen, wasserhellen Nadeln erstarrt. Auf Thon rasch getrocknet, schmelzen dieselben glatt bei 40° zu einer klaren Flüssigkeit, welche aber zwischen 180—190° wieder fest wird und nun von Neuem bei 205° schmilzt. Die Krystalle zerfliessen an der Luft, sind in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich. Die wässrige Lösung gab mit Silbernitrat einen orangegelben, mit Sublimat einen weissen, mit Kupferlösung einen braunen Niederschlag.

Diese qualitative Untersuchung wies darauf hin, dass Cyanamid vorlag. Um die Analyse der zerfliesslichen Substanz zu umgehen, wurde sie mehrere Male mit Ammoniak zur Trockne verdampft, und so in das polymere Dicyandiamid vom Schmp. 205° verwandelt.

Analyse: Ber. für $C_2N_4H_4$.

Procente: N 66.66.

Gef. » » 66.56.

Verhalten des Amidotriazsulfols gegen Anilin.

Kocht man Amidotriazsulfol mit Anilin, so löst sich die Substanz zunächst, dann tritt eine heftige Reaction mit Stickstoffentwickelung

ein, und beim Abkühlen scheiden sich Schwefelkrystalle ab. Verdunstet man nun das Anilin, laugt den Rückstand mit Wasser aus und filtrirt von dem Schwefel ab, so erhält man aus dem Filtrat durch Eindampfen blättrige Krystalle vom Schmp. 205°, die sich als Dicyandiamid erwiesen. Anilin wirkt also genau so wie Wasser.

Verhalten des Amidotriazsulfols gegen concentrirte Salzsäure.

Uebergiesst man Amidotriazsulfol mit concentrirter Salzsäure, so verwandelt es sich in Krystalle des Chlorhydrates, die sich in einem grossen Ueberschuss von Salzsäure wieder lösen. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich und geben mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid keine Niederschläge. Schon bei 75° werden sie weich und zersetzen sich bei 96° unter Verpuffen.

Die Analyse zeigte, dass das Chlorhydrat des Amidotriazsulfols vorliegt:

Ber. für $CN_4H_3S.HCl$.

Procente: N 40.43.
Gef. » » 40.10.

In anderer Weise wirkt concentrirte Salzsäure in der Wärme. Die zuerst erhaltene Lösung beginnt beim gelinden Erwärmen sehr bald Stickstoff zu entwickeln, ohne dass dabei, wie beim Kochen mit Wasser, gleichzeitig Schwefel abgespalten würde. Ein quantitativ durchgeführter Versuch zeigte, dass die Hälfte des im Amidotriazsulfols enthaltenen Stickstoffes in Freiheit gesetzt wird.

(Gefunden 26.4, berechnet 27.4 Proc.)

Zur näheren Aufklärung der Reaction wurden 4 g Amidotriazsulfol mit etwa 10 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) in einem weiten Reagensrohre erwärmt. Ist die Gasentwickelung beendet, so erstarrt, oft schon in der Wärme, die ganze Masse zu feinen Nadeln.

Zur Reinigung wurde die Substanz in wenig Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst, und die Lösung in concentrirte Salzsäure hineinfiltrirt, wobei sich nach kurzer Zeit weisse Nadeln ausscheiden.

Sie sintern bei 160—170°, färben sich bei 180° gelb und sind bei 186° völlig zersetzt.

Der Körper erwies sich als das Chlorhydrat des Thiocyanamids.

Analyse: Ber. für $CH_2N_2S.HCl$.

Proc.:	C 10.86,	H 2.71,	N 25.34,	S 28.96,	Cl 32.18.
Gef.	» » 11.44, 10.63,	» 3.99, 3,79,	» 25.28,	» 29.68, 29.46,	» 31.98.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt beim langsamen Verdunsten in durchsichtigen, messbaren, sechsseitigen Tafeln. In concentrirter Salzsäure ist es schwer löslich, ebenso in Alkohol.

Durch Natriumnitrit wurde es unter Gasentwickelung zersetzt. Fügt man der wässrigen Lösung des Chlorhydrates Alkali, Soda oder

Ammoniak hinzu, so fällt die Base in Form eines gelblich-weissen, flockigen Niederschlages aus, welcher so zersetzlich ist, dass es nicht gelang, denselben in analysirbare Form zu bringen.

Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorhydrates mit etwas Quecksilberchlorid, so scheidet sich sofort ein schwer lösliches Doppelsalz in schönen weissen Nadeln ab.

Platinchlorid fällt aus der wässrigen Lösung goldgelbe, würfelähnliche Krystalle aus, welche sich gegen 165° zersetzen und der Analyse zufolge die Zusammensetzung $(CSN_2H_2, HCl)_4 . PtCl_4$ besitzen.

Analyse: Ber. für $(CSN_2H_2 . HCl)_4 PtCl_4$.
Procente: Pt 24.97.
Gef. » » 24.58, 25.19.

Verhalten des Amidotriazsulfols gegen Brom.

2 g Amidotriazsulfol wurden in 10 ccm absolutem Alkohol suspendirt, und dazu eine alkoholische Lösung von Brom gegeben. Auch in der Kälte tritt nach kurzer Zeit eine heftige Reaction ein, die Flüssigkeit entfärbt sich, und es entweicht Stickstoff. Man giebt dann noch so lange von der Bromlösung hinzu, als beim Erwärmen noch Entfärbung und Gasentwickelung eintritt. Beim Erkalten scheiden sich weisse Krystalle aus, die in Wasser sich leicht lösen und durch Zusatz von concentrirter Bromwasserstoffsäure wieder ausgefällt werden können. Sie färben sich bei 180° braun und schmelzen bei 190° unter Zersetzung. Durch die Analysen erwiesen sich dieselben als das Bromhydrat des Thiocyanamids.

Analyse: Ber. für $CH_2N_2S . HBr$.
Procente: N 18.06, Br 51.61, S 20.65.
Gef. » » 17.72, » 52.12, » 20.76.

Verhalten des Amidotriazsulfols gegen Alkalien.

Amidotriazsulfol ist in überschüssiger Kalilauge und Natronlauge löslich. Neutralisirt man sofort mit Säuren, so ist es zum grössten Theile unverändert zurück zu erhalten, während eine kleine Menge Zersetzung erlitten hat, wie sich durch die Ausscheidung von Schwefel und das Auftreten des charakteristisch-stechenden Geruches nach Stickstoffwasserstoffsäure erkennen lässt.

Erwärmt man die alkalische Lösung kurze Zeit, so ist der Zerfall ein völliger. Beim Ansäuern wird Schwefel und Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, und gleichzeitig entweichen bei geringem Erwärmen beträchtliche Mengen von Azoimid. Dieselbe Zersetzung lässt sich durch Erhitzen des Amidotriazsulfols mit Soda und Ammoniak herbeiführen.

474. Martin Freund und Alfred Schander: Zur Kenntniss des Thiourazols.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M.]

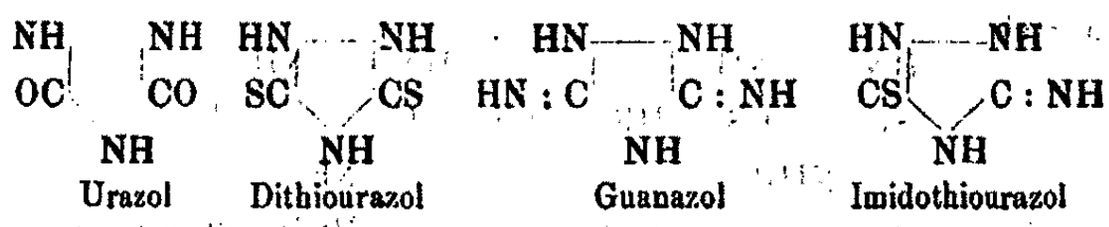
(Eingeg. am 16. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.

Das Hydrazothiocarbonamid, welches aus Thiosemicarbazidchlorhydrat und Kaliumcyanat leicht darstellbar ist, steht in der Mitte zwischen dem Hydrazodicarbonamid von Thiele[1]) und dem Hydrazodithiodicarbonamid von Freund u. Wischewianszky[2]):

$$H_2N . CO . NH . NH . CO . NH_2$$
$$H_2N . CO . NH . NH . CS . NH_2$$
$$H_2N . CS . NH . NH . CS . NH_2.$$

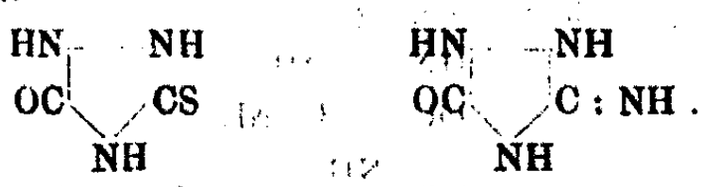
Die erste Verbindung liefert beim Schmelzen unter Ammoniakabspaltung das Urazol[3]); aus der letzten erhielten Freund u. Imgart[4]) durch Kochen mit concentrirter Salzsäure Dithiourazol und Imidothiourazol. Da ferner Pellizzari[5]) aus Hydrazin und Dicyandiamid Guanazol dargestellt hat, so ist die Möglichkeit der Combinationen, welche vom völlig reducirten Triazol durch den Eintritt von Schwefel, Sauerstoff und der Imidgruppe hergeleitet werden können, bis auf zwei Fälle erschöpft.

Dargestellt sind:



Urazol — Dithiourazol — Guanazol — Imidothiourazol

Es fehlen:



Thiourazol — Imidourazol

Zur Darstellung dieser beiden Körper haben wir die oben erwähnten Methoden auf das Hydrazothiodicarbonamid angewandt.

Während sich durch Schmelzen dieser Verbindung die erwünschte Ringschliessung nicht bewerkstelligen liess, gelang es durch Erhitzen

[1]) Ann. d. Chem. 270, 6; diese Berichte 25, Ref. 735.

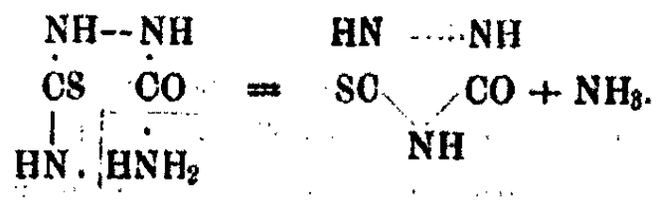
[2]) Diese Berichte 26, 2878.

[3]) Pellizzari, diese Berichte 27, Ref. 407, und Thiele u. Stange, Ann. d. Chem. 283, 16.

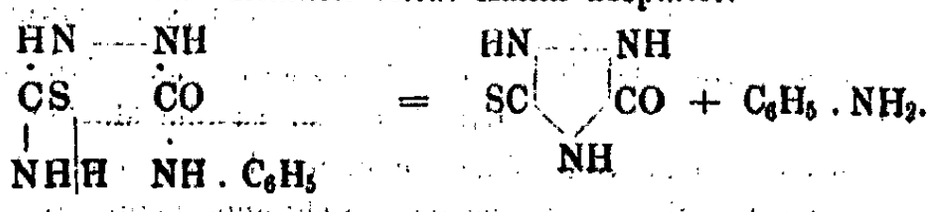
[4]) Diese Berichte 28, 946.

[5]) Diese Berichte 24, Ref. 249.

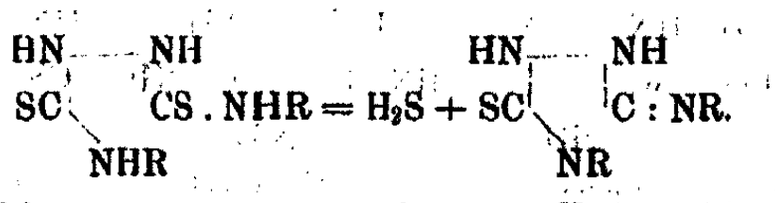
mit concentrirter Salzsäure ein Molekül Ammoniak abzuspalten und so das Thiourazol darzustellen:



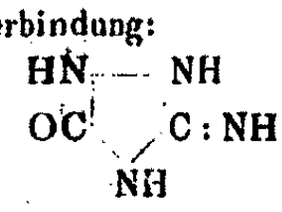
Zu demselben Thiourazol führte die Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf einen anderen aus dem Thiosemicarbazid hergestellten »Harnstoff«. Durch Versuche von Freund und seinen Schülern [1]) is es erwiesen worden, dass die Bildung eines Urazols aus den Harnstoffen RNH.CS.NH.NH.CS.NHR leichter erfolgt als aus der unsubstituirten Verbindung. Eine ganz analoge Beobachtung haben wir bei dem aus Thiosemicarbazid und Phenylcyanat leicht erhältlichen Phenylhydrazothiodicarbonamid gemacht, welches unter der Einwirkung von Salzsäure ziemlich leicht Anilin abspaltet:



Bei den oben erwähnten, früheren Untersuchungen ist auch dargelegt worden, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Hydrazodithiodicarbonamid und seine Derivate sich noch eine zweite Reaction abspielt:



Demzufolge war zu erwarten, dass aus Hydrazothiocarbonamid neben Thiourazol die Verbindung:



entstehen würde.

Es ist uns jedoch nicht gelungen, diesen Körper zu isoliren. Da das Imidourazol als letztes jetzt noch fehlendes Glied der oben angeführten Reihe einiges Interesse beansprucht, haben wir die Darstellung desselben noch auf einem anderen Wege versucht.

Das Imidothiourazol lässt sich, wie Freund u. Heilbrun [1]) gezeigt haben, aus dem Hydrazodithiodicarbonamid glatt durch Oxydation mit Eisenchlorid gewinnen. Dementsprechend konnte man hoffen, dass das Hydrazothiodicarbonamid bei gleicher Behandlung das Imidourazol liefern würde.

[1]) Diese Berichte 28, 946; 29, 859.

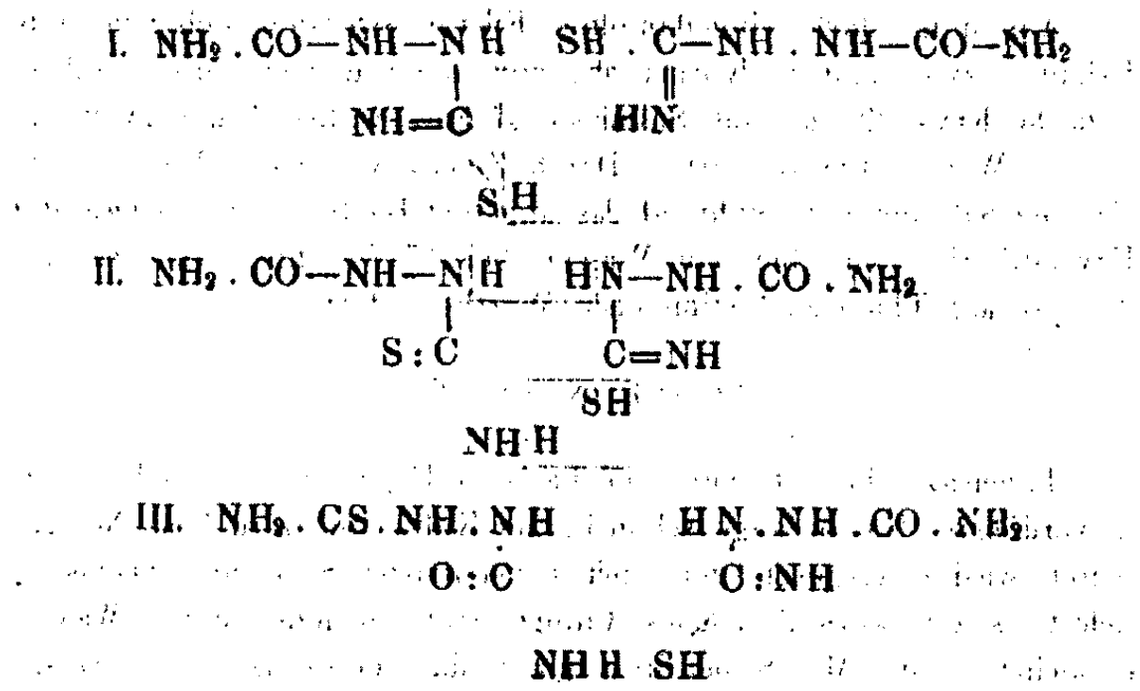
Die Oxydation verlief aber unter Bildung eines Chlorhydrates von der Formel:

$$C_4N_6H_8SO_2 . HCl,$$

welches aus zwei Molekülen Harnstoff durch Abspaltung von einem Molekül Schwefelwasserstoff und zwei Atomen Wasserstoff entstanden ist:

$$2\ C_2N_4H_6SO = C_4N_6H_8SO_2 + H_2S + H_2.$$

Für diese Verbindung kommen verschiedene Formeln in Betracht:



Weitere Versuche zur Entscheidung, welche von diesen Formeln die zutreffende ist, haben wir nicht angestellt.

Hydrazothiodicarbonamid, $H_2N.CS.NH.NH.CO.NH_2$.

10 g Thiosemicarbazidchlorhydrat werden in 40 ccm Wasser gelöst, und eine Lösung von 6.5 g Kaliumcyanat hinzugegossen. Es scheidet sich sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag ab, der einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Der Körper sintert bei ungefähr 210° und schmilzt zwischen 218—220° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_2H_6N_4SO$.

Proc.: C 17.9, H 4.48, N 41.78, S 23.88.

Gef. » » 18.8, » 4.9, » 41.9, » 23.93.

Die Verbindung besitzt gleichzeitig saure und basische Eigenschaften; sie löst sich in Alkali und kann durch Neutralisation unverändert wieder abgeschieden werden. Beim Eindampfen der alkalischen Lösung krystallisirt ein Kali- resp. Natron-Salz aus. Soda und Ammoniak wirken nicht lösend. Die basische Natur des Körpers geht aus seiner Löslichkeit in starker Salzsäure hervor. Das Chlorhydrat wird sowohl beim Eindunsten wie auch durch Wasser dissociirt.

Thiourazol, $CS\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}CO$.

Die Lösung von 5 g Harnstoff in 25 g concentrirter Salzsäure (1.19 spec. Gew.) wird eine halbe Stunde lang unter Rückfluss gekocht und dann noch heiss filtrirt. Beim Erkalten scheiden sich feine Nadeln ab, welche abfiltrirt und als Thiosemicarbazidchlorhydrat erkannt wurden.

Aus dem stark eingedampften Filtrat schieden sich nun beim Erkalten zwei andere Körper ab, von denen der eine die charakteristische Krystallform des Salmiaks zeigte, während der zweite in kleinen Warzen krystallisirte. Durch Zusatz von wenig Wasser löste sich der Salmiak auf, während das ungelöst Bleibende nach einmaliger Krystallisation aus heissem Wasser bei 177° schmolz und bei der Analyse auf Thiourazol stimmende Werthe lieferte:

Ber. für $C_2H_3N_3SO$.

Procente: N 35.89, S 27.35.

Gef. » » 35.95, » 27.06.

Thiourazol besitzt saure und basische Eigenschaften; es löst sich in verdünnter Natronlauge schon in der Kälte und wird beim Neutralisiren wieder ausgeschieden; mit concentrirter Salzsäure übergossen liefert es ein krystallinisches Chlorhydrat, welches durch Wasser dissociirt wird. Mit Silbernitrat giebt das Thiourazol eine weisse Fällung, die durch Zusatz von wenig Ammoniak vermehrt wird.

Thiourazol ist löslich in Wasser, Spiritus, Methylalkohol, Eisessig; nicht merklich löst es sich in Amylalkohol, Essigäther, Chloroform.

Eisenchlorid und Wasserstoffsuperoxyd verändern die wässrige Lösung des Thiourazols in der Wärme nicht.

Verhalten des Hydrazothiodicarbonamids gegen Eisenchlorid.

5 g der Verbindung wurden in 100 ccm Wasser heiss gelöst, und eine wässrige Lösung von Eisenchlorid hinzugegeben, wobei sogleich Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel eintritt. Man erhält beständig im Kochen und setzt so lange Eisenchloridlösung hinzu, als letztere noch entfärbt wird. Ist dieser Punkt erreicht, so filtrirt man die Flüssigkeit noch heiss in einen Siedekolben und dampft im Vacuum bis ungefähr auf 20 ccm ein. Die rothbraun gewordene Flüssigkeit wird von etwa noch ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt, und sondert, der Krystallisation überlassen, nach einigen Stunden grosse, wasserklare, messbare Krystalle eines Chlorhydrats ab. Die Ausbeute an letzterem beträgt ca. 3 g.

Analyse: Ber. für $C_4H_8N_6SO_2 . HCl$.

Procente: C 17.87, H 3.35, N 41.72, Cl 13.22, S 11.92.

Gef. » » 17.81, » 3.45, » 41.34, » 13.43, » 12.32.

Das Chlorhydrat ist wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem löslich und ist daraus in weissen Krystallen erhältlich, die bei 215° anfangen weich zu werden und zwischen 219—224°, je nach dem Erhitzen, schmelzen.

Fehling'sche Lösung giebt in der Lösung des Chlorhydrates zunächst eine grüne, beim Kochen eine tintenähnliche Färbung. Versetzt man die Lösung des Chlorhydrates mit Natriumnitrit und etwas Essigsäure, so scheiden sich nach kurzer Zeit goldgelbe Krystalle ab.

Die freie Base wird aus dem Chlorhydrat am besten durch Ammoniak abgeschieden. In Alkohol und Eisessig unlöslich, löst sie sich schwer in heissem Wasser und scheidet sich aus der Lösung erst nach längerem Stehen in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers aus. Sie färbt sich im Schmelzröhrchen schon bei 170° gelb, sintert bei 198° und ist bei 204—205° geschmolzen.

Analyse: Ber. für $C_4H_8N_8SO_2$.

Procente: N 48.27.

Gef. » » 47.96.

Die Verbindung besitzt auch saure Eigenschaften. In verdünnter Natronlauge löst sie sich schon in der Kälte, in Ammoniak beim Erwärmen. Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt sie einen weissen, bald sich schwärzenden Niederschlag.

Verhalten des Hydrazothiodicarbonamids beim Schmelzen.

In der Erwartung, zum Thiourazol zu gelangen, wurden Portionen von je 2 g im Reagensrohr im Schwefelsäurebade so lange auf 220° erhitzt, bis eine goldgelbe klare Schmelze entstanden war. Der erkaltete Rückstand wurde mit wenig Wasser ausgekocht, vom Ungelösten abfiltrirt, und das Filtrat eingedampft. Aus der fast bis zum Syrup eingeengten Flüssigkeit schied Alkohol eine weisse, krystallinische Masse aus.

Der Körper sintert bei 220°, fängt bei 235° zu schmelzen an und ist bei 240° geschmolzen.

0.1194 g Substanz gaben bei 755 mm und 18° C. 43.5 ccm N, was einem Gehalt von 41.79 pCt. N entspricht. Der Körper wurde nicht weiter untersucht.

Phenylhydrazothiodicarbonamid,

$H_2N . CS . NH . NH . CO . NH . C_6H_5$.

4.5 g Thiosemicarbazid wird in wenig heissem Wasser, dem man einige Tropfen Eisessig zusetzt, gelöst und dazu in kleinen Portionen eine Lösung von 6 g Phenylcyanat in ungefähr 10 ccm absolutem Alkohol gegossen. Sofort scheiden sich weisse Krystallflocken ab, die sich schnell so vermehren, dass die ganze Masse zu einem Brei erstarrt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Aether gewaschen. Man erhält auf diese Weise ein schneeweisses lockeres Krystallpulver,

das sich in Wasser sehr schwer löst und sich beim Abkühlen der Lösung in Flocken abscheidet. Die Substanz sintert bei 210° und ist bei 217—218° geschmolzen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_4SO$.

Procente: N 26.66.

Gef. „ 26.37.

Die Substanz ist in absolutem Alkohol schwer, in verdünntem leichter löslich und wird auch von wässrigem Aceton leicht aufgenommen.

Verhalten gegen concentrirte Salzsäure.

5 g der Substanz werden mit 100 ccm Salzsäure (1.19 spec. Gewicht) eine halbe Stunde unter Umschütteln gekocht. Man setzt dann ungefähr 50 ccm Wasser hinzu und filtrirt nach dem Erkalten. Der Filterrückstand wird nochmals mit starker Salzsäure ausgekocht und schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt. Die so erhaltenen Nadeln wurden durch den Schmelzpunkt 235° und die Analyse als Diphenylharnstoff erkannt. Das salzsaure Filtrat sonderte nach starker Concentration neben grossen, grünlichen Krystallen von Semicarbazidchlorhydrat feine Nadeln ab, welche mechanisch abgetrennt und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Dieselben schmolzen bei 177° und erwiesen sich identisch mit Thiourazol.

---

475. Martin Freund und Carl Meinecke: Ueber Derivate des Thiobiazolins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des phys. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 16. October; mitgetheilt von Hrn. W. Marckwald.)

Vor einiger Zeit ist Pulvermacher[1]) durch Addition von Senfölen an Hydrazin zu monoalkylirten Thiosemicarbaziden $H_2N.NH.CS.NHR$ gelangt. Dieselben liessen sich in Säurederivate

$$RCO.NH.NH.CS.NHR$$

verwandeln, welche durch Erwärmen mit Acetylchlorid unter Wasserabspaltung in wohlcharakterisirte Basen übergingen.

Es schien nicht ohne Interesse, den Verlauf dieser Reaction bei dem von Freund u. Imgart[2]) hergestellten unsubstituirten Thiosemicarbazid $H_2N.NH.CS.NH_2$ kennen zu lernen, und wir haben daher einige Versuche nach dieser Richtung hin unternommen.

Wie zu erwarten, nimmt das Thiosemicarbazid leicht ein Säureradical auf. Wir haben das Formyl- und Acetyl-Derivat dargestellt und

---

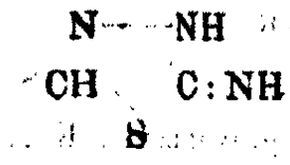
[1]) Diese Berichte 28, 612. [2]) Diese Berichte 28, 946.

daraus bei der Behandlung mit Acetylchlorid schön krystallisirte Basen erhalten, deren Bildung in folgender Weise vor sich geht:

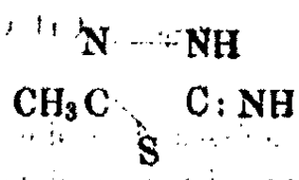
$$HCO.NH.NH.CS.NH_2 = H_2O + C_2H_3N_3S$$

$$CH_3CO.NH.NH.CS.NH_2 = H_2O + C_2H_2(CH_3)N_3S.$$

Pulvermacher hat die von ihm erhaltenen substituirten Verbindungen als Derivate des Imidothiobiazolins erkannt, und da bei der völligen Analogie in der Art der Herstellung die von jenem erbrachten Constitutionsbeweise auch für die von uns untersuchten Verbindungen Giltigkeit beanspruchen können, so wäre die aus dem Formylthiosemicarbazid hergestellte Base demnach als Imidothiobiazolin[1])

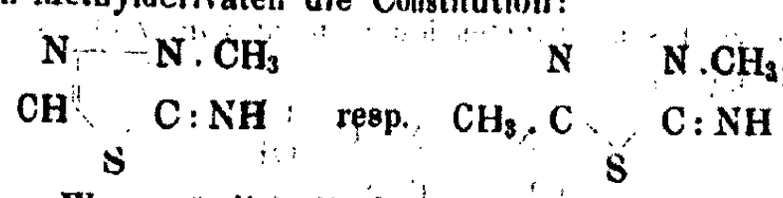


die aus dem Acetylderivat gewonnene Verbindung als c-Methylimidothiobiazolin

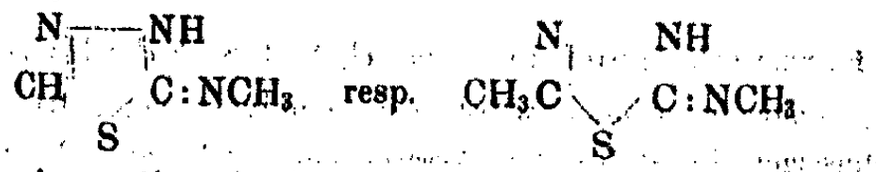


zu bezeichnen.

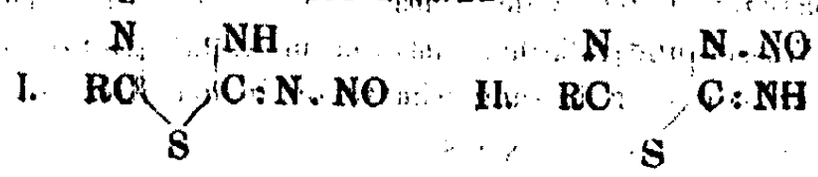
Obgleich hiernach diese Basen zwei Imidogruppen aufweisen, liefern sie beim Behandeln mit Jodmethyl nur Monomethylproducte. Falls die oben angegebenen Formeln in der That richtige sind, muss man diesen Methylderivaten die Constitution:



zuschreiben. Wenn nämlich die Substitution in der Seitenkette erfolgt wäre, müssten die Verbindungen mit den von Pulvermacher erhaltenen Körpern



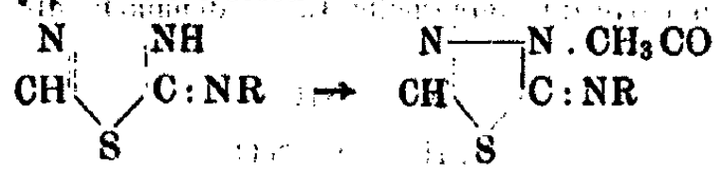
identisch sein, während sie sich mit denselben isomer erwiesen haben. Dem Verhalten gegen Jodmethyl entspricht das gegen salpetrige Säure; auch hierbei wird nur eine Nitrosogruppe aufgenommen. Von den beiden in Frage kommenden Formeln



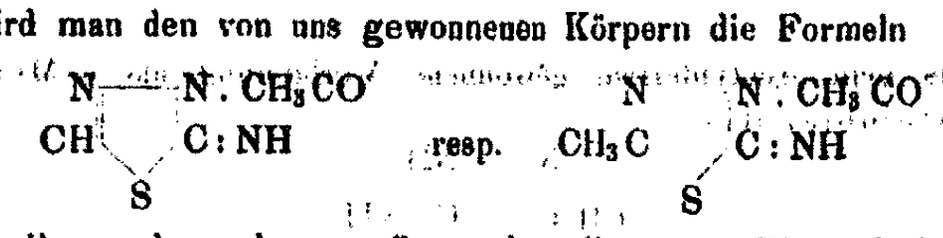
[1]) Vergl. Freund, diese Berichte 23, 2821; 24, 4178.

wird man die zweite bevorzugen, weil die von Pulvermacher untersuchten Basen, in denen das Imid in der Seitenkette substituirt war, nichtsdestoweniger Nitrosoderivate zu bilden vermögen.

Beachtenswerth ist das Verhalten der Acetylderivate. Während nämlich die Ausgangskörper basische Eigenschaften besitzen, sind die Derivate, die durch Eintritt einer Acetylgruppe entstehen, starke Säuren, welche wohlcharakterisirte Salze bilden. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure lässt sich das eingetretene Acetyl wieder abspalten. Da die von Pulvermacher studirten substituirten Basen ebenfalls Acetylproducte liefern

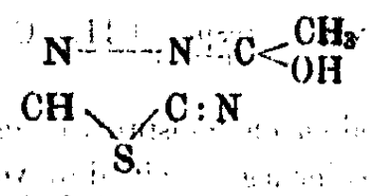


so wird man den von uns gewonnenen Körpern die Formeln



zuertheilen und annehmen müssen, dass die sauren Eigenschaften der Seitenimidogruppe erst dann sich geltend machen können, wenn die basische Kernimidogruppe durch Eintritt von Acetyl neutralisirt worden ist.

Versuche, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Natriumsalz des Acetyl-*n*-methylimidothiobiazolins die Frage nach der Constitution der Derivate zu lösen, führten leider nicht zum Ziel, so dass auch die Formulirung



nicht ausgeschlossen erscheint.

Formylthiosemicarbazid, $H_2N.CS.NHNHCHO$.

1 g Thiosemicarbazid wurde fein gepulvert unter Rückfluss mit überschüssiger krystallisirter Ameisensäure gekocht. Nach völliger Lösung erstarrte die noch heisse Flüssigkeit zu einem Krystallkuchen, der zerkleinert, mit Eiswasser gewaschen und aus heissem Wasser oder Methylalkohol umkrystallisirt wurde. Die Krystalle bestehen aus unregelmässigen Tafeln vom Schmp. 174—175°. Sie sind löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Fehling'sche Lösung wird schon in der Kälte reducirt.

Analyse: Ber. für $C_2H_5N_3OS$.
Procente: C 20.17, H 4.2, N 35.33.
Gef. » » 20.4, » 4.47, » 34.92.

Die Formylgruppe muss an die Stelle eines Wasserstoffatoms in der Amidgruppe des Hydrazinrestes getreten sein, da der Körper keine basischen Eigenschaften mehr besitzt und sich auch nicht mit Benzaldehyd condensiren lässt.

Imidothiobiazolin, $\begin{matrix} N \cdots\cdots NH \\ | \qquad\quad | \\ CH.S.C:NH \end{matrix}$

Lässt man auf Formylthiosemicarbazid überschüssiges Acetylchlorid bei Zimmertemperatur einwirken, so tritt nach kurzer Zeit unter Wärmeentwickelung eine Reaction ein; ohne sich zu lösen wird das Carbazid nach mehreren Stunden völlig in eine weisse lockere Masse verwandelt, die im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in kaltem Wasser sehr leicht löslich ist. Durch Krystallisation aus sehr wenig Wasser erhält man schöne, fächerförmig gruppirte Nadeln vom Schmp. 149—150°. Dieselben stellen das Chlorhydrat einer Base dar, die aus der concentrirten wässrigen Lösung durch starke Natronlauge abgeschieden wird. Es fällt in der Kälte ein weisser krystallinischer Niederschlag, unlöslich in überschüssigem Alkali. Aus wenig Wasser krystallisiren Nadeln vom Schmp. 191°. Die Base ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform; sie reducirt Fehling'sche Lösung, jedoch erst beim Erwärmen; Eisenchlorid ist selbst beim Kochen ohne Einwirkung. Quecksilberoxyd entschwefelt die Base nicht.

Analyse: Ber. für $C_3H_3N_3S$.

Procente:	C 23.76,	H 2.97,	N 41.58,	S 31.68.
Gef. »	» 21.2,	» 3.11,	» 41.43,	» 31.74.

Nitrosoverbindung, $C_2H_2(NO)N_3S$. 1 g salzsaures Imidothiobiazolin wurde in neutraler wässriger Lösung unter Eiskühlung allmählich mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Es schied sich ein gelber krystallinischer Niederschlag ab; derselbe wurde abgesogen, mit Eiswasser gewaschen und im Vacuum getrock n. Schmp. 220° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_2H_2N_4SO$.

Procente:	C 18.46,	H 1.53,	N 43.08.
Gef. »	» 18.24,	» 1.95,	» 43.27.

Methylderivat, $C_2H_2(CH_3)N_3S.HJ$. 0.5 g Imidothiobiazolin wurden in Methylalkohol heiss gelöst und mit überschüssigem Jodmethyl im Einschlussrohr bei 100° 3 Stunden digerirt. Nach dem Erkalten enthielt das Rohr schöne Nadeln, welche, mit Aether ausgewaschen, gegen 215° sinterten und bei etwa 243° sich zersetzten. Die in kaltem Wasser sehr leicht löslichen Krystalle erwiesen sich als das Jodhydrat einer Base. Dieselbe schied sich bei Zusatz von Natronlauge als Oel ab, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Analyse: Ber. für $C_3H_6N_3SJ$.

Procente: C 14.81, H 2.47, N 17.28.

Gef. » » 15.15, » 2.88, » 17.58.

Acetylderivat, $C_2H_2(C_2H_3O)N_3S$. Lässt man Acetylchlorid unter Druck auf Formylthiosemicarbazid einwirken, so entsteht nicht das salzsaure Salz des Imidothiobiazolins, sondern ein Acetylderivat dieser Base.

0.5 g Carbazid wurden mit überschüssigem Acetylchlorid im Einschlussrohr 3 Stunden bei 100° digerirt. Nach dem Erkalten zeigte der Rohrinhalt grosse, glänzende Krystallblätter. Durch Krystallisation aus heissem Wasser wurden nadelförmige Krystalle vom Schmp. 268° erhalten. Dieselben sind in Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in verdünntem Alkohol. Ferner löst sich der Körper in Alkali und fällt bei Zusatz von Chlorammonium unverändert wieder aus; er reducirt Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nicht, ebensowenig giebt er mit Eisenchlorid eine Färbung.

Analyse: Ber. für $C_4H_5N_3SO$

Procente: C 33.57 H 3.49 N 29.37 S 22.39.

Gef. » » 33.93 » 3.63 » 29.11 » 22.96.

Zur Abspaltung der Acetylgruppe wurde 1 g des Körpers mit 5procentiger Schwefelsäure 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die Flüssigkeit mit Soda neutralisirt, zur Trockne eingedampft und mit heissem absoluten Alkohol ausgelaugt. Das Alkoholfiltrat hinterlässt beim Verdampfen ein weisses Pulver. Durch Krystallisation aus wenig Wasser wurden wohlausgebildete Krystalle vom Schmp. 191°, und mit Salzsäure ein Chlorhydrat vom Schmp. 149—150° erhalten. Die Abspaltbarkeit der Acetylgruppe ist hiermit erwiesen. Umgekehrt lässt sich die freie Base durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid in das oben beschriebene Acetylderivat überführen.

Acetylthiosemicarbazid, $H_2N.CS.NHNHCOCH_3$.

Uebergiesst man das feingepulverte Thiosemicarbazid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so tritt Erwärmung und Aufschäumen ein. Die Reaction wurde durch Erwärmen noch verstärkt, und man erhielt so eine zähflüssige Masse, die zu einem Krystallkuchen erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 165°. Sie sind ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Wasser und Benzol. Der Körper zeigte gegen Fehling'sche Lösung und Eisenchlorid dasselbe Verhalten wie die entsprechende Formylverbindung.

Analyse: Ber. für $C_3H_7N_3SO$.

Procente: C 27.06 H 5.26 N 31.58.

Gef. » » 26.83 » 5.64 » 31.74.

c-Methyl-imido-Thiobiazolin, $\begin{matrix} N \\ \| \\ H_3C.C.S.C:NH \end{matrix}$

Zur Darstellung dieses Körpers braucht man nicht von der Acetylverbindung auszugehen, sondern man erhält denselben auch durch directe Einwirkung von Acetylchlorid auf Thiosemicarbazid. Letzteres wurde fein gepulvert mit überschüssigem Acetylchlorid auf dem Wasserbade angewärmt, wobei unter heftiger Reaction eine klare Lösung entstand, die beim Erkalten erstarrte. Aus der Lösung in heissem, verdünnten Alkohol schieden sich weisse Nadeln vom Schmp. 110° ab, welche sich als das Chlorhydrat der erwarteten Base erwiesen.

Analyse: Ber. für $C_3H_6N_3SCl$.

Procente: N 27.72.

Gef. » » 27.39.

Die freie Base krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, weissen Blättchen vom Schmp. 235°, welche Fehling'sche Lösung in der Wärme reduciren. Sie ist auch in heissem Alkohol löslich, von Aether, Benzol und Chloroform wird sie nicht aufgenommen. Durch Kochen der wässrigen Lösung mit Quecksilberoxyd tritt keine Veränderung ein.

Analyse: Ber. für $C_3H_5N_3S$.

Procente: C 31,3, H 4.35, S 27.82.

Gef. » » 31.39, » 4.68, » 28.09.

Die Nitrosoverbindung $C_3H_4(NO)N_3S$, wird aus der neutralen wässrigen Lösung des Chlorhydrats mit der berechneten Menge Natriumnitrit als rothgelber, krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Schmp. 227° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_3H_4N_4SO$.

Procente: C 25.0, H 2.77, N 38.82.

Gef. » » 24.76, » 3.18, » 38.85.

Methylderivat, $C_3H_4(CH_3)N_3S.HJ$. Die methylalkoholische Lösung der Base wurde mit Jodmethyl 3 Stunden auf 100° erhitzt, das Reactionsproduct eingedampft und der Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltenen Nadeln schmelzen bei 215°.

Analyse: Ber. für $C_4H_8N_3SJ$.

Procente: N 16.38.

Gef. » » 16.3

Das Chlorhydrat, aus dem jodwasserstoffsauren Salz mittels Chlorsilber bereitet, schmilzt bei 285°.

Analyse: Ber. für $C_4H_8N_3SCl$.

Procente: C 29.0, H 4.84.

Gef. » » 28.86 » 5.21.

Die freie Base ist ölig.

Acetylderivat, $C_3H_4(C_2H_3O)N_3S$. Lässt man auf das freie Thiosemicarbazid überschüssiges Acetylchlorid bei 100° unter Druck

einwirken, so entsteht nicht das salzsaure Salz, sondern ein Acetylderivat des *c*-Methylimidothiobiazolins. Das Reactionsproduct, eine weisse krystallinische Masse, wurde durch Lösen in viel heissem Wasser in weissen Nadeln vom Schmp. 292° gewonnen. Der Körper ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von sehr viel heissem Wasser oder kochendem Amylalkohol unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_5H_7N_3SO$.

Procente: C 38.31, H 4.46, N 26.75.

Gef. » » 37.80, » 4.75, » 26.69.

Dass in dem Körper in der That nichts anderes als das Acetylderivat des *c*-Methylimidothiobiazolins vorliegt, geht daraus hervor, dass einerseits durch Kochen des *c*-Methylimidothiobiazolins mit Essigsäureanhydrid dasselbe Acetylderivat resultirte, andererseits beim Kochen der Acetylverbindung mit 5procentiger Schwefelsäure die Base gebildet wird.

Analog dem Derivat in der Formylreihe reducirt auch diese Acetylverbindung Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nicht.

Wird die Acetylverbindung in 30procentiger Natronlauge heiss gelöst, und die Lösung etwas eingeengt, so scheidet sich beim Abkühlen das Natriumsalz krystallinisch aus. Dasselbe wurde abgesogen, in kaltem absoluten Alkohol gelöst und durch Ligroïn ausgefällt. So erhält man das Product in langen, sehr feinen Nadeln vom Schmp. 179°. Es ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Bei Zusatz von Säuren, ebenso beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol, scheidet sich die Acetylverbindung wieder aus.

Analyse: Ber. für $C_5H_6N_3SONa$.

Procente: Na 12.85.

Gef. » » 12.47.

Als die Natriumverbindung mit Benzol als Vertheilungsmittel und überschüssigem Jodmethyl im Einschlussrohr 3 Stunden bei 100° digerirt wurde, zeigte sich in der Flüssigkeit eine braune Substanz, welche aus absolutem Alkohol in rothbraunen Blättchen vom Schmp. 205—207° erhalten wurde. Aus der Benzollösung konnte ferner durch Eindampfen und Umkrystallisiren aus kaltem Wasser ein in Nadeln krystallisirendes Product vom Schmp. 70° gewonnen werden.

Da die analytischen Werthe sich mit den zu erwartenden Verbindungen nicht in Einklang bringen liessen, und die Ausbeute eine sehr geringe war, wurde auf eine nähere Untersuchung der Producte verzichtet.

476. S. Gabriel und Georg Giebe: Ueber die Einwirkung des Glycocolls auf Acetophenon-*o*-carbonsäure.

[Aus dem I. Berliner chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. October.)

Die Acetophenon-*o*-carbonsäure $CO_2H.C_6H_4.COCH_3$ ist als *o*-Verbindung zur Darstellung ringförmig constituirter Körper sehr geeignet; so verwandelt sie sich beispielsweise durch Hydroxylamin[1]) in

Oximanhydrid, $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3):N\\CO\text{———}O\end{matrix}$,

durch Hydrazin[2]) in

Methylphtalazon, $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3):N\\CO\text{———}NH\end{matrix}$,

und auch unter dem Einfluss des Broms[3]) geht sie, nachdem zuvor Substitution stattgefunden hat, unter Wasseraustritt in

Brommethylenphtalid, $C_6H_4<\begin{matrix}CH:CHBr\\>O\\CO\end{matrix}$,

über, welches darauf 1 Mol. Brom addirt.

Wir haben in der Erwartung, eine ähnliche Condensation herbeiführen zu können, die genannte Säure mit Glycocoll erhitzt, indem wir annahmen, dass die Reaction zwischen diesen Körpern vielleicht ein Isocarbostyrilderivat liefern würde gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COCH_3\\COOH\end{matrix}+\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\NH_2\end{matrix}=2H_2O+C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3):C.CO_2H\\CO\text{———}NH\end{matrix}$$

Der Versuch ergab nun zwar, dass eine Säure von der erwarteten Formel $C_{11}H_9NO_3$ entsteht, allein die Umsetzungen der Verbindung lassen erkennen, dass sie nicht die obige Constitution besitzt, sondern

Methylenphtalimidylessigsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}C:CH_2\\>NCH_2CO_2H\\CO\end{matrix}$,

darstellt.

Ihre Bildung verläuft also im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COCH_3\\COOH\end{matrix}+H_2NCH_2CO_2H-2H_2O=C_6H_4<\begin{matrix}C:CH_2\\>NCH_2CO_2H\\CO\end{matrix}.$$

Für diese Constitutionsformel sprechen die folgenden Beobachtungen, deren Beschreibung weiter unten gegeben wird:

[1]) S. Gabriel, diese Berichte 16, 1995.

[2]) S. Gabriel u. A. Neumann, diese Berichte 26, 705; siehe auch W. Roser, diese Berichte 19, 802.

[3]) S. Gabriel, diese Berichte 17, 2525.

1. Die Säure, $C_{11}H_9NO_3$, giebt bei der Destillation im Vacuum Methylenphtalmethimidin: $C_6H_4 \begin{cases} C:CH_2 \\ >N.CH_3 \\ CO \end{cases}$.

2. Die Carboxylgruppe des Glycocolls bleibt bei der Darstellung der Säure $C_{11}H_9NO_3$ intact; denn bei Anwendung von Glycocollester statt des Glycocolls erhält man dasselbe Product wie bei der Esterificirung der Säure, $C_{11}H_9NO_3$.

3. Die Doppelbindung verräth sich durch die Fähigkeit der Substanz, bei der Reduction zwei Atome Wasserstoff zu addiren.

4. Die bei dieser Reduction entstehende Säure $C_6H_4 \begin{cases} CH.CH_3 \\ >N.CH_2.CO_2H \\ CO \end{cases}$ spaltet ähnlich wie die nicht reducirte Säure Kohlendioxyd ab unter Bildung von Methylphtalmethimidin (Dimethylphtalimidin): $C_6H_4 \begin{cases} CH.CH_3 \\ >N.CH_3, \\ CO \end{cases}$ einer Base, die auch durch Kohlensäure-Abspaltung aus der isomeren Phtalmethimidinessigsäure: $C_6H_4 \begin{cases} CH.CH_2.CO_2H \\ >NCH_3 \\ CO \end{cases}$ erhalten werden kann.

I. Darstellung der Methylenphtalimidylessigsäure.

Ein inniges Gemisch äquimolekularer Mengen Glycocoll und Acetophenoncarbonsäure wird auf 160° so lange erhitzt, bis sich im oberen Theil des Gefässes Wassertröpfchen nicht mehr condensiren. Danach erstarrt die Schmelze beim Rühren zu einer compacten, harten, weissen Masse, die, mit heissem Wasser behandelt, allmählich in ein feines Krystallpulver zerfällt. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder Alkohol verwandelt sie sich in dicke breite Säulen, welche bei 199—200° unter Schäumen schmelzen, sich mässig in Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in Benzol, nicht in Chloroform und Ligroïn oder in kochendem Wasser lösen.

Die Ausbeute an Methylenphtalimidylessigsäure, $C_6H_4 \begin{cases} C:CH_2 \\ >NCH_2CO_2H, \\ CO \end{cases}$ beträgt 70—72 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_9NO_3$.
Procente: C 65.0, H 4.4, N 6.9.
Gef. » » 64.7, » 4.7, » 6.8.

Die Substanz ist löslich in fixen Alkalien und Ammoniak, durch Salzsäure wieder unverändert abscheidbar. Zur Feststellung ihrer Basicität wurde sie in Ammoniak gelöst, vom Ueberschuss desselben durch Kochen befreit und alsdann in der Hitze mit überschüssiger 10procentiger Silbernitratlösung versetzt, worauf sich beim Erkalten das Silbersalz in schönen weissen Nadeln abschied.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8O_3NAg$.
Procente: Ag 34.8.
Gef. » » 34.5.

Die Säure ist also einbasisch. Das Kupfersalz der Säure wird als ein blassblauer, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag erhalten, der aus anscheinend rhombischen, mikroskopischen Tafeln besteht. Das Baryumsalz krystallisirt in sehr ähnlichen Formen. Leichter löslich als das Baryumsalz ist das mehr nadelförmig ausgebildete Calciumsalz. Das Bleisalz und Eisensalz fallen als voluminöse weisse bezw. blassgelbe Niederschläge aus.

II. Destillation der Methylenphtalimidylessigsäure $C_{11}H_9NO_3$.

4.5 g Säure wurden in einem Fractionirkolben der trockenen Destillation im Vacuum unterworfen. Bei ziemlich hoher Temperatur ging unter Gasentwickelung ein grünlich-gelbes Oel über, das nach einiger Zeit zu einer compacten Masse (2.5 g) erstarrte. Sie wurde aus heissem Ligroïn, in welchem sie bis auf Spuren eines Oeles löslich war, umkrystallisirt. Beim Erkalten schieden sich zunächst Oeltröpfchen, dann rein weisse, zu Sternchen vereinigte Nadeln vom Schmp. 52—55° ab, welche abgesogen und mit eiskaltem Ligroïn gewaschen wurden. Sie waren in heissem Wasser löslich und verbreiteten beim Destilliren mit Wasserdämpfen einen bitteren Geruch; das Destillat, aus dem man sie mit Aether ausziehen konnte, hatte einen bitteren Geschmack. Bei einem Versuche, die Substanz an der Luft oder im Vacuum zu trocknen, wurde die vorher fein gepulverte, lockere Masse bald klebrig unter Gewichtszunahme, gleichzeitig bedeckte sie sich mit einem Sublimat langer, weisser Nadeln. Nach längerem Stehen an der Luft war die Verbindung wieder vollständig hart geworden und zeigte jetzt einen über 100° liegenden Schmelzpunkt.

Diese Eigenschaften stimmen nun vollkommen überein mit denen des von Gabriel[1]) beschriebenen Methylenphtalmethimidins, das beim Destilliren durch Kohlensäureabspaltung aus der Phtalmethimidylessigsäure

$$C_6H_4 \begin{matrix} C:CH.CO_2H \\ >NCH_3 \\ CO \end{matrix} - CO_2 = C_6H_4 \begin{matrix} C:CH_2 \\ >NCH_3 \\ CO \end{matrix}$$

entsteht.

Zum Nachweise der Identität beider Verbindungen wurde nach der Vorschrift von Gabriel das Oxybromderivat dargestellt. Zu diesem Zwecke löste man die frisch bereitete Substanz in heissem Wasser und fügte in der Wärme Brom bis zur dauernden

[1]) Diese Berichte 18, 2451.

Färbung hinzu. Nach dem Eindampfen schieden sich kleine, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, die, bei 50° getrocknet, den Schmelzpunkt 125—127° und die Zusammensetzung des von Gabriel beschriebenen Oxybrommethylphtalmethimidins $C_{10}H_{10}NO_2Br$, aufwiesen:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}O_2NBr$.
Procente: C 46.9, H 3.9, Br 32.3.
Gef. » » 46.6, » 4.1, » 32.5.

Im Anschluss an diese Beobachtungen versuchten wir, aus

Acetophenoncarbonsäure und Methylamin

gemäss der Gleichung

$$C_6H_4\begin{cases}COCH_3\\COOH\end{cases} + NH_2CH_3 = 2H_2O + C_6H_4\begin{cases}C:CH\\CO.NCH_3\end{cases}$$

direct Methylenphtalmethimidin zu gewinnen, indem wir die Lösung der beiden Körper eindampften und dann destillirten. In der That konnte im Destillate das erwartete Product an seinen charakteristischen Eigenschaften und durch Ueberführung in die Oxybromverbindung nachgewiesen werden[1]).

[1]) Einen ähnlichen Reactionsverlauf beobachtet man beim Erhitzen von

o-Acetophenoncarbonsäure und Benzylamin

(4 g : 3 g) auf ca. 140°; die Schmelze entwickelt unter Aufschäumen Wasserdampf und liefert, wenn man sie nach ¾stündigem Erhitzen in siedendem Essigester löst und die Lösung erkalten lässt, farblose glänzende Prismen vom Schmp. 122°. Zu einem Product von denselben Eigenschaften gelangte man, als o-Acetophenoncarbonsäureäthylester mit Benzylamin ca. ½ Stunde bis auf 160° erhitzt und die Schmelze erst mit Salzsäure ausgekocht und schliesslich aus Alkohol, zuletzt aus Essigester, umkrystallisirt wurde.

Die von Hrn. Dr. Stelzner ausgeführte Analyse ergab die Formel des

Methylenphtalbenzylimidins, $C_6H_4\begin{cases}C:CH_2\\CO.NCH_2C_6H_5\end{cases}$.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}NO$.
Procente: C 81.7, H 5.5, N 6.0.
Gef. » » 81.7, » 5.5, » 6.0.

Der erwähnte

Acetophenon-o-carbonsäureester, $CH_3COC_6H_4CO_2C_2H_5$,

wird durch 4stündiges Erhitzen von 5 g Säure, 50 ccm Alkohol und 5 Tropfen starker Salzsäure auf 100° gewonnen und destillirt bei 279° als farblose, dicke Flüssigkeit, welche nach Hrn. Dr. Stelzner enthält:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$.
Procente: C 68.8, H 6.3.
Gef. » » 68.6, » 6.4.

Der Ester verwandelt sich beim Stehen in eine kleisterartige Masse, die allmählich immer dicker wird. Gabriel.

III. Esterificirung der Säure $C_{11}H_9NO_3$.

2 g Methylenphtalimidylessigsäure wurden mit 25 ccm absolutem Methylalkohol und etwa 5 Tropfen concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 100° erwärmt. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit entstand ein Krystallbrei, der in Aether und Benzol schwer, sehr leicht in Chloroform, Aethyl- und Methyl-Alkohol löslich war. Die Verbindung bildete breite, weisse Nadeln, die bei 102—103° sinterten und bei 105—106° schmolzen. Die Analyse der bei 40° getrockneten Substanz stimmte auf die Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} C:CH_2 \\ >N.CH_2.COOCH_3 \\ CO \end{matrix}$$

des Methylesters der Methylenphtalimidylessigsäure.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}O_3N$. Procente: C 66.4, H 5.1.
Gef. » » 66.2, » 5.3.

Derselbe Ester konnte nun auch auf folgendem Wege gewonnen werden. Glycocollmethylester, $NH_2.CH_2.COOCH_3$, wurde mit der äquivalenten Menge Acetophenoncarbonsäure im Oelbade auf 150° erhitzt. Bald begann die Masse unter Wasserabgabe aufzuschäumen, und nach etwa 8—10 Minuten währendem Erhitzen erstarrte sie beim Anrühren mit Methylalkohol. Der Körper war in Ammoniak unlöslich und zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 105—106°, konnte jedoch ebenso wie das auf dem anderen Wege erhaltene Product schon durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade zum Schmelzen gebracht werden.

Zur weiteren Controle wurde eine Probe des nach dem zweiten Verfahren gewonnenen Esters durch Kochen mit Natronlauge verseift. Die erhaltene Lösung schied beim Ausäthern eine Säure ab, die den Schmelzpunkt (199—200°) der Methylenphtalimidylessigsäure hatte.

IV. Reduction der Säure $C_{11}H_9NO_3$.

Nachdem durch das Vorhergehende bewiesen war, dass das Condensationsproduct aus Glycocoll und Acetophenoncarbonsäure einen Isoindolring enthielte, versuchten wir die Anwesenheit der doppelten Kohlenstoffbindung zu bestätigen. Zu dem Ende wurden 5 g Methylenphtalimidylessigsäure in 60 ccm Wasser und der hinreichenden Menge Natronlauge gelöst und unter Kühlung mit 80 g 2½ procentigem Natriumamalgam durchgeschüttelt. Nach völliger Zersetzung desselben schied sich beim Absäuern ein feinkörniger, blauweisser Niederschlag aus (4.7 g).

Die Verbindung ist unlöslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Benzol und Aether, leicht dagegen in Alkohol und heissem Wasser. Aus der wässrigen, mit Thierkohle entfärbten Lösung scheidet sie sich

beim Erkalten in dicken, weissen Nadeln aus, die an der Luft getrocknet, bei schnellem Erhitzen den Schmelzpunkt 124° besitzen und 1 Mol. Wasser enthalten. Dieses entweicht bei 100°. Wasserfrei, schmilzt die Substanz bei 162—162.5°, ist ebenfalls in Benzol, Ligroin und Chloroform unlöslich und kann nur aus Nitrobenzol umkrystallisirt werden.

Beide Verbindungen, die wasserfreie wie die wasserhaltige, sind als Säuren in Alkalien löslich; aus den alkalischen Lösungen wird durch Säuren die Substanz wasserhaltig abgeschieden.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}O_3N + H_2O$.

Procente: C 59.2, H 5.8, N 6.3, H_2O 8.1.

Gef. » » 58.9, » 6.0, » 6.4, » 8.2.

Zur Feststellung der Basicität wurde die Säure in Ammoniak gelöst, der Ueberschuss des letzteren entfernt und hierauf überschüssige Silbernitratlösung in der Wärme hinzugesetzt. Nach dem Erkalten schied sich das Silbersalz, $C_{11}H_{10}O_3NAg$, in glänzenden, weissen Nadeln ab.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}O_3NAg$.

Procente: Ag 34.6.

Gef. » » 34.5.

Hieraus ergiebt sich, dass die wasserhaltige Säure

Methylphtalimidinessigsäure, $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix} \right\rangle N . CH_2 . CO_2H + H_2O$,

darstellt.

Versuche, an die Säure $C_{11}H_9NO_3$ sowie an ihren Methylester Brom zu addiren, ergaben keine definirten Producte.

V. Destillation der Methylphtalimidinessigsäure.

Im Vacuum destillirt die Säure fast unzersetzt über; dagegen liefert sie, unter gewöhnlichem Druck destillirt, unter Gasentwickelung ein bräunlich-grünes basisches Oel. Dies verwandelt sich beim Anrühren mit starker Salzsäure in ein krystallinisches Chlorhydrat, welches sich aus Essigester oder besser Aceton umkrystallisiren lässt und durch Wasser die freie Base als bläuliches Oel wieder ausscheidet. Das Salz war aber so veränderlich, dass beim Trocknen ein constantes Gewicht nicht zu erzielen war; daher ergab denn auch die Analyse einen geringeren Chlorgehalt, als sich für das erwartete Dimethylphtalimidinchlorhydrat berechnet (Ber. f. $C_{10}H_{11}ON.HCl$: 18.0, gef. 12.6 pCt. Cl.)

Ebenso wenig liess sich ein Pikrat oder Chloroplatinat fassen; dagegen erhielten wir ein schönes Goldsalz, $(C_{10}H_{11}ON)_2HAuCl_4$, in gut ausgebildeten rhombischen Blättchen und Tafeln, die unter kochendem Wasser zu einem braunen Oel schmolzen, im trockenen Zustand gegen 145° zu sintern begannen und bei 163° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{23}O_2N_2AuCl_4$.
Procente: C 36.2, H 3.5, Au 29.8.
Gef. » » 36.0, » 3.6, » 29.6.

Hiernach liegt also

$$\alpha\text{-}n\text{-Dimethylphtalimidin, } C_6H_4 \begin{matrix} C(CH_3)H \\ CO \end{matrix} \Big\rangle NCH_3,$$

vor.

Die bisher bekannten, am Stickstoffatom substituirten Phtalimidine zeigen ein sehr ähnliches Verhalten; die schwache Basizität, die Unfähigkeit Chloroplatinate und Pikrate zu bilden, die eigenthümliche Zusammensetzung des Goldsalzes beobachteten z. B. auch Graebe u. Pictet[1]) bei dem Phtalmethimidin,

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix} \Big\rangle NCH_3.$$

Eine weitere Bestätigung findet die angegebene Formel des Dimethylphtalimidins dadurch, dass es, wie der folgende Versuch zeigt, auch durch Kohlensäureabspaltung aus der

$$\text{Phtalmethimidinessigsäure, } C_6H_4 \begin{matrix} CH.CH_2.CO_2H \\ CO.NCH_3 \end{matrix},$$

gewonnen werden kann. Letztere unterscheidet sich von der Methylphtalimidinessigsäure nur durch die umgekehrte Stellung des Methyls und des Essigsäurerestes und wurde zunächst auf folgende Weise gewonnen.

Phtalmethimidylessigsäure (II) wurde durch Wasserabspaltung (mittels Schwefelsäure) aus Benzoylessig-o-carbonsäuremethylamid (I) hergestellt[2]):

$$\text{(I) } C_6H_4 < \begin{matrix} CO\,CH_2CO_2H \\ CO\,NHCH_3 \end{matrix} - H_2O = C_6H_4 \begin{matrix} C:CH.CO_2H \\ CO.NCH_3 \end{matrix} \text{ (II)}$$

und dann in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, wobei 2 Atome Wasserstoff unter Bildung der gewünschten Säure addirt wurden.

Es erwies sich aber bequemer, die Säure I ohne vorherige Verwandlung in Säure II direct zu reduciren: der Erfolg war der gleiche.

Zur Reduction löst man das Methylamid I (2 g) in Natronlauge, verdünnt auf 40 ccm, giebt 30 g $3^1/_2$ procent. Natriumamalgam hinzu und schüttelt durch, bis letzteres zerflossen ist. Auf Zusatz von Salzsäure fällt jetzt eine Krystallmasse aus, die aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird. Die Substanz ist eine Säure, löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether und kaltem Wasser, fast gar nicht in

[1]) Diese Berichte 17, 1174; 22, Ref. 9.
[2]) Diese Berichte 18, 2453.

Benzol und enthält 1 Mol. Wasser, welches sie bei 100° abgiebt. Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz: 174—175°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}O_2N$.

Procente: C 59.2, H 5.8, N 6.3, H_2O 8.1.
Gef. » » 59.2, » 6.1, » 6.2, » 8.3.

Die Säure ist also nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COCH_2CO_2H \\ CONHCH_3 \end{matrix} + H_2 - H_2O = C_6H_4 < \begin{matrix} CH.CH_2.CO_2H \\ CO.NCH_3 \end{matrix}$$

Der Destillation unterworfen, gab sie wie die isomere Methylphtalimidinessigsäure ein basisches Oel, aus welchem auf gleichem Wege, wie oben beschrieben, das nämliche Goldsalz, $(C_{10}H_{11}NO)_2HAuCl_4$ (ber. 29.8, gef. 29.7 pCt. Au) bereitet werden konnte. Somit hatte sich, wie erwartet, Dimethylphtalimidin gebildet.

Reduction des Desoxybenzoïncarbonsäureamids.

Im Anschluss an die oben mitgetheilte Beobachtung, der zufolge das Benzoylessigcarbonsäuremethylamid $C_6H_4 < \begin{matrix} CO.CH_2.CO_2H \\ CO.NHCH_3 \end{matrix}$ bei der Reduction gleichzeitig Wasser abspaltet und in ein Phtalimidinderivat übergeht, wurde die Anwendbarkeit dieser Reaction auf ähnliche Verbindungen geprüft und hierzu das Desoxybenzoïncarbonsäureamid, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO.CH_2.C_6H_5 \\ CO.NH \end{matrix}$ [1]) gewählt. Dabei war die Bildung von Benzylphtalimidin zu erwarten: $C_6H_4 < \begin{matrix} CH.CH_2.C_6H_5 \\ >NH \\ CO \end{matrix}$, das bisher auf Umwegen [2]), nämlich aus dem Benzalphtalimidin, $C_6H_4 < \begin{matrix} C:CH.C_6H_5 \\ >NH \\ CO \end{matrix}$, dem Anhydroproduct des genannten Amids, durch Reduction mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure erhalten ist.

2 g Desoxybenzoïncarbonsäureamid wurden in Alkohol gelöst, mit 25 g $2^1/_2$procentigem Natriumamalgam durchgeschüttelt und nach einer Stunde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Anrühren erstarrte das ölige Product und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt des Benzylphtalimidins (135—136°). Die Identität der erhaltenen Verbindung mit letzterem wurde ferner durch die beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid eintretende Rothfärbung, sowie durch den Schmelzpunkt der Nitrosoverbindung nachgewiesen.

Bei diesem Verfahren liess sich aus der oben genannten Menge Amid 1 g reines Benzylphtalimidin erhalten, d. h. 56 pCt. der theoretischen Menge.

[1]) S. Gabriel, diese Berichte 18, 2434.
[2]) S. Gabriel, diese Berichte 18, 1262; 20, 2864.

477. Eugen Ristenpart: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Alkylaminen auf Bromäthylphtalimid[1]).

[Aus dem I. Berliner Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. October.)

Das von S. Gabriel entdeckte Bromäthylphtalimid ist schon wiederholt zum Ausgangsmaterial für die Gewinnung neuer Verbindungen gewählt worden[2]). Dasselbe eignet sich u. A., wenn man es mit Aminen umsetzt, zur Darstellung von Polyaminen, für welche früher hauptsächlich nur die Methoden von A. W. von Hofmann[3]), H. Schiff[4]), Mason[5]) und Ladenburg[6]) in Betracht kamen. Bisher sind nur aromatische Amine mit Bromäthylphtalimid umgesetzt worden; ich habe auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel das Verhalten aliphatischer Amine und des Ammoniaks gegen jene Bromverbindung studirt und dabei gefunden, dass diese Reactionen nicht ganz so einfach verlaufen, wie mit aromatischen Aminen.

I. Bromäthylphtalimid und Diäthylamin.

A) 23 g des Ersteren wurden mit 13 g der Base auf 100° im Rohr erhitzt, das verflüssigte Gemisch tüchtig durchgeschüttelt und 3 Stunden lang auf 100° erhalten. Der Rohrinhalt bildete einen dunkelorangefarbenen, mit Krystallblättern von Diäthylaminbromhydrat durchsetzten Syrup, aus dem das zu erwartende Diäthylamidoäthylphtalimid $C_8H_4O_2:NC_2H_4N(C_2H_5)_2$, angesichts seiner Leichtlöslichkeit nicht zu isoliren war. Ich kochte deshalb zur Abspaltung der Phtalsäure das Product mit der 5fachen Menge 20procentiger Salzsäure 2 Stunden am Rückflusskühler, filtrirte nach dem Erkalten von der Phtalsäure (13 g) ab und versetzte das eingedampfte Filtrat mit festem Kali im Scheidetrichter. Es hob sich dabei ein braunes Oel an die Oberfläche, welches bei der fractionirten Destillation 5—6 g reines *as*-Aethylendiäthyldiamin $NH_2.C_2H_4.N(C_2H_5)_2$ ergab.

Analyse: Ber. für $C_6H_{16}N_2$.

Procente: C 62.1, H 13.8, N 24.1.

Gef. » » 61.8, » 13.8, » 24.5.

Die Base ist eine leichtbewegliche, wasserhelle, stark alkalische Flüssigkeit, die lebhaft Wasser und Kohlensäure anzieht und an feuchter Luft raucht. Sie siedet bei 145°; ihr specifisches Gewicht bei 18.5° beträgt 0.827, bezogen auf Wasser von 18.5°. Sie ist zweisäurig, in-

[1]) Auszug aus des Verfassers Inauguraldissertation, Berlin 1896.

[2]) Diese Berichte **21**, 566; **22**, 1138; **23**, 2223; ferner **21**, 2689; **22**, 224; **24**, 2191 und **25**, 3056.

[3]) Jahresber. 1859, 386; Comptes rendus **48**, 1035.

[4]) Jahresber. 1864, 412. [5]) Diese Berichte **20**, 267.

[6]) Diese Berichte **16**, 1150; **18**, 2957.

dem 1.16 g (Molekulargewicht = 116) 20 ccm Normalsalzsäure zur Neutralisation brauchen. Das Chlorhydrat ist leicht wasserlöslich. Das Platinsalz $C_6H_{16}N_2 . H_2PtCl_6$ fällt aus der wässrigen Lösung nach Zusatz des anderthalbfachen Volumens Alkohol in länglichen Säulen aus, die sich bei 230° unter Chlorwasserstoffentwicklung zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_{18}N_2PtCl_6$.
Procente: Pt 37.0.
Gef. » » 37.0.

Das Goldsalz $C_6H_{16}N_2 . 2AuCl_3$ bildet flache, citronengelbe Nadeln, die sich bei 161—3° zersetzen. Die Goldbestimmung deutet auf jene auffällige Zusammensetzung hin.

Analyse: Ber. für $C_6H_{16}N_2Au_2Cl_6$.
Procente: Au 54.4.
Gef. » » 54.6, 54.1.

Das Pikrat $C_6H_{16}N_2 . 2C_6H_3N_3O_7$ fällt in gelben Nadeln aus, die sich bei 211° unter Aufschäumen zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{22}N_8O_{14}$.
Procente: C 37.6, H 3.8, N 19.5.
Gef. » » 37.6, » 4.1, » 19.5.

Auch wenn man Chlorhydrat und Natriumpikrat in äquimolekularem Verhältniss zusammenbringt, entsteht nicht das Mono-, sondern dasselbe Di-Pikrat.

Analyse: Ber. für basisches Pikrat. Ber. für neutrales Pikrat.
Procente: C 41.7, H 5.5. C 37.6, H 3.8.
Gef. » » C 37.5, H 4.0

Mit Schwefelkohlenstoff reagirt Aethylendiäthyldiamin sehr heftig. Man verdünnt deshalb 1 ccm der Base mit 20 ccm Aether und fügt tropfenweise 1 ccm Schwefelkohlenstoff hinzu. Der weisse Niederschlag wird mit etwas Aether gewaschen und aus wenig Wasser umkrystallisirt. Man erhält dabei quadratische Säulen von der Formel $C_6H_{16}N_2 . CS_2$, die sich bei 145—150° unter Schwefelwasserstoffentwicklung bräunen und bei 159° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_7H_{16}N_2S_2$.
Procente: S 33.3.
Gef. » » 33.4.

Der Körper ist also analog dem aus Aethylendiamin erhältlichen zusammengesetzt; vgl. A. W. Hofmann, diese Berichte 5, 241.

Aequimolekulare Mengen Aethylendiäthyldiamin und Phenylsenföl vereinigen sich unter starker Selbsterwärmung zu einer krystallinischen Masse, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Blättchen von Diäthylamidoäthylphenylthioharnstoff $C_6H_5 . NH . CS . NH . C_2H_4 . N(C_2H_5)_2$ liefert, die bei 86° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{21}N_3S$.
Procente: C 62.1, H 8.4, J 16.7.
Gef. » » 62.1, » 8.4, » 17.2.

Die Reactionsproducte der Base mit Allylsenföl und Benzoylchlorid waren in festem Zustande nicht zu erhalten.

B) Dass das Diäthylamin aber auch wesentlich anders mit Bromäthylphtalimid reagiren kann, als im Vorangehenden geschildert worden ist, zeigte sich, als beide Körper unter Zusatz von Alkohol zusammengebracht wurden. Als nämlich entweder 10 g Bromverbindung mit 8 ccm Diäthylamin und 11 ccm Alkohol längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, oder als dieselben Körper im Verhältniss 87 g : 50 g : 200 ccm zwei Tage lang bei 50° digerirt worden waren, verblieb nach dem Verdampfen des Alkohols und nach dem Erhitzen des Rückstandes auf 150° ein Product, welches beim Erkalten allmählich krystallinisch erstarrte und nach dem Auswaschen und Umkrystallisiren aus Wasser Oxäthylphtalimid, $C_8H_4O_2:N.C_2H_4.OH$ [1]) vom Schmp. 126° ergab.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9NO_3$.

Procente: C 62.8, H 4.7, N 7.3.

Gef. » » 62.5, » 4.9, » 7.3.

Offenbar ist intermediär die Bildung von β-oxäthylphtalaminsaurem Diäthylamin, $HOC_2H_4NHCOC_6H_4COOH,NH(C_2H_5)_2$ anzunehmen, welches sich bei höherer Temperatur in Wasser, β-Oxäthylphtalimid und Diäthylamin spaltet.

II. Bromäthylphtalimid und Aethylamin.

A) Die genannten Körper können sich unter gewissen Bedingungen an einander anlagern unter Bildung von symmetrischem

β-Bromdiäthylphtalamid,

$C_2H_5.NH.CO.C_6H_4.CO.NH.CH_2CH_2Br$.

14 g Bromäthylphtalimid wurden in ca. 70 ccm heissem Alkohol gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt, wobei sie zu einem Brei gestand, und nun mit 16 ccm 33 procentiger Aethylaminlösung versetzt. Nach öfterem Umrühren trat allmählich vollständige Lösung (L) ein, und alsbald schieden sich 5 g eines schneeweissen Körpers aus, der aus wenig Alkohol oder Benzol umkrystallisirt, bei 127° schmolz.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}N_2O_2Br$.

Procente: C 48.2, H 5.0, N 9.4.

Gef. » » 48.3, » 5.2, » 9.5.

B) Bei höherer Temperatur spaltet ein zweites Molekül Aethylamin aus dem vorbeschriebenen Körper Bromwasserstoffsäure ab unter Bildung von symmetrischem Vinyläthylphtalamid, $C_2H_5.NHCOC_6H_4CONH.C_2H_3$.

Dampft man nämlich die alkoholische Lösung (L) zur Syrupconsistenz ein und versetzt mit Wasser, so erhält man die genannte

[1]) Diese Berichte 21, 572.

Vinylverbindung, welche, in Alkohol leicht löslich, aus wenig Benzol oder viel Ligroïn umkrystallisirt, bei 104° bezw. 106—107° schmilzt. (Ausbeute: 20 pCt. des Bromäthylphtalimids.) Geringe Mengen derselben Substanz scheiden sich beim Eindampfen der wässrigen Mutterlauge als Oel ab.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O_2$.
Procente: C 66.1, H 6.4, N 12.8.
Gef. » » 66.3, » 6.6, » 12.9.

Dass nicht etwa das isomere Aethylamidoäthylphtalimid, $C_6H_4O_2 : NC_2H_4NHC_2H_5$, welches in einfachster Weise aus Bromäthylphtalimid und Aethylamin entstanden sein könnte, vorliegt, beweist folgende Umsetzung. Lässt man die salzsaure Lösung des Körpers eine halbe Stunde stehen oder erwärmt sie auf dem Wasserbade, so gesteht sie zu einem Brei feiner Nadeln von Aethylphtalimid, während das Filtrat hiervon bei der Destillation mit Kali Vinylamin liefert, welches durch das charakteristische Jodwismuthsalz und Ueberführung in Taurin nachgewiesen wurde; die Spaltung durch Salzsäure verläuft also wie folgt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CONHC_2H_5\\CONHC_2H_5\end{matrix} + HCl = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NC_2H_5 + C_2H_3NH_2.HCl.$$

Aus der salzsauren Lösung des Vinyläthylphtalimids wurden folgende Salze hergestellt.

1. Das krystallinische Chloroplatinat, $(C_{12}H_{14}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$ vom Schmp. 195—196°.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{30}N_4O_4PtCl_6$.
Procente: Pt 23.3.
Gef. » » 23.0.

2. Das amorphe Chloraurat, $C_{12}H_{14}N_2O_2.HAuCl_4$, vom Schmp. 125—127°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}N_2O_2AuCl_4$.
Procente: Au 35.3.
Gef. » » 35.1.

3. Das krystallinische Pikrat, $C_{12}H_{14}N_2O_2.C_6H_3N_3O_7$, vom Schmp. 172°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{17}N_5O_9$.
Procente: C 48.2, H 3.8, N 15.7.
Gef. » » 47.9, » 4.0, » 15.8.

C) Nachweis des gleichzeitig entstandenen Oxäthylphtalimids.

Wird eine 50° warme, alkoholische, concentrirte Lösung von Bromäthylphtalimid mit zwei Molekülen Aethylaminlösung versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft, so scheiden sich nach dem Erkalten Krystallmassen ab, im Ganzen ca. 15 pCt. des angewandten Bromäthylphtalimids, denen dieses zunächst durch Schwefelkohlenstoff entzogen wurde. Der Rest zeigte aus Alkohol und Eisessig umkry-

stallisirt den Schmp. 118—119° und war der Analyse zufolge ein Gemenge von β-Oxäthylphtalimid, $C_{10}H_9NO_3$ (Schmp. 126°) und etwas Vinyläthylphtalamid, $C_{12}H_{14}N_2O_2$ (Schmp. 107°).

Analysen: Ber. für $C_{10}H_9NO_3$, Proc. C 62.8, H 4.7, N 7.7.
» » $C_{12}H_{14}N_2O_2$, » » 66.1, » 6.4, » 12.8.
Gef. » » 64.4, 64.4, » 5.1, 5.0, » 7.5, 7.7.

In der That konnte dem Product durch heisses Wasser Oxäthylphtalimid entzogen werden, welches sich beim Erkalten in Krystallen vom Schmp. 125° abschied. Der geringere, nach wiederholtem Auskochen mit Wasser verbliebene Rückstand schmolz nach Umkrystallisation aus Ligroïn bei 107° und erwies sich durch die Analyse als Vinyläthylphtalamid.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O_2$.
Procente: C 66.1, H 6.4, N 12.8.
Gef. » » 66.2, » 6.8, » 13.2, 13.0.

III. Bromäthylphtalimid und Methylamin.

Lässt man eine Lösung von 65 g der Bromverbindung in 500 ccm Alkohol mit 47 g (= 2 Mol.) 33 procentigen Methylamins 2 Wochen lang stehen und verjagt dann den Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten Methylphtalimid (20 g) vom Schmp. 133° aus; aus den Mutterlaugen lassen sich durch wiederholtes Eindampfen immer neue Mengen (schliesslich über 35 g) derselben Substanz gewinnen.

Die Bildung dieses Körpers verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass zunächst

$$C_6H_4<\begin{matrix}CONHC_2H_4Br\\CONHCH_3\end{matrix} \quad \text{resp.} \quad C_6H_4<\begin{matrix}CONHC_2H_3\\CONHCH_3\end{matrix}$$

entsteht, welches dann beim Erhitzen oder Eindampfen der Lösung unter Abspaltung von Bromäthylamin resp. Vinylamin in Methylphtalimid übergeht.

Ausser durch Analyse wurde letzteres durch Ueberführung in Methylamin identificirt; das bei dieser Gelegenheit dargestellte Methylaminpikrat, $CH_5N, C_6H_3N_3O_7$ (ber. C 32.3, H 3.1, N 21.5, gefunden C 32.7, H 3.2, N 21.1) bildet Prismen resp. sechsseitige Tafeln vom Schmp. 215° [1]).

IV. Bromäthylphtalimid und Ammoniak.

Zunächst wurde in alkoholischer Lösung auch hier wieder wie bei der Einwirkung des Aethylamins Bildung von β-Oxäthylphtalimid beobachtet. Als ich aber durch geschmolzenes Bromäthylphtalimid bei 140—150° trocknes Ammoniak 5—8 Stunden lang hindurchleitete, bildete sich:

[1]) Vergl. C. Lea, Sin. Amer. Journ. (3) 38, 306; s. auch Delépine, diese Berichte 29, Ref. 590.

Triphtalyltriamidotriäthylamin, $N[C_2H_4N(CO)_2C_6H_4]_3$.

Das noch warme dickflüssige Reactionsproduct kochte ich mit Alkohol aus, um unverändertes Bromäthylphtalimid zu entfernen. Die alkoholische Lösung (A) wurde abgesogen, das auf dem Filter verbliebene weisse Pulver mit heissem Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Es schmilzt dann bei 187.5°.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{24}N_4O_6$.
Procente: C 67.2, H 4.5, N 10.5.
Gef. » » 67.1, » 4.6, » 10.9.

Die Ausbeute beträgt 43 pCt. der Theorie. Als ich durch eine Cumollösung des Bromäthylphtalimids Ammoniak leitete, war eine merkliche Einwirkung des Ammoniaks nicht zu constatiren.

Die Phtalylbase bildet schöne Salze. Das Bromhydrat entsteht zu etwa 12 pCt. bei der Darstellung seiner Base nebenher und hat mit dieser überraschende Aehnlichkeit. Es ist nur wenig leichter in Alkohol und wenig schwerer in Eisessig löslich als diese.

Zur Gewinnung des Salzes wird das Filtrat (A) völlig eingedampft, der Rückstand durch kochenden Schwefelkohlenstoff vom Bromäthylphtalimid, durch kochendes Wasser von Bromammonium befreit und das Ungelöste aus siedendem Eisessig umkrystallisirt; beim Erkalten dieser Lösung schiesst das Bromhydrat, $C_{30}H_{24}N_4O_6.HBr$, in Krystallen vom Schmp. 235° an.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{25}N_4O_6Br$.
Procente: C 58.4, H 4.1, N 9.1, Br 13.0.
Gef. » » 58.5, » 4.3, » 9.0, » 13.2.

Das entsprechende Chlorhydrat erhält man, wenn die Base mit Salzsäure digerirt wird; dabei ballt sich die Masse ähnlich wie Chlorsilber in Flocken zusammen, die aus Eisessig in langen Nadeln anschiessen. Schmp. 244.5°.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{25}N_4O_6Cl$.
Procente: C 62.9, H 4.4.
Gef. » » 62.8, » 4.4.

Zur Abspaltung der Phtalylgruppen wurden 2 g Phtalylbase mit 5 ccm concentrirter Salzsäure 2 Stunden auf 150° erhitzt. Die stark eingeengte, von der Phtalsäure abfiltrirte Lösung wurde mit der 3—4fachen Menge heissen Alkohols versetzt, worauf beim Erkalten salzsaures Triamidotriäthylamin, $N(C_2H_4NH_2)_3 . 3 HCl$, in irisirenden Krystallen anschoss. Es schmilzt noch nicht bei 300°.

Analyse: Ber. für $C_6H_{21}N_4Cl_3$.
Procente: C 28.2, H 8.2, N 22.0, Cl 41.6.
Gef. » » 28.0, » 8.4, » 21.8, » 41.3.

Das Bromhydrat, $N(C_2H_4NH_2 . HBr)_3$ erhielt ich, als 3 g Triphtalyltriamidotriäthylaminbromhydrat mit 5 ccm Eisessig und 5 ccm Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.48 2 Stunden auf 150° erhitzt

wurden. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form feiner verästelter Stäbchen, und schmilzt noch nicht gegen 300°.

Analyse: Ber. für $C_6H_{21}N_4Br_3$.

Procente: Br 61.6.

Gef. » » 61.3.

Das Platinsalz, $[N(C_2H_4NH_2.HCl)_3]_2.3PtCl_4$, krystallisirt in sechsseitigen Tafeln, die bei 250° anfangen, sich zu schwärzen und bei 280° sich unter Aufschäumen zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{42}N_8Cl_{18}Pt_3$.

Procente: Pt 38.4.

Gef. » » 38.2.

Das Goldsalz, $[N(C_2H_4NH_2)_3]3HAuCl_4$, bildet dunkelgelbe Blättchen ohne regelmässige Form, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_{21}N_4Au_3Cl_{13}$.

Procente: Au 50.7.

Gef. » » 50.9.

Das Pikrat, $N(C_2H_4NH_2.HOC_6H_2[NO_2]_3)_3 + 2H_2O$, erhielt ich in langen, glänzenden Nadeln, die bei 225° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{31}N_{13}O_{23}$.

Procente: C 33.1, H 3.6, N 21.0, H_2O 4.1.

Gef. » » 33.3, » 3.9, » 20.7, » 4.3.

Das krystallwasserfreie Pikrat erscheint unter dem Mikroskop in Gestalt dunkelgelber Zäpfchen und zersetzt sich bei 227—228°.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{27}N_{13}O_{21}$.

Procente: C 34.6, H 3.2, N 21.9.

Gef. » » 34.6, » 3.6, » 21.9.

Zur Gewinnung der freien Base $N(C_2H_4NH_2)_3$ zersetzte ich 10 g Triamidoäthylaminchlorhydrat mit festem Kali. Die dicke, ölige braune Schicht, welche sich beim Umschütteln an die Oberfläche hebt, trennt sich nur schwer von der kalischen Lauge. Nach dem Trocknen lieferte sie ca. 2 g wasserhelles, dickflüssiges reines Product. Es gerinnt an der Luft, indem es Kohlensäure anzieht, löst sich in Alkohol und Chloroform, aber nicht in Aether. Die Base siedet unter 744 mm Druck bei 263°. Ihr specifisches Gewicht beträgt bei 19°, bezogen auf Wasser von 19°, 0.977.

Analyse: Ber. für $C_6H_{18}N_4$.

Procente: C 49.2, H 12.3, N 38.4.

Gef. » » 48.9, » 12.4, » 38.5.

Tribenzoyltriamidotriäthylamin, $N(C_2H_4NH.COC_6H_5)$ gewann ich aus dem Chlorhydrat nach der üblichen Methode; aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es sechsseitige Tafeln, die bei 148—149° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{30}N_4O_3$.

Procente: C 70.7, H 6.6.

Gef. » » 70.8, » 6.7.

Aus Triamidotriäthylamin und Schwefelkohlenstoff sowie Phenylsenföl oder Allylsenföl waren krystallisirte Producte nicht zu erzielen. Durch Umsetzung des Chlorhydrats mit Natriumnitritlösung entstand unter Stickstoffentwicklung eine sehr wasserlösliche, syrupförmige, in Alkohol lösliche Base, vermuthlich das Trioxyäthylamin, $(HOC_2H_4)_3N$, welches indess mangels charakterisirter Salze nicht identificirt wurde.

---

478. Georg Giebe: Ueber α-Methylphtalid und o-Aethylbenzoësäure.

[Aus dem I. Berliner Chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. October.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel habe ich die beiden in der Ueberschrift genannten Körper, welche noch wenig bearbeitet sind, einer genaueren Untersuchung unterworfen, deren Ergebnisse ich im Folgenden kurz mittheile.

I. Darstellung des α-Methylphtalids, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\\CO\end{smallmatrix}>O$ [1]).

Man löst 80 g rohe Phtalylessigsäure[2]) in der äquivalenten Menge Natronlauge, filtrirt die Lösung von den harzigen Verunreinigungen ab, säuert mit Salzsäure an und kocht, worauf unter Abspaltung von Kohlensäure Acetophenon-o-carbonsäure entsteht. Die Flüssigkeit wird jetzt alkalisch gemacht, auf 1 Liter verdünnt, mit etwa ½ k 8 procentigem Natriumamalgam allmählich versetzt und zwei Tage damit stehen gelassen. Dann übersättigt man mit Salzsäure und zieht das Methylphtalid mit Aether aus. Es siedet bei 275° unter 761 mm Druck.

II. Umwandlung des Methylphtalids in Aethylbenzoësäure.

Um zur o-Aethylbenzoësäure zu gelangen, erhitzten Gabriel u. Michael[3]) Jodwasserstoffsäure und Acetophenoncarbonsäure mit rothem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 150°. Da ein Rohr jedoch nur eine Beschickung mit wenigen Grammen verträgt, so wurde versucht, zur Darstellung grösserer Mengen die Reduction in offenen Gefässen durch entsprechend längeres Erhitzen der schon partiell reducirten Acetophenoncarbonsäure, d. h. des Methylphtalids, zu bewirken. Es ergab sich, dass nach etwa 18 stündigem Sieden mit Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und rothem Phosphor in der That o-Aethylbenzoësäure entstanden war, dass aber die Hauptmasse des Methylphtalids sich der Reduction entzogen hatte.

---

[1]) Diese Berichte 10, 2205; 14, 920; 20, 2500.

[2]) Diese Berichte 26, 952. [3]) Diese Berichte 10, 2206.

Durch mehrfach abgeänderte Versuche fand ich, dass man völlige Reduction erzielt, wenn man 10 Gew.-Theile Methylphtalid, 2.5 Gew.-Theile gelben Phosphor und 35 Volum-Theile Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) 60—65 Stunden im Oelbade kocht; das Oelbad wird mittels Thermoregulators auf einer Temperatur von etwa 137° erhalten. Von Zeit zu Zeit, etwa alle 6 Stunden, werden kleine Thonstückchen durch den Kühler in den Kolben geworfen, um das Stossen zu verhindern.

Beim Beginn des Kochens löst sich das Methylphtalid zunächst vollständig in der Jodwasserstoffsäure auf; nach etwa 40—45 Stunden, wenn der grösste Theil desselben in *o*-Aethylbenzoësäure verwandelt ist, schwimmt diese als eine ölige Schicht auf der Flüssigkeit. Nach vollendeter Reduction bindet man etwa vorhandenes freies Jod durch etwas schweflige Säure, verdünnt stark mit Wasser und saugt die gelbliche Krystallmasse ab. Zur Reinigung löst man sie in Ammoniak und fällt sie nach dem Filtriren mit Salzsäure wieder aus.

Die so gewonnene weisse Aethylbenzoësäure bildet lange Nadeln, schmilzt bei 68° und siedet bei 259° unter einem Drucke von 760 mm. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig, in Alkohol und Aether leicht, in Ligroïn schwerer, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, kann aber aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Bei meinen Versuchen wurden bis zu 40 g Methylphtalid mit einem Male verarbeitet.

III. Derivate der *o*-Aethylbenzoësäure.

Salze. Kupfersalz, $(C_9H_9O_2)_2Cu$. Eine neutrale Lösung von *o*-Aethylbenzoësäure in Ammoniak liefert mit Kupfersulfatlösung einen feinpulvrigen, hellblaugrünen, in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 100° ergab:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}O_4Cu$.
Procente: Cu 17.57.
Gef. » » 17.67.

Calciumsalz, $[C_2H_5C_6H_4CO_2]_2Ca + 3H_2O$. Das mittels Calciumcarbonat bereitete Salz scheidet sich aus der stark eingedampften Flüssigkeit in kleinen weissen mikroskopischen Nadeln aus.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}O_4Ca + 3aq$.
Procente: H_2O 13.78, Ca 10.20.
Gef. » » 13.75, » 10.38.

Das Baryumsalz bildet eine syrupartige Masse.

Von sonstigen Salzen der Säure ist das Magnesiumsalz leicht löslich in Wasser; das schwer lösliche Eisensalz erhält man als gelbbraunen, das Bleisalz als weissen, flockigen Niederschlag.

Der Aethylester der *o*-Aethylbenzoësäure wurde nach der üblichen Methode mittels Salzsäure dargestellt und siedet constant bei

231°, unter einem Druck von 763 mm. Die Analysen ergaben jedoch trotz mehrfacher Fractionirung der Substanz stets zu wenig Kohlenstoff.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}O_2$.

Procente: C 74.16, H 7.86.

Gef. » » 73.16, 73.21, » 8.04, 8.03.

Ein ähnliches Deficit beobachteten Gabriel u. Michael[1]), bei den Analysen des Methylphtalids, welche ebenfalls trotz sorgfältiger Reinigung der Verbindung etwa 1 pCt. Kohlenstoff zu wenig ergaben.

o-Aethylbenzoylchlorid. 1 Mol. fein gepulverter Säure wird mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid in einem Fractionirkolben erwärmt und dann destillirt. Es geht das Chlorid bei 219° und 744.5 mm als farblose, stechend riechende Flüssigkeit über. (Ausbeute 75—80 pCt. der Säure.)

Analyse: Ber. für C_9H_9OCl.

Procente: Cl 21.06.

Gef. » » 21.13.

o-Aethylbenzamid. Schüttelt man Aethylbenzoylchlorid mit überschüssigem, möglichst concentrirtem, wässrigem Ammoniak, so scheidet sich bald als weisse, krystallinische Masse Aethylbenzamid aus, welches aus heissem Wasser in langen, weissen Nadeln anschiesst. Sie schmelzen bei 151—153° und sind leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in kaltem Wasser. Ausbeute: etwa 80 pCt. des angewandten Chlorids.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}ON$.

Procente: C 72.48, H 7.38, N 9.40.

Gef. » » 72.32, » 7.88, » 9.45.

Aethylbenzureid, $C_9H_9O.NH.CO.NH_2$. $1^1/_2$ Mol. Harnstoff werden mit etwa 1 Mol. *o*-Aethylbenzoylchlorid im Oelbade auf 130—140° erhitzt. Nach dem Schmelzen des Harnstoffs tritt sofort eine lebhafte Reaction ein, worauf das Gemisch zu einer festen weissen Masse erstarrt. Sie wird gepulvert, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und schiesst aus viel verdünntem Alkohol in weissen halogenfreien Flocken vom Schmp. 197—198° an.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_2N_2$.

Procente: C 62.50, H 6.25, N 14.58.

Gef. » » 62.05, » 6.59, » 15.00.

o-Aethylbenzonitril liess sich nach zwei Verfahren bereiten.

1. Feingepulvertes *o*-Aethylbenzamid wurde aus einem Fractionirkolben mit überschüssigem Phosphorpentoxyd destillirt; das Destillat ergab reines Nitril als Oel vom Sdp. 212° in einer Ausbeute von 33 pCt. des angewandten Amids.

2. 2 Mol. Säure wurden mit 1 Mol. Rhodanblei gemengt, in einem Fractionirkolben so lange auf 200° erhitzt (etwa 10 Stunden), bis kein

[1]) Diese Berichte 10, 2205.

Schwefelwasserstoff mehr entwich und dann destillirt. Aus dem Destillat liess sich das Nitril (Sdp. 212°) der angewandten Säure isoliren.

Analyse: Ber. für C_9H_9N.

Procente: C 82.44, H 6.87, N 10.69.

Gef. » » 82.14, » 7.44, » 10.60.

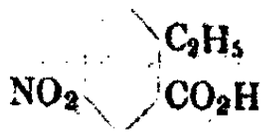
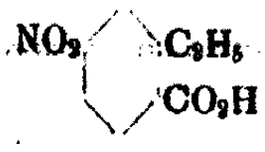
o-Aethylthiobenzamid bildet sich, wenn man das Nitril mit concentrirtem, alkoholischem Schwefelammon etwa 3 Stunden im Rohr auf 110° erhitzt und die Lösung dann verdunstet. Lange farblose Nadeln aus Petroläther, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform; Schmp. 78—79°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}SN$.

Procente: C 65.46, H 6.67, N 8.48, S 19.39.

Gef. » » 65.44, » 6.93, » 8.70, » 19.63.

Nitro-*o*-äthylbenzoësäuren.

I. *m*-  Schmp. 164°. II. *p*-  Schmp. 126°.

Man übergoss 1 g Aethylbenzoësäure mit 4 ccm concentrirter Salpetersäure und fügte nach und nach unter Kühlung 4 ccm concentrirter Schwefelsäure hinzu. Dabei ging die Aethylbenzoësäure zunächst in Lösung, gleich darauf aber schied sich der grösste Theil der Nitroverbindungen ab; völlig wurden sie durch Eingiessen in Wasser ausgeschieden.

Durch systematisch wiederholte fractionirte Krystallisation aus siedendem Wasser oder Chloroform sowie Benzol gelang es, die beiden Säuren (I und II) von den Schmelzpunkten 126 und 164° zu isoliren.

Analyse: Ber. für $C_9H_9O_4N$.

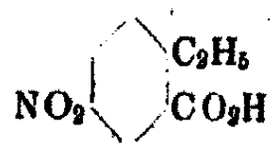
Procente: C 55.38, H 4.62, N 7.18

Gef. » » 55.27, 55.37, » 4.82, 4.88, » 7.19, 7.17.

Beide sind in Aethyl- und Methylalkohol, in Aether, Eisessig, Aceton, Essigester leicht, in Petroläther nicht löslich. Die verdünnten neutralen Lösungen der Nitrosäuren in Ammoniak wurden mit verschiedenen Metallsalzen versetzt. Dabei zeigte sich, dass die Salze der höher schmelzenden Säure im Allgemeinen, ebenso wie die freie Säure, schwerer löslich sind, und zwar derart, dass man sie durch die Kupfersalze, noch zweckmässiger mittels der Silbersalze, von der Isomeren trennen kann.

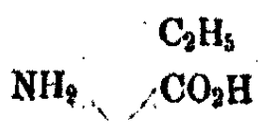
Bei einem Versuche, die Constitution der Säuren festzustellen, zeigte sich zunächst, dass die vicinale Stellung der drei Substituenten C_2H_5, CO_2H, NO_2 für beide ausgeschlossen ist, da beide durch Oxydation mit Salpetersäure im Rohr bei 150° nicht in die vicinale, (Schmp. 219—220°), sondern in die asymmetrische, sogen. β-Nitrophtalsäure (Schmp. 161°) übergeführt wurden.

Somit kommen für die beiden Nitrosäuren die Formeln in Betracht:

I. 

II. 

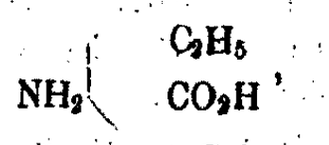
Für die bei 164° schmelzende ist nun die Formel I zu wählen, da sie sich in eine Amidoäthylbenzoësäure verwandeln lässt, deren Constitution nach einem weiter unten mitgetheilten Versuche durch die Formel:



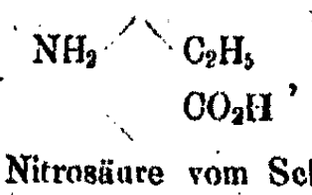
ausgedrückt wird. Für die bei 126° schmelzende bleibt demnach nur die Formel II übrig.

Nach dem V. Meyer'schen Gesetz über Esterbildung aromatischer disubstituirter Säuren war hiernach zu erwarten, dass sich beide Nitrosäuren durch Salzsäure etc. würden verestern lassen. Diese Annahme bestätigte sich. Die betr. Ester sind ölige Flüssigkeiten, die bei ca. 290° unter partieller Zersetzung destilliren.

Amido-o-äthylbenzoësäuren.

I. *(as)m*- 

Schmp. 179—180°, aus der Nitrosäure vom Schmp. 164°, bildet kein schwer lösliches Sulfat.

II. *p*- 

Schmp. 179—180°, aus der Nitrosäure vom Schmp. 126°, giebt ein schwer lösliches Sulfat.

Zur Reduction werden die Nitrosäuren in ein erwärmtes Gemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnt und — um eine Bräunung zu vermeiden — im Vacuum bei 50° bis zur Krystallhaut eingedampft, worauf das Chlorhydrat der Amidosäure beim Erkalten auskrystallisirt. Sie wird aus der concentrirten Lösung ihres Salzes durch Natriumacetat abgeschieden.

1) (as.) *m*-Amido-*o*-äthylbenzoësäure.

Die aus der Nitrosäure vom Schmp. 164° gewonnene Amidosäure krystallisirt aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle in farblosen Nadeln, die sich an der Luft leicht bräunen und bei 179—180° schmelzen. In Chloroform, Ligroïn und Benzol ist sie schwer löslich, leichter in Aethyl- und Methyl-Alkohol, am leichtesten in Aether.

Mit Basen bildet sie ebenso wie mit Säuren Salze. Von diesen ist das salzsaure Salz in starker Salzsäure schwer löslich, leicht dagegen in Wasser. Mit Magnesiumsulfat oder verdünnter Schwefelsäure fällt aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrates bei mässiger Concentration kein Sulfat aus (s. unten).

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}O_2N$.

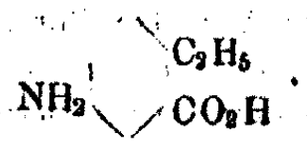
Procente: C 65.46, H 6.67, N 8.48.

Gef. » » 65.42, 65.10, » 7.00, 6.95, » 8.61, 8.46.

Um die Constitution der Säure zu ermitteln, erschien es am zweckmässigsten, sie durch Abspaltung von Kohlensäure in Amidoäthylbenzol überzuführen, dessen drei Formen sämmtlich bekannt sind. Da jedoch weder beim Schmelzen der Säure für sich, noch beim Erwärmen derselben mit concentrirter Salzsäure auf 180°, noch beim Erhitzen des trockenen salzsauren Salzes Kohlensäure entwich, blieb nur noch übrig, die Abspaltung mittels der alkalischen Erden zu versuchen.

Es wurde dazu eine gewogene Menge der Säure mit überschüssigem krystallisirtem, wasserhaltigem Baryt in feingepulvertem Zustande gemengt, zunächst der grösste Theil des Wassers über freiem Feuer in einer Schale vertrieben, und dann die erhaltene bröckliche Masse gepulvert in ein Retörtchen gebracht. Beim Destilliren ging mit geringen Mengen Wassers eine ölige Base über. Sie erwies sich als *p*-Amidoäthylbenzol; denn sie lieferte ein Acetylproduct vom Schmp. 93—95°. Dieser stimmte mit dem eines aus reinem *p*-Amidoäthylbenzol gewonnenen Präparates überein, während das *o*-Acetylamidoäthylbenzol bei 110—112°, das *m*-Acetylamidoäthylbenzol bei 25° schmilzt.

Demnach besitzt die in Rede stehende Amidosäure die Constitution



Dieselbe Säure (s. die obige zweite Analyse) erhält man auch, wenn das später zu beschreibende Methylnitrophtalid (1 g) mit 0.4 g rothem Phosphor und 4.2 cmm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) 2½ Stunde auf 170—180° erhitzt wird. Nach dem Erkalten war die Röhre mit einer grünlich-weissen, in Wasser ausserordentlich leicht löslichen Krystallmasse, dem Jodhydrat der Amidosäure, erfüllt, aus welchem die Säure durch Natriumacetat abgeschieden wurde. Sie ergab ebenfalls Acetyl-*p*-amido-*o*-äthylbenzol vom Schmp. 93—95°. Die Ausbeute betrug 23 pCt. des Methylnitrophtalids.

2) *p*-Amido-*o*-äthylbenzoësäure.

Diese aus der Nitrosäure vom Schmp. 126° gewonnene Amidosäure, krystallisirt ebenfalls aus heissem Wasser, anscheinend in den-

selben Formen wie die isomere. Auch ihr Schmelzpunkt liegt bei derselben Temperatur (179—180°). Dagegen sind ihre Löslichkeitsverhältnisse etwas andere. In Benzol, Chloroform, Ligroïn ist sie zwar ebenfalls schwer löslich; doch wird sie von Aethyl- und Methyl-Alkohol leichter gelöst als die isomere. Auch das salzsaure Salz ist in starker Salzsäure leichter löslich als das der *m*-Amido-*o*-äthylbenzoësäure, das Pikrat etwas schwerer. Am charakteristischsten ist das in Wasser sehr schwer lösliche Sulfat, das beim Vermischen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Magnesiumsulfat oder verdünnter Schwefelsäure als ein feines Pulver auskrystallisirt. Eine Verschiedenheit der Schmelzpunkte der Salze der beiden Isomeren konnte nicht festgestellt werden, da sich die Salze vor dem Schmelzen bräunten und zersetzten.

Die Analysen zeigten, obgleich die Säure wiederholt unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt war, ein Deficit von 0.6—0.7 pCt. Kohlenstoff.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}O_2N$.

Procente:	C 65.46,	H 6.67,	N 8.48.
Gef. »	» 64.91, 64.80,	» 6.92, 6.87,	» 8.63.

Die angegebene Constitution der Säure ($CO_2H : C_2H_5 : NH_2 = 1:2:4$) wird aus derjenigen der Nitrosäure, aus welcher sie dargestellt worden ist, gefolgert. Da die Constitution der letzteren nur indirect bewiesen ist, so wäre es erwünscht gewesen, die *m*-Stellung der Amidogruppe zur Aethylgruppe durch Spaltung der Säure in Kohlensäure und *m*-Amidoäthylbenzol nachzuweisen. Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° blieb die Substanz jedoch unverändert, für sich erhitzt spaltete das salzsaure Salz ebenfalls keine Kohlensäure ab; beim Destilliren mit Baryt wurde zwar ein basisches Oel erhalten, aber nur in so kleinen Mengen, dass es nicht gelang, daraus ein charakterisirtes Derivat darzustellen.

o-Aethylbenzoësäure und Halogene.

Beim Behandeln der geschmolzenen Aethylbenzoësäure mit Brom in der Hitze bildeten sich kleine Harzmengen, im Wesentlichen blieb die Substanz unverändert. Auch bei Anwendung von Chlor statt des Broms erhielt man nach kurzer Einwirkungsdauer keine charakterisirten Producte. Erst als man bei ca. 200° längere Zeit Chlor hindurchleitete, entstand eine krystallinische Verbindung, die sich aus einer Mischung von 1 Vol.-Theil Eisessig und 1 Vol.-Theil Wasser umkrystallisiren liess und sich als das weiter unten beschriebene Tetrachlormethylphtalid vom Schmelzp. 90—91° (ber. für $C_9H_4O_2Cl_4$: 49.65, gef. 49.21 pCt. Cl) erwies.

Di-*p*-nitro-*o*-äthylbenzoylhydrazin,
$(.NH.CO.C_6H_3C_2H_5NO_2)_2$.

Diese Verbindung wurde bei einem Versuche, die Nitroäthylbenzoësäure nach der Curtius'schen Methode[1]) in Amidoäthylbenzol zu verwandeln, an Stelle des erwarteten monosubstituirten Hydrazins erhalten bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Chlorid der *p*-Nitro-*o*-äthylbenzoësäure. Die Hydrazinverbindung scheidet sich aus Amylalkohol als eine weisse lockere Masse ab, die, in Aethylalkohol schwer löslich, bei 245—245.5° unter Gasentwicklung schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}O_6N_2$.
Procente: N 14.51.
Gef. » » 14.40.

IV. Einige Derivate des α-Methylphtalids.

Zu den Oxyverbindungen der *o*-Aethylbenzoësäure gehört das Methylphtalid, sofern es als Anhydrid der α-Oxy-*o*-äthylbenzoësäure, $CO_2H.C_6H_4.CH(OH)CH_3$, anzusehen ist. Ein Silbersalz der letzteren ist bekannt. Die freie Säure kann man nach Gabriel erhalten[2]), wenn man eine eiskalte Lösung von Methylphtalid in Natronlauge mit verdünnter kalter Salzsäure versetzt. Es scheiden sich dann beim Rühren mit dem Glasstab feine Kryställchen aus, die sich absaugen lassen und beim Trocknen an der Luft ein weisses Pulver bilden. Von einer Analyse muss man Abstand nehmen, da die Säure durch Wasserabgabe beständig an Gewicht verliert und allmählich unter Verflüssigung sich vollständig in Methylphtalid zurückverwandelt.

In seinen Eigenschaften zeigt es geringe Aehnlichkeit mit seinem niederen Homologen, dem Phtalid. Der Eintritt der Methylgruppe verändert den Charakter dieser so reactionsfähigen Verbindung erheblich.

Während das Phtalid durch Cyankalium leicht in Benzylcyanid-*o*-carbonsäure übergeführt wird, findet zwischen Methylphtalid und Cyankalium selbst bei 200° keine derartige Reaction statt. Durch Brom kann Phtalid quantitativ in Bromphtalid umgewandelt werden; auf das Methylphtalid wirkte Brom zwar bei höherer Temperatur auch ein, aber das gewonnene Product war zum grössten Theil verharzt, und nur schwierig konnten aus demselben durch Anrühren mit Amylalkohol kleine Mengen einer krystallinischen Verbindung abgeschieden werden, die aus Amylalkohol umkrystallisirt bei 114° schmolz, aber wegen der sehr kleinen Ausbeute sich nicht weiter untersuchen liess. Ebenso wenig konnte Methylphtalid zu einer Reaction mit Ammoniak gebracht werden. Als es auf 250° 1½ Stunden Stunden lang im Ammoniakstrome erhitzt und dann mit verdünnter

[1]) Diese Berichte 27, 778. [2]) Privatmittheilung.

Salzsäure durchgeschüttelt wurde, nahm die Salzsäure nicht die geringsten Spuren einer Base auf. Aus dem Phtalid entsteht unter diesen Umständen Phtalimidin. Ebenso erfolglos verlief ein Versuch, Methylphtalid durch 3stündiges Erhitzen auf 240—260° mit Anilin umzusetzen, während man aus Phtalid unter gleichen Bedingungen Phtalidanil erhält.

Auf directem Wege konnte also der Brückensauerstoff im fünfgliedrigen Seitenringe des Methylphtalids nicht durch die Imidgruppe ersetzt werden.

Ich versuchte nunmehr zu der betreffenden Verbindung, dem α-Methylphtalimidin, auf einem anderen Wege zu gelangen, nämlich in der Weise, dass ich an Phtalimidylessigsäure[1]), $C_6H_4 \begin{cases} C:CH.CO_2H \\ >NH, \\ CO \end{cases}$ zunächst H_2 anlagerte und dann Kohlensäure abspaltete.

Das Ziel wurde jedoch nicht erreicht, da sich bereits bei der Reduction der Phtalimidylessigsäure in saurer Lösung o-Acetophenoncarbonsäure, in alkalischer eine schwarzblaue, in Alkohol und Aether lösliche Masse bildete, wie auch schon Roser[2]) gefunden hat.

Tetrachlormethylphtalid.

Nur in einem Falle gelang es, das Methylphtalid im 5-Ringe zu substituiren, nämlich als man durch das auf 200° erhitzte Methylphtalid längere Zeit einen Chlorstrom hindurchstreichen liess, bis eine entnommene Probe beim Abkühlen erstarrte. Das dann erhaltene Product war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig, Aceton, sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich und konnte aus 50procentiger Essigsäure umkrystallisirt werden. Es schmolz bei 90—91°. Die Analyse zeigte, dass Tetrachlormethylphtalid vorlag:

Ber. für $C_9H_4O_2Cl_4$.

	Procente:	C 37.76,	H 1.40,	Cl 49.65.
Gef.	»	» 37.54,	» 1.58,	» 49.78.

Der Körper löste sich nur bei andauerndem Kochen in Alkalien auf, wobei er in Chloroform und Phtalsäure gespalten wurde.

Hiernach enthält er keines der vier Chloratome im Benzolring, sondern besitzt folgende Constitutionsformel:

$$C_6H_4 \begin{cases} CCl.CCl_3 \\ >O. \\ CO \end{cases}$$

Dass er auch durch Einwirkung von Chlor auf o-Aethylbenzoësäure entsteht, ist bereits S. 2539 erwähnt.

[1]) Diese Berichte 10, 1551. [2]) Diese Berichte 17, 2619.

Die Substanz ist jedenfalls identisch mit der von Zincke und Cooksey [1]) aus Phtalylchloressigsäure erhaltenen Verbindung vom Schmp. 93—94°.

Methyl-*m*-nitrophtalid, $NO_2 \langle C_6H_3 \rangle CO > O$, $CH-CH_3$

Leichter als in den fünfgliedrigen Ring können in den Benzolkern des Methylphtalids Substituenten eingeführt werden, z. B. die Nitrogruppe. Man lässt eine Lösung von 2 g Methylphtalid in 8 ccm entrötheter rauchender Salpetersäure, zu der allmählich unter Kühlung 8 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzugegeben werden, so lange stehen, bis eine entnommene Probe auf Zusatz von Wasser ein schnell und völlig erstarrendes Oel liefert. Dann giesst man die Lösung in Wasser und krystallisirt die Fällung aus Alkohol um.

Das Methylnitrophtalid bildet kleine gelbliche Nadeln, die nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 104° unter vorherigem Zusammensintern schmelzen und in Alkohol, Aether sowie Chloroform leicht, in Benzol schwer löslich sind. Die Ausbeute beträgt bis zu 95 pCt. des angewandten Methylphtalids.

Die Constitution der Verbindung ergiebt sich aus der Beobachtung, dass sie mit Phosphor und Jodwasserstoff zu der oben erwähnten (*as*)-*m*-Amido-*o*-äthylbenzoësäure reducirt wird.

Analyse: Ber. für $C_9H_7O_4N$.

Procente: C 55.69, H 3.63, N 7.25.

Gef. » » 56.04, » 3.99, » 7.34.

Methylamidophtalid, $NH_2 \langle C_6H_3 \rangle CO > O$, $CH-CH_3$

Während bei der Reduction mit Phosphor und Jodwasserstoff der 5-Ring im Methylnitrophtalid sich öffnete, blieb er erhalten, als man mit Zinn und Salzsäure, wie folgt, reducirte. Es wurde Zinn mit Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt und in die stark Wasserstoff entwickelnde Flüssigkeit allmählich Methylnitrophtalid eingetragen. Nach erfolgter Auflösung entzinnte man die Flüssigkeit und dampfte sie auf dem Wasserbade ein; es krystallisirte das ziemlich schwer lösliche salzsaure Salz des Amidomethylphtalids aus, das aus der Lösung des Salzes durch Ammoniak oder festes Natriumacetat ausfiel. Ausbeute ist gering.

Das Methylamidophtalid besteht aus langen, weissen Nadeln, die bei 126—127° schmelzen, in Alkohol, Aether, Chloroform, sowie in Säuren und Alkalien löslich sind.

[1]) Diese Berichte 23, Ref. 109.

Analyse: Ber. für $C_9H_9O_3N$: Procente: C 66.26, H 5.52, N 8.59.
Gef. » » 66.09, » 5.77, » 8.33.

Von den Salzen der Base ist am charakteristischsten das schwerlösliche Chlorhydrat. Neigung zur Bildung von Doppelsalzen zeigt das Methylamidophtalid nur in geringem Grade. Das Goldsalz fällt ölig aus, ein Chloroplatinat ist schwer zu gewinnen.

479. C. A. Harper: Ueber einige Abkömmlinge des Isocumarins, Isocarbostyrils und Isochinolins.

[Aus dem I. Berliner chem. Universitäts-Laboratorium]

(Eingegangen am 27. October.)

Wie Hr. Prof. S. Gabriel in diesen Berichten 27, 828 bereits angekündigt hat, habe ich unter Benutzung seiner Methode einige Versuche angestellt, durch Einwirkung der Chloride von *m*-Nitrobenzoësäure und *p*-Toluylsäure auf *o*-Cyanbenzylcyanid zu Derivaten des Isocumarins zu gelangen. Ich theile in Folgendem die Ergebnisse meiner Versuche kurz mit.

I. m-Nitrobenzoylchlorid und o-Cyanbenzylcyanid.

1. 3-*m*-Nitrophenyl-4-cyanisocumarin,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(CN) : C . C_6H_4NO_2 \\ CO \text{———} O \end{matrix}$$

15 g *o*-Cyanbenzylcyanid, welches nach dem von Gabriel und Otto[1]) angegebenen Verfahren aus *o*-Cyanbenzylchlorid und Cyankalium bereitet worden war, werden mit 26 g *m*-Nitrobenzoylchlorid auf dem Wasserbade zusammen geschmolzen. Zu dieser Mischung fügt man 300 ccm 10-procentige Natronlauge allmählich unter tüchtigem Schütteln hinzu, wobei man die eintretende Erwärmung durch Kühlen mässigt. Nach kurzer Zeit fällt ein dicker, gelber Niederschlag aus, welcher sich beim Erhitzen in der alkalischen Flüssigkeit wieder auflöst. Zu der heissen Lösung setzt man einen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure und lässt 5 Minuten kochen. Ein schwarzbrauner Niederschlag fällt aus, den man nach dem Erkalten filtrirt und erst mit verdünntem Ammoniak und dann mit Wasser auswäscht.

Bei 100° getrocknet und zweimal aus Eisessig umkrystallisirt, stellt das Product ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 210—211° dar. Unter dem Mikroskop zeigt es rhombische Formen. Es ist nur wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und

[1]) Diese Berichte 20, 2224.

Ligroïn, löslich in Chloroform, heissem Benzol und Toluol. Die Ausbeute beträgt selbst unter günstigen Umständen nur 19 pCt. der Theorie. Die Reaction verläuft wie folgt:

Zunächst entsteht, wie man nach den von Gabriel und Posner[1]) studirten analogen Versuchen mit Benzoylchlorid annehmen darf, das Natriumsalz des *m*-Nitro-*o*-*a*-Dicyan-*β*-Oxystilbens,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2CN\\CN\end{matrix} + C_6H_4NO_2COCl + NaOH$$
$$= C_6H_4<\begin{matrix}C(CN):C.C_6H_4NO_2\\CN \qquad \dot{O}Na\end{matrix} + H_2O + HCl.$$

Ich habe vielfach versucht, dieses Salz oder auch das Kaliumsalz in krystallisirtem Zustande zu erhalten, was jedoch in dieser Reihe nicht gelang. Die Salze waren so löslich in Alkalilauge, dass nur sehr geringe Mengen und selbst diese nicht in reinem Zustande auskrystallisirten; zur weiteren Reinigung reichten sie nicht aus. Ihre Lösung giebt mit Chlorammonium eine grüne, schleimige Masse.

Die Wirkung der kochenden Salzsäure, welche zum Nitrophenylcyanisocumarin, $C_{16}H_8O_4N_2$, geführt hat, wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(CN):C.C_6H_4NO_2\\CN \qquad \dot{O}Na\end{matrix} + H_2O + 2\,HCl$$
$$= C_6H_4<\begin{matrix}C(CN):C.C_6H_4NO_2\\CO\text{——}\dot{O}\end{matrix} + NaCl + NH_4Cl.$$

Analyse: Ber. für $C_{16}H_8O_4N_2$.

Procente:	C 65.8,	H 2.7,	N 9.6.
Gef. »	» 65.4,	» 3.3,	10.0.

2. 3-*m*-Nitrophenylisocumarin,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.C_6H_4.NO_2\\CO.O\end{matrix}.$$

1.7 g 3-*m*-Nitrophenyl-4-cyanisocumarin werden mit einem Gemisch von 1 Theil Eisessig und 2 Theilen rauchender Salzsäure zwei Stunden bei 180° im geschlossenen Rohr erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Kohlensäure. Man giesst die Flüssigkeit in Wasser; es scheidet sich ein hellbrauner krystallinischer Körper aus; er ist unlöslich in Alkohol und Aether, sehr leicht löslich in warmem Eisessig. Die Ausbeute beträgt etwa 40 pCt der Theorie.

Nach dem Umkrystallisiren aus wenig Eisessig schmolz er bei 232—233°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_9O_4N$.

Procente:	C 67.2,	H 3.4,	N 5.2.
Gef. »	» 66.3, 67.1,	» 3.7, 3.6,	» 5.4.

[1]) Diese Berichte 27, 833.

3. 3-*m*-Nitrophenyl-4-cyanisocarbostyril,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(CN) : C . C_6H_4NO_2 \\ C \text{———} NH \end{matrix}$$

Man erhitzt 3 g *m*-Nitrophenyl-4-cyanisocumarin mit 20 Theilen alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr 12 Stunden im Dampfbade. Nach dem Erkalten befindet sich im Rohr ein dicker Brei von citronengelben, schuppigen Krystallen; man wäscht sie mit Alkohol und Aether. Die Ausbeute ist quantitativ. Dieser Körper löst sich nicht in Alkohol und Aether, dagegen in warmem Eisessig und siedendem Nitrobenzol. Man filtrirt die fast siedende Lösung in Nitrobenzol von einer Spur ungelöster Verunreinigung ab. Die nach dem Erkalten der klaren Lösung ausgefallenen Krystalle werden mit Alkohol gewaschen und bei 140° im Luftbade getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt über 315°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_9O_3N_3$.

Procente: C 66.0, H 3.1, N 14.4.
Gef. » » 66.0, » 3.3, » 14.5.

Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid blieb 3-*m*-Nitrophenyl-4-cyanisocarbostyril unverändert; dagegen ist der Carbonylsauerstoff im 3-*m*-Nitrophenylisocarbostyril (s. u.) auf diese Weise leicht durch Chlor ersetzbar. Es scheint daher, dass die in *p*-Stellung befindliche Cyangruppe den Austausch des Sauerstoffs gegen Chlor verhindert.

Eine analoge Beobachtung ist von Professor Gabriel[1]) bei dem 3-4-Phenylcyanisocarbostyril gemacht worden.

4) 3-*m*-Nitrophenylisocarbostyril, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH : C . C_6H_4NO_2 \\ CO . NH \end{matrix}$.

Wenn 2 g 3-*m*-Nitrophenyl-4-cyanisocarbostyril mit 25 ccm einer Mischung von einem Theil Eisessig und zwei Theilen rauchender Salzsäure anderthalb Stunden auf 180° erhalten werden, so ist nach dem Erkalten das Rohr mit einem dicken Brei von weissen nadelförmigen Krystallen erfüllt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Kohlensäure. Die Flüssigkeit wird in ca. 75 ccm Wasser gegossen; die Krystalle werden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und bei 125° getrocknet. Sie schmelzen bei 298—300°. Unter dem Mikroskop erweisen sie sich als zu kugeligen Gruppen vereinigte Nadeln; sie sind unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Eisessig und lassen sich am besten aus Nitrobenzol umkrystallisiren. Die Ausbeute beträgt etwa 65 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_3N_2$.

Procente: C 67.7, H 3.8, N 10.5.
Gef. » » 66.9, » 3.9, » 10.3.

[1]) Privatmittheilung.

Da die eben beschriebene Operation die Unbequemlichkeit hat, dass man mit zugeschlossenen Röhren arbeiten muss, und der durch die abgespaltene Kohlensäure verursachte Druck leicht zur Explosion des Rohres führen kann, so probirte ich die Verseifung der Cyangruppe durch Kochen mit Gemischen von Wasser und Schwefelsäure zu bewirken. Das dabei erhältliche Product aber war so dunkel gefärbt und die Ausbeute so klein, dass ich zur ersten Methode zurückkehren musste.

5) 3-*m*-Nitrophenyl-1-chlorisochinolin,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH:C.C_6H_4NO_2 \\ CCl:N \end{matrix}$$

Man erhitzt 3 g 3-*m*-Nitrophenylisocarbostyril mit 15 ccm Phosphoroxychlorid fünfzehn Minuten lang auf dem Wasserbade in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben, wobei bald Lösung eintritt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit allmählich auf Eis gegossen. Man filtrirt die ausgefallenen Krystalle ab, wäscht und trocknet sie bei ca. 120° und krystallisirt sie aus Alkohol um. Die Krystalle bestehen aus weissen, langen, haarähnlichen, strahlig gruppirten Fäden. Sie schmelzen bei 220—223°, sind unlöslich in Aether und kaltem Alkohol, löslich in heissem Alkohol, Nitrobenzol und Eisessig. Die Ausbeute beträgt etwa 65 pCt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_9N_2O_2Cl$. Procente: Cl 12.4, C 63.3, H 3.2, N 9.8.
Gef. » » 12.4, » 62.9, » 3.6, » 9.7.

II. p-Tolylchlorid und o-Cyanbenzylcyanid.

1) 3-*p*-Tolyl-4-cyanisocumarin,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(CN):C.C_6H_4.CH_3 \\ CO——O \end{matrix}$$

Die Gewinnung des 3-*p*-Tolyl-4-cyanisocumarins gelingt am besten, wenn man mit kleinen Portionen arbeitet. 1 g *o*-Cyanbenzylcyanid wird mit 0.5 g *p*-Tolylsäurechlorid in einem Proberohr über der freien Flamme zusammen geschmolzen; zu der noch heissen Schmelze setzt man einen Ueberschuss von concentrirter Natronlauge hinzu und schüttelt das Ganze heftig durch. Die dabei eintretende Reaction ist ziemlich lebhaft, und nach kurzer Zeit ist das Gemisch zu einer dicken gelben Masse erstarrt. Nun wird ein gleiches Volum Wasser hinzugegeben und unter Umschütteln erwärmt, wobei sich die Masse bald löst. Zu der noch heissen Lösung giesst man vorsichtig einen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure und kocht 5 Minuten lang. Nach dem Abkühlen wird das ausgeschiedene Product abfiltrirt, erst mit Wasser, nachher mit verdünntem Ammoniak gewaschen. Der Rück-

stand krystallisirt aus Alkohol in citronengelben nadelförmigen Prismen. Die Ausbeute beträgt etwa 23 pCt. der Theorie.

Wenn man etwas mehr als 1 g des *o*-Cyanbenzylcyanids verwendet, so erhitzt sich das Gemisch so stark, dass explosionsartige Zersetzung stattfindet. Will man aber der Heftigkeit der Reaction durch vorangehendes Kühlen entgegentreten, so bleibt sie überhaupt aus.

Das gelbe Product zeigt beim Pulvern elektrische Eigenschaften, ist unlöslich in Ammoniak und Natronlauge, löslich in heissem Aether, Alkohol, Eisessig und Nitrobenzol. Es schmilzt bei 193—195°.

2) Acetylverbindung des *p*-Methyl-*o*-*α*-dicyan-*β*-oxystilbens, $C_6H_4 < \begin{matrix} C(CN) : C . C_6H_4CH_3 \\ CN \quad\quad O . COCH_3 \end{matrix}$.

Nach dem Vorgange von Gabriel u. Posner[1]) habe ich die Acetylverbindung des Zwischenproductes, aus welchem das vorherbeschriebene Tolylcyanisocumarin erst durch die Wirkung der Salzsäure entsteht, auf folgendem Wege isolirt.

0.6 g *o*-Cyanbenzylcyanid werden mit 0.8 g *p*-Tolylsäurechlorid erwärmt bis nahe auf 100°, dann mit 3 ccm concentrirter Kalilauge versetzt und tüchtig durchgeschüttelt. Eine heftige Reaction tritt ein; die Farbe des Gemisches wechselt von Gelb zu Roth bis Schwarzbraun. Man erhält eine dicke Masse, die im Exsiccator getrocknet wird. Da ich trotz vieler Versuche das neue Kaliumsalz nicht rein erhalten konnte, führte ich es in die Acetylverbindung über. Zu dem Ende wurden 6 g des Kaliumsalzes mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Man liess langsam abkühlen, goss die Flüssigkeit von den Krystallen ab und trocknete sie erst auf Thon, nachher über Kalk im Exsiccator. Sie wurden in heissem wasserfreien Xylol gelöst und von beigemischtem Kaliumacetat abfiltrirt. Das Filtrat schied beim Erkalten Krystalle ab, welche mit absolutem Aether gewaschen wurden. Sie stellen vollkommen farblose lange rhombische Individuen dar und sind unlöslich in Alkohol und Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 186—188°.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{14}N_2O_4$.

Procente: C 75.5, H 4.6, N 9.3.

Gef. » » 73.0, 75.3, » 4.7, 5.1, » 9.4.

3) *p*-Methyldesoxybenzoïn-*o*-carbonsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . CO . C_6H_4 . CH_3 \\ CO . OH \end{matrix}$.

Man erhitzte 3-*p*-Tolyl-4-cyanisocumarin mit einer Mischung von zwei Theilen Eisessig und einem Theil rauchender Salzsäure anderthalb Stunden auf 140—160°, filtrirte die teigige Masse ab und löste sie

[1]) Diese Berichte 27, 831.

in verdünntem Ammoniak. Die Lösung wurde zur Entfernung der Trübung wiederholt durch ein angenässtes Faltenfilter filtrirt. Durch Salzsäure fiel eine weisse flockige Masse aus, welche man sorgfältig wusch und dann über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht trocknete. Bei 147—148° schmolz sie unter Aufschäumen; nach dem Erstarren lag der Schmelzpunkt bei 100—102°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_3$.

Procente: C 75.6, H 5.5.

Gef. » » 75.3, » 5.5.

Die Reaction war also wie folgt verlaufen:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(CN):C.C_6H_4.CH_3 \\ CO\text{——}O \end{matrix} + 3H_2O$$

$$= C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2.CO.C_6H_4.CH_3 \\ CO.OH \end{matrix} + CO_2 + NH_3.$$

Das Filtrat von der oben erwähnten teigigen Masse scheidet nach dem Mischen mit Wasser schöne rhombische Blättchen vom Schmp. 109—111° und der Formel $C_{16}H_{12}O_2$ aus

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_3$.

Procente: C 81.4, H 5.1.

Gef. » » 80.1, » 5.0.

Diese Verbindung sollte also 3-*p*-Tolylisocumarin sein und aus der vorbeschriebenen Säure durch Austritt von Wasser entstanden sein.

Der Körper ist schon früher von A. Ruhemann[1]) auf anderem Wege und zwar aus Nitro-*p*-xylalphtalid

$$\left(C_6H_4 < \begin{matrix} C:C(NO_2)C_7H_7 \\ >O \\ CO \end{matrix}\right)$$

durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure dargestellt und der damaligen Nomenclatur zufolge als Isoxylalphtalid[2]) bezeichnet worden. Der genannte Autor, welcher grössere Mengen zur Verfügung hatte, giebt den Schmelzpunkt etwas höher, nämlich zu 116° an. Dass die beiden Körper verschiedener Herkunft trotz dieser geringen Differenz identisch sind, zeigt die folgende Umsetzung.

4) 3-*p*-Tolylisocarbostyril.

Das 3-*p*-Tolylisocarbostyril ist bereits früher von A. Ruhemann[3]) aus *p*-Xylalphtalid bereitet worden, der es unter den damals üblichen Namen[4]) Iso-*p*-xylalphtalimidin beschrieben hat.

Dieselbe Verbindung habe ich erhalten erstens durch Erhitzen des von mir aus Tolylcyanisocumarin bereiteten 3-*p*-Tolyliso-

---

[1]) Diese Berichte 24, 3973.

[2]) Nomenclatur vergl. diese Berichte 25, 3564.

[3]) Diese Berichte 24, 3974.

[4]) Ueber Nomenclatur vergl. S. Gabriel, diese Berichte 28, 3564.

cumarins mit Ammoniak, zweitens durch Verseifung des unten beschriebenen 3-*p*-Tolyl-4-cyanisocarbostyrils und darauf folgende Abspaltung von Kohlensäure, eine Umsetzung, welche durch zweistündiges Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 170—180° gelingt.

In Krystallform, Schmelzpunkt und anderen Eigenschaften stimmte das so erhaltene *m*-Tolylisocarbostyril mit dem von Rubemann bereiteten durchaus überein.

5) 3-*p*-Tolyl-4-cyanisocarbostyril,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(CN):C.C_6H_4.CH_3 \\ CO - NH \end{matrix}$$

Der als Ringglied fungirende Sauerstoff des 3-*p*-Tolyl-4-cyanisocumarins ist sehr leicht durch die Imidgruppe ersetzbar. Lässt man die Verbindung wenige Minuten mit alkoholischem Ammoniak stehen, so geht sie partiell schon in der Kälte in 3-*p*-Tolyl-4-cyanisocarbostyril über; vollständiger vollzieht sich diese Umwandlung bei höherer Temperatur. Ich habe zu diesem Zweck 2 g 3-*p*-Tolyl-4-cyanisocumarin mit 30 Theilen alkoholischem Ammoniak 7 Stunden lang auf 100° erhitzt.

Die Flüssigkeit wurde von den ausgeschiedenen, gelben, nadelförmigen Krystallen abgesaugt und letztere einmal mit Alkohol gewaschen. Der Schmelzpunkt der Substanz lag nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 290—292°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O$.

Procente: C 78.5, H 4.6, N 10.8.
Gef. » » 78.3, » 4.7, » 10.9.

---

480. Victor Meyer und Max von Recklinghausen: Ueber die langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd[1]).

(Eingegangen am 15. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Einleitende Versuche. Beobachtungen an ruhenden Gasen.

Es ist bekannt, dass selbst ganz reiner Wasserstoff auf Kaliumpermanganat eine, freilich sehr langsame Einwirkung ausübt, da eine wässrige Lösung dieses Salzes beim Hindurchleiten des Gases durch Ausscheiden brauner Flocken getrübt wird. Es findet also eine äusserst langsame Oxydation des Wasserstoffes statt, welche näher zu unter-

[1]) Ein Theil der nachstehend mitgetheilten Versuche wurde angestellt, nachdem Hr. Dr. von Recklinghausen durch Uebertritt in die chemische Industrie an der Betheiligung verhindert war. Bei diesem Theile der Untersuchung wurde ich von Hrn. Dr. Hirtz in sachkundiger Weise unterstützt.
V. M.

suchen uns von Interesse schien. Da hier der seltene Fall vorliegt, dass ein Gas von einer Flüssigkeit ganz langsam — im Laufe von Tagen oder Wochen — durch chemische Reaction absorbirt wird, erschien es möglich, den zeitlichen Verlauf einer derartigen Reaction an dem gegebenen Beispiel zu studiren. — Zu solchen Messungen sind wir indessen in Folge der unerwarteten qualitativen Erscheinungen, welche uns bei den Versuchen begegneten, bisher nicht gekommen[1]).

Was den Gang der Reaction betrifft, so haben wir darüber nur einige beiläufige Beobachtungen gemacht. Wir arbeiteten stets, auch bei den späteren Versuchen, mit gut ausgekochten Lösungen von $KMnO_4$, auch alles zur Verwendung kommende Wasser war frisch ausgekocht; der angewandte Wasserstoff war stets so rein und luftfrei als möglich.

Sperrt man 5—10 ccm reinen Wasserstoff über einer 5 procentigen Lösung von Kaliumpermanganat ab in einem Reagenzrohr, das in einer kleinen Wanne mit derselben Flüssigkeit umgestülpt ist, so beobachtet man (wir arbeiteten bei Sommertemperatur), dass das Gasvolumen von Tag zu Tag abnimmt; in etwa drei Tagen ist dasselbe vollständig verschwunden und die Flüssigkeit durch braune Manganoxyde, welche von Zeit zu Zeit durch Schütteln von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt werden, getrübt. Dies Resultat wurde sowohl mit elektrolytischem als mit solchem Wasserstoffgase erhalten, welches aus chemisch reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure gewonnen war.

Viel länger dauert die Absorption grösserer Mengen von Wasserstoff in einem anders geformten Gefässe, wenngleich natürlich die Menge des Absorptionsmittels entsprechend vergrössert und dies jedesmal in einem als unendlich gross zu betrachtendem Ueberschusse vorhanden war. Um $1^1/_2$—2 L. Wasserstoff in einer geräumigen Flasche oder in einem grossen Rundkolben, welche in einer Lösung von übermangansaurem Kali umgestülpt sind, vollständig zu absorbiren, waren (im Sommer) ca. zwei Wochen erforderlich, obwohl die Gefässe so weit mit der Flüssigkeit gefüllt waren, dass die absorbirende Oberfläche im Verhältniss zu der Gasmenge eine weit grössere war als in den Reagenzröhren. Der Unterschied bestand also nur darin, dass in den Reagenzrohr-Versuchen die Höhe der Gasschicht über der absorbirenden Oberfläche eine viel kleinere war, als bei den Versuchen in den geräumigen Flaschen. Dass hierdurch eine so bedeutende Verzögerung der Absorption eintreten werde, hatten wir nicht erwartet, da bei der grossen Geschwindigkeit, welche den Wasserstoff-Molekülen

[1]) Der zeitliche Verlauf dieser Reaction wird gegenwärtig im hiesigen Laboratorium von Hrn. Saam untersucht.

zugeschrieben wird, zu vermuthen war, dass diese Höhe keinen erheblichen Einfluss ausüben würde.

Aehnliche Beobachtungen haben wir auch mit Kohlenoxyd angestellt. Wird das Gas über einer neutralen Lösung von übermangansaurem Kali im Reagensrohr aufbewahrt, so wird es im Laufe von einigen Tagen vollständig zu Kohlensäure oxydirt, während sich braune Flocken in der Flüssigkeit abscheiden.

Schüttelversuche.

Eine überraschende Erscheinung haben wir beobachtet, als wir die Absorption des Wasserstoffes nicht mehr in der angegebenen Weise, sondern auf einer Schüttelmaschine bewirkten, welche wir anwandten, da nur mit deren Hülfe ein völlig gleichmässiger Verlauf der Reaction zu erwarten war. Denn beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit wird die obere Schicht stets durch ausgeschiedene Manganoxyde sowie durch den Verbrauch des Oxydationsmittels, der ja nur an der Oberfläche eintritt, in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigt, und selbst durch öfteres Umschütteln kann dieser störende Einfluss nur unvollkommen beseitigt werden. Ein regelmässiger Verlauf ist indessen beim Arbeiten auf einer constant wirkenden Schüttelmaschine zu erwarten. Wir änderten daher die erste Versuchsanordnung in der Weise ab, dass in Glascylindern gearbeitet wurde, welche auf beiden Seiten in enge, nach der Füllung zuzuschmelzende Röhren ausmündeten. Diese Glasgefässe, deren Inhalt ca. 60 ccm betrug, wurden zu $^1/_3$ ihres Inhaltes mit der oxydirenden Lösung gefüllt; der übrige Raum wurde mit Wasserstoff angefüllt und dann beiderseits zugeschmolzen.

Wird eine so hergerichtete Röhre auf der Schüttelmaschine[1]) heftig geschüttelt, so ist nach ca. einem Tage der Wasserstoff ohne Rückstand verschwunden, wenn die $KMnO_4$-Lösung neutral oder alkalisch ist. Anders wenn dieselbe sauer gemacht worden.

Wir arbeiteten in der Folge stets mit einer 5procentigen Kaliumpermanganatlösung, welcher $2^1/_2$ pCt. ihres Volumens an concentrirter Schwefelsäure zugesetzt war. Bei Anwendung einer solchen Lösung verschwindet der Wasserstoff ebenfalls, es scheiden sich braune Manganoxyde aus, allein es bleibt eine grosse Menge eines Gases zurück, welches sich bei der näheren Untersuchung als

Sauerstoff

erwies[2]).

---

[1]) Wir benutzten stets die von dem Einen von uns (M. v. R.) im letzten Hefte dieser Berichte (29, 2372) beschriebene Schüttelmaschine, welche mit einer gewöhnlichen Laboratoriumsturbine getrieben wird und erlaubt, eine grössere Anzahl von Gefässen gleichzeitig zu schütteln.

[2]) Alle für diese Arbeit nothwendigen Gasanalysen wurden mit Hülfe der Hempel'schen Apparate ausgeführt.

Diese Erscheinung haben wir in einer grossen Anzahl von Versuchen bestätigt, bei vielen derselben auch messend verfolgt und dabei aus 20 ccm saurer Kaliumpermanganatlösung und 39 ccm Wasserstoff bei 15stündigem Schütteln:

17.8 }
und 20.4 } ccm Sauerstoff

erhalten. Dies Ergebniss wird bestätigt durch eine grössere Anzahl von Versuchen, bei welchen das ca. 60 ccm fassende Rohr zu $^1/_3$ mit der sauren Lösung, zu $^2/_3$ mit Wasserstoff gefüllt wurde. So erhielten wir nach dem Schütteln, dessen Dauer in weiten Grenzen variirt wurde, folgende Ergebnisse:

Dauer des Schüttelns in Stunden	Entwickelter Sauerstoff in ccm	Uebrig bleibender Wasserstoff in ccm
$5^3/_4$	19.7	3.6
$9^1/_2$	20.4	
17	22.0	1.0
17	23.0	2.6
17	24.6	0.9
17	21.2	3.0
72	21.4	(In den übrigen Fällen
$33^1/_2$	20.5	wurde der restirende
87	21.5	Wasserstoff nicht
		bestimmt.)

Nun ist es ja bekannt, dass saure Lösungen von Kaliumpermanganat sich sehr langsam von selbst unter Sauerstoffentwickelung zersetzen; allein die Menge des so entstehenden Gases ist bei weitem geringer als die hier beobachtete. Zum Vergleich haben wir Versuche unter genau denselben Bedingungen angestellt, bei welchen sich aber über der sauren Permanganatlösung nicht Wasserstoff, sondern Luft oder Kohlensäure befand. In diesem Falle wurde unter ganz gleichen Bedingungen bei Sommertemperatur gefunden:

Luft:

$33^1/_2$ Stunden	geschüttelt:	2.2 ccm	entwickelter	Sauerstoff
$33^1/_2$ »	»	1.9 »	»	»
87 »	»	2.4 »	»	»

Kohlensäure:

15 Stunden	geschüttelt:	2.4 ccm	entwickelter	Sauerstoff
15 »	»	2.7 »	»	»
$23^1/_2$ »	»	2.6 »	»	»
$23^1/_2$ »	»	3.1 »	»	»

Um vollständig gleiche Bedingungen, wie bei den Wasserstoffversuchen, zu haben, wurden 2 Parallelversuche einerseits mit Wasserstoff, andererseits mit Kohlensäure, gleichzeitig auf derselben Schüttelmaschine angestellt, so dass die Bedingungen der Temperatur, der Belichtung und die Zahl der Schüttelstösse ge-

nau die gleichen waren. Hierbei zeigt sich der enorm verstärkende Einfluss, welchen der Wasserstoff auf die Sauerstoffentwickelung ausübt, in besonders deutlicher Weise. Es wurden gleichzeitig 15 Stunden lang mit 20 ccm der sauren Kaliumpermanganatlösung geschüttelt:

I. 39.0 ccm Wasserstoff, welche ergaben: 17.8 ccm Sauerstoff
II. 39.0 » » » » 20.4 » »

und:

I. 39.0 ccm Kohlensäure, welche ergaben: 2.4 ccm Sauerstoff
II. 39.0 » » » » 2.7 » »

Somit lieferte Wasserstoff im Durchschnitt: 19.1
dagegen Kohlensäure » » 2.55 } cmm Sauerstoff.

Es ergab sich also, dass eine saure Lösung von übermangansaurem Kali, welche für sich allein unter bestimmten Bedingungen 2—3 ccm Sauerstoff entwickelt, unter sonst gleichen Bedingungen durch Schütteln mit Wasserstoffgas veranlasst wird, diese Menge auf ca. 20 ccm zu steigern.

Grenze der Reaction beim Schütteln.

Hier möchten wir noch auf die eigenthümliche Erscheinung aufmerksam machen, dass bei den Schüttelversuchen, gleichgültig ob mit Wasserstoff, Kohlensäure oder Luft, die Menge des entwickelten Sauerstoffs nicht oder nur unerheblich weiter gesteigert wird, wenn die Versuche über eine gewisse Zeitgrenze hinaus fortgesetzt werden. So wurde z. B. beim Schütteln mit Kohlensäure [39—40 ccm] aus 20 ccm der sauren Kaliumpermanganatlösung erhalten:

in 15 Stunden: 2.4 und 2.7 ccm
» 28½ » 2.6 » 3.1 » ;

beim Schütteln von Luft [40 ccm] mit der sauren Lösung [20 ccm] wurde erhalten:

in 33½ Stunden: 2.8 und 2.9 ccm
» 87 » 2.4 » .

Mit Wasserstoff (40 ccm auf 20 ccm Lösung):

in 17 Stunden: 22 bis 24.6 ccm
» 33½ » 20.5 ccm
» 87 » 21.5 »

Wir bemerken indessen, dass die Reaction — ähnlich wie nach van 't Hoff, V. Meyer, Krause und Askenasy gewisse Gasreactionen —, wie weiter unten ausführlich gezeigt, keinen ganz regelmässigen Verlauf nimmt, und dass wir in einigen, allerdings wenigen Versuchen bei sehr andauerndem Schütteln eine geringe Steigerung mit der Dauer des Versuches beobachtet haben. So erhielten wir

einmal bei 25° unter ganz gleichen Bedingungen aus 20 ccm Lösung und 40 ccm Luft in 22 Stunden: 3.0 ccm Sauerstoff, in 90 Stunden: 5.4 ccm Sauerstoff. — Wir beabsichtigen, die Frage, ob hier eine mit der Zeit definitiv nicht weiter zu überschreitende Grenze erreicht wird, durch weitere Versuche endgültig zu entscheiden.

Die Mehrzahl dieser Versuche deutet darauf hin, dass die Sauerstoffentwickelung nur bis zu einem gewissen Partialdruck des Sauerstoffgases fortschreitet. Hiermit in Uebereinstimmung steht die weiter unten mitgetheilte Beobachtung, dass die Entwickelung von Sauerstoff aus der sauren Lösung ganz aufgehoben oder auf ein Minimum reducirt werden kann, wenn die Flüssigkeit von Anfang an mit reinem Sauerstoffgas geschüttelt wird. Diese Begrenzung der Sauerstoffentwickelung lässt es möglich erscheinen, dass es sich um eine reversible Reaction handelt. Vielleicht wird der Sauerstoff, sobald er sich über eine gewisse Grenze hinaus entwickelt hat, von einem Bestandtheil der Flüssigkeit wieder aufgenommen. Diese Rolle konnte dem bei der Reduction des Kaliumpermanganats gebildeten $MnSO_4$ zufallen.

Wir haben indessen constatirt, dass angesäuerte Lösungen von $MnSO_4$ beim 24stündigen Schütteln mit Sauerstoff keine Spur von diesem absorbiren. Ebenso wenig befähigt, Sauerstoff zu absorbiren, fanden wir den bei der Reduction gebildeten braunen Manganschlamm. Jene Annahme findet daher zunächst in unseren Versuchen keine Stütze.

Wir bemerken noch, dass eine saure Lösung von übermangansaurem Kali, welche man, in einem Cylinder umgestülpt, in einer Wanne mit der gleichen Flüssigkeit, stehen lässt, tagelang ohne Unterbrechung immer weiter Sauerstoff entwickelt.

Zwei Dauerversuche.

Ueberhaupt besteht eine erhebliche Verschiedenheit im Verlaufe der Reaction in der Ruhe und beim Schütteln.

Um zu prüfen, ob auch beim ruhigen Stehen im geschlossenen Rohr eine saure Permanganatlösung immer weiter Sauerstoff entwickele oder ob, wie bei den Schüttelversuchen, die Entwicklung nach Abscheidung einer gewissen Gasmenge nachlasse, haben wir folgende Dauerversuche angestellt: 2 Röhren von ca. 60 ccm Inhalt wurden mit der sauren Lösung beschickt, die eine so, dass sie soweit als möglich, gänzlich davon angefüllt war und, ausser unvermeidlichen Spuren Luft, keinerlei Gas enthielt; die andere wurde zu $^1/_3$ mit der Flüssigkeit, zu $^2/_3$ mit Luft gefüllt. Beide Röhren blieben zugeschmolzen $2^1/_2$ Monate lang, vom 1. August bis 15. October, im Dunkeln stehen. Nach dieser Zeit fand sich, dass das

völlig mit Flüssigkeit erfüllte Rohr durch den Druck des Sauerstoffs geborsten und entleert war, während die Wände mit einem dicken Ueberzuge von Manganoxyden bedeckt waren. — Das zu $^2/_3$ mit Luft erfüllte Rohr enthielt ebenfalls reichlich Manganoxyde und zeigte beim Oeffnen einen sehr starken Druck. Es hatten sich 50 ccm Sauerstoff entwickelt — also etwa 20 Mal so viel, als beim Schütteln — wenigstens bei Zimmertemperatur — bei der grossen Mehrzahl der Versuche überhaupt zu erhalten war.

Einfluss der Temperatur.

Wie nicht anders zu erwarten, haben wir beobachtet, dass der Einfluss der Temperatur auf die Menge entwickelten Sauerstoffs ein sehr bedeutender ist. Wir haben beobachtet, dass ein Rohr, welches bei Sommertemperatur (ca. 25° C.) etwa 3 ccm Sauerstoff entwickelte, bei gleicher Beschickung und gleicher Behandlung bei etwa 10° C. nur etwa 1 bis 1.5 ccm davon gab. Umgekehrt fanden wir, als wir den Schüttelapparat in einen auf 40—50° C. geheizten Raum stellten, die Entwickelung des Sauerstoffs in 24 Stunden sehr bedeutend — bis auf 7—8 ccm — gesteigert. —

Doch kehren wir zurück zum Hauptgegenstande; der zuvor beschriebenen Entwickelung von Sauerstoff aus der Oxydationsflüssigkeit, veranlasst durch die Anwesenheit von Wasserstoff.

Zur Erklärung dieser unerwarteten Erscheinung liegt die Hypothese nahe, dass das Auftreten von Sauerstoff durch Bildung von

Wasserstoffhyperoxyd

bedingt sein möchte. Würde nämlich der Wasserstoff durch das Oxydationsmittel zu Wasserstoffhyperoxyd oxydirt, so wäre die Erscheinung ohne Weiteres verständlich; da bekanntlich $KMnO_4$ und H_2O_2 sich zu Wasser, niederen Manganoxyden und Sauerstoffgas umsetzen. Diese Vermuthung trifft indessen nicht zu. Um dieselbe zu prüfen, haben wir den Wasserstoff durch

Kohlenoxyd

ersetzt, bei dessen Oxydation nur Kohlensäure, nicht aber Wasserstoffhyperoxyd entstehen kann. Wir fanden, dass das Kohlenoxyd, ganz ähnlich dem Wasserstoff, wenn auch in etwas schwächerem Maasse, Entwickelung von Sauerstoff unter den angegebenen Verhältnissen veranlasst. Wir erhielten, unter genau den früher eingehaltenen Bedingungen, aus 20 ccm der oxydirenden Lösung und 39.5 ccm Kohlenoxyd bei $23^1/_2$stündigem Schütteln:

$$\left.\begin{matrix} 14.5 \\ \text{und } 11.5 \end{matrix}\right\} \text{ccm}$$

entwickelten Sauerstoff, während bei einem Parallelversuche, gleich-

zeitig auf derselben Schüttelmaschine unter Anwendung von 39.5 ccm Kohlensäure an Stelle des Kohlenoxyds angestellt, nur

2.6 } ccm
und 3.1 }

Sauerstoff erhalten wurden.

Sonach ist festgestellt, dass die an und für sich sehr geringe Entwickelung von Sauerstoff aus einer sauren Lösung von Kaliumpermanganat durch Anwesenheit von Wasserstoff oder Kohlenoxyd bis zu einer gewissen Grenze eine enorme Vermehrung erfährt. Diese kann natürlich nur bei den Schüttelversuchen beobachtet werden, nicht aber wenn man die Absorption in Cylindern vornimmt, welche in einer Lösung von übermangansaurem Kalium umgestülpt sind und in welchen sich Wasserstoff über dieser Lösung ruhend befindet. Denn da hier der Wasserstoff nicht, oder nur nach Maassgabe seiner geringen Löslichkeit, in die saure Permanganatlösung einzudringen vermag, so kann er die in dieser Lösung stattfindende Zersetzung so nicht erheblich beeinflussen. Dem entsprechend fanden wir denn auch in der That, dass die Zersetzung einer sauren Kaliumpermanganat-Lösung, welche im Reagenzrohr in einer Wanne mit der gleichen Lösung umgestülpt war, ungefähr mit derselben Geschwindigkeit von statten ging, gleichviel ob sich über der Lösung Wasserstoffgas befand oder nicht.

Noch entsteht die Frage, ob die hier beschriebene Begünstigung der Sauerstoffentwickelung als eine Beschleunigung der Reaction, wie durch einen Katalysator, gelten kann, oder ob sie als eine, bis zu einer bestimmten Grenze vorschreitende Vermehrung der Umsetzung anzusehen ist. Diese Frage glauben wir in dem Sinne beantworten zu müssen, dass von einer katalytischen Beschleunigung nicht die Rede sein kann. Bei einer solchen müsste in den Schüttelversuchen das Gleichgewicht (welches bei Entwickelung von 3 — 5 ccm erreicht ist) nur schneller eintreten, während thatsächlich beim Schütteln mit Wasserstoff eine viel grössere Menge Sauerstoff entwickelt wird, als beim Schütteln mit Luft oder Kohlensäure überhaupt erhalten wird.

Unregelmässiger Verlauf der Umsetzung.

Die Entwickelung von Sauerstoff aus einer ruhenden, sauren Lösung von Kaliumpermanganat nimmt zuweilen Stunden und Tage lang einen regelmässigen Verlauf, insofern die in gleichen Zeiträumen entwickelten Sauerstoffmengen annähernd gleiche sind. Trotzdem wird die Geschwindigkeit der Reaction offenbar durch die Beschaffenheit der Wände in hohem Maasse beeinflusst; denn man bemerkt zuweilen, dass die Reaction ganz

plötzlich, ohne dass Aenderung der Temperatur oder der Belichtung eingetreten wäre, bedeutend rascher geht, um bald darauf wieder langsamer zu werden. Auch dauert es stets eine gewisse Zeit, bis dieselbe in Gang kommt, anfangs verläuft sie erheblich langsamer als später. Diese Erscheinungen erinnern an den unregelmässigen Verlauf von Gasreactionen, welche van 't Hoff, sowie V. Meyer in Gemeinschaft mit Krause und Askenasy so eingehend studirt haben. Unsere Vermuthung, dass die ausgeschiedenen Manganoxyde oder die reducirte Kaliumpermanganatlösung hier einen katalytischen Einfluss ausübt, hat sich bei besonderen Versuchen, die wir zur Prüfung derselben anstellten, nicht bestätigt.

Hiernach können alle bei einer derartigen Untersuchung zu erhaltenden Zahlen nur approximativen Werth haben und es kann nicht überraschen, dass zwei ganz gleichartig ausgeführte Versuche nur selten genau gleiche Werthe für die entwickelten Gasmengen lieferten.

Vacuum-Versuche.

Welches mögen um die Ursachen jener eigenthümlichen Wirkung des Wasserstoffs und Kohlenoxyds sein?

Man könnte auf den Gedanken kommen, dass sie durch Druckverminderung veranlasst sei. Schüttelt man nämlich die oxydirende Lösung mit Luft oder Kohlensäure, so werden diese Gase ja nicht oder nur unerheblich absorbirt, während der Wasserstoff bei der Oxydation als Gas verschwindet und also ein Vacuum erzeugt, welches möglicherweise die Sauerstoffbildung veranlassen könnte. Letzteres ist indessen nicht der Fall. Wir haben nämlich, um jenen Gedanken zu prüfen, an Stelle der indifferenten, nicht reducirenden Gase [Luft oder Kohlensäure] auch das Vacuum angewandt, d. h.: wir füllten die wie üblich gestaltete Röhre zu $^1/_3$ mit der sauren Kaliumpermanganat-Lösung, während sie zu $^2/_3$ mit Luft gefüllt war, und evacuirten dann vor dem Zuschmelzen bis auf ca. 14 mm Quecksilberdruck. Nach 33—87 stündigem Schütteln wurde das Gas analysirt und ergab, dass sich 4.0 und 4.3 ccm Sauerstoff entwickelt hatten, also nur wenig mehr als bei den Controlversuchen mit Luft und Kohlensäure, welche durchschnittlich 2—3 ccm Sauerstoff ergeben hatten, während Wasserstoff meist ca. 20, Kohlenoxyd 11.5—14.5 ccm Sauerstoff ergeben hatten.

Versuche mit Sauerstoffgas.

Nachdem sich ergeben hatte, dass die Entwickelung des Sauerstoffs durch Schütteln mit Wasserstoff bedeutend begünstigt wird, und nachdem ferner gefunden war, dass das Auftreten von Sauerstoff bei einer gewissen Menge des Gases bald eine Grenze findet und durch längeres Schütteln nicht oder nur noch wenig vermehrt wird, lag der Gedanke

nahe, dass der Sauerstoff dem Wasserstoff entgegengesetzt wirken und die Reaction in hohem Maasse beeinträchtigen werde.

Wenn dies auch bei Versuchen mit dem ruhenden Gase sich nicht zeigt, so konnten wir es doch deutlich bei den Schüttelversuchen nachweisen. Wurden die Röhren mit Sauerstoff beschickt, und wurde im Uebrigen genau wie bei den früheren Versuchen gearbeitet, so wurden nur minimale Mengen von Sauerstoff entwickelt. Bei einem Parallelversuche mit je 20 ccm Flüssigkeit und 40 ccm einerseits Sauerstoff, andererseits Luft wurden auf derselben Schüttelmaschine bei 25° C. entwickelt:

Bei Anwesenheit von	Luft	in 22 Stunden	3 ccm	Sauerstoff.
» » »	Sauerstoff	» 42 »	0.6 »	»

In zwei analogen Versuchen mit Sauerstoff wurde ein Mal eine Zunahme von 0.6 ccm, das andere Mal gar keine Sauerstoffzunahme beobachtet.

Bei den mitgetheilten Versuchen handelt es sich also um eine neue Erscheinung, für welche eine Erklärung zunächst nicht mit Sicherheit gegeben werden kann. Vermuthungen, welche sich aufdrängen, möchten wir zunächst noch unterdrücken, bis weitere Versuche vorliegen. Wir beabsichtigen zunächst, das Schütteln der sauren Lösung noch mit anderen Gasen vorzunehmen, so namentlich mit anderen reducirenden Gasen, wie Kohlenwasserstoffen, bei welchen letzteren die Vermuthung nahe liegt, dass sie dem Wasserstoff und Kohlenoxyd ähnlich wirken werden. Hoffentlich gelingt es, durch Ausdehnung dieser Versuche Licht über die eigenthümliche Erscheinung zu verbreiten.

Beziehung zu anderen Oxydationserscheinungen.

Schliesslich sei bemerkt, dass die von uns beobachteten Erscheinungen vielleicht in nahem Zusammenhange stehen mit der merkwürdigen Entdeckung, welche van't Hoff über die Vorgänge bei der langsamen Oxydation gemacht hat. Bekanntlich ist dieser Forscher durch seine und Jorissen's Untersuchungen über die gleichzeitige Oxydation von Triäthylphosphin und Indigolösung durch freien Sauerstoff zu der Annahme geführt worden, dass bei langsamen Oxydationen das Sauerstoffmolekül in Gestalt von zwei von einander verschiedenen Spaltungsstücken [Atome? Ionen?] wirke. Eine solche Annahme würde auch mit den von uns beobachteten Erscheinungen harmoniren. Würden von den aus der Uebermangansäure abgegebenen Sauerstoffmolekülen nur die einen Hälften zur Oxydation des Wasserstoffs verwandt, so würden die anderen Hälften als freier Sauerstoff übrig bleiben und sich zu Sauerstoffmolekülen vereinigen können. Dies müsste zur Folge haben, dass der abgegebene Sauerstoff bei

Gegenwart von Wasserstoff sogleich zur Hälfte verbraucht würde, während die andere Hälfte als freier Sauerstoff auftreten würde. Hiermit stände die von uns beobachtete reichliche Entwicklung von Sauerstoff bei Gegenwart von oxydirbaren Gasen in Uebereinstimmung.

Unter Zugrundelegung der Gleichung:

$$\begin{matrix} H_2 & O\,O \\ + & \\ H_2 & O\,O \end{matrix} = 2\,H_2O + O_2$$

würde hiernach auf 2 Volume Wasserstoff 1 Volom Sauerstoff frei werden, was mit der Beobachtung einigermaassen übereinstimmt, da aus circa 40 ccm Wasserstoff meistens circa 20 ccm Sauerstoff entwickelt wurden. Eine scharfe Uebereinstimmung ist nicht zu erwarten, da die Reinheit der Reaction durch die unregelmässig verlaufende spontane Zersetzung der Uebermangansäure getrübt wird.

Dieser Gedanke sei hier nur als eine Möglichkeit erwähnt, welche vorläufig um so weniger für eine wohlbegründete Erklärung genommen werden kann, als die Mengen Sauerstoff zuweilen auch kleiner oder grösser waren, und namentlich beim Kohlenoxyd erheblich kleiner sind, wie beim Wasserstoff, während nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CO & O\,O \\ + & \\ CO & O\,O \end{matrix} = 2\,CO_2 + O_2$$

dieselben Verhältnisse zu erwarten wären.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

Nachschrift. Als ich über diese Versuche jüngst auf der Frankfurter Naturforscher-Versammlung berichtete, wurde mir die Freude zu Theil, dass eine Anzahl hervorragender Fachgenossen sich an der Discussion betheiligten und dass verschiedene Hypothesen zur Erklärung der Erscheinung berührt wurden. Bei diesem Anlass sprach Hr. van't Hoff den Gedanken aus, dass Wasserstoff auf angesäuerte Kaliumpermanganatlösung nach folgender Gleichung einwirken möchte:

$$2\,MnO_4H + H_2 = 2\,H_2O + 2\,MnO_2 + O_2,$$

und dass das so entwickelte Gas die vermehrte Sauerstoffentwickelung bei unseren Versuchen bedinge. Ich gestattete mir, dem hochgeehrten Collegen zu erwidern, dass ich mir kaum vorstellen kann, dass Uebermangansäure auf einen oxydirbaren Körper chemisch unter Sauerstoffentwicklung einwirke. Alle bisher bekannten [1]) Oxydationswirkungen der Uebermangansäure lassen sich doch durch eine der beiden

[1]) Ich sehe hier davon ab, dass bei der Reduction mit Permanganat in neutraler Lösung complicirter zusammengesetzte Verbindungen des Mangans, wie $Mn_4KH_3O_{10}$, entstehen sollen.

folgenden Gleichungen ausdrücken (in welchen ich statt der Uebermangansäure deren Anhydrid, als oxydirbaren Körper Wasserstoff setze):

$$Mn_2O_4|O_3 + H_6| = 2\,MnO_2 + 3\,H_2O$$

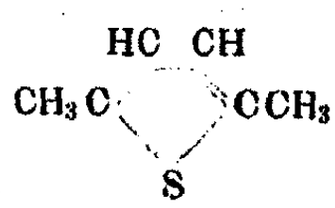
$$\text{oder } Mn_2O_2|O_5 + H_{10}| = 2\,MnO + 5\,H_2O.$$

Stets wird also der Sauerstoff der Uebermangansäure, so weit er nicht in dem durch Reduction gebildeten Manganoxyde enthalten ist, vollständig von dem oxydirbaren Körper aufgenommen, während das Uebrigbleiben freien Sauerstoffs bei einer derartigen chemischen Reaction niemals beobachtet worden ist. — Ich bemerke ferner, dass, wenn die von Hrn. van't Hoff geäusserte Vermuthung zutreffend wäre — wenn also die chemische Reaction zwischen Wasserstoff und Uebermangansäure als solche zur Bildung von freiem Sauerstoff führte —, die Erscheinung auch beim ruhigen Stehen von Wasserstoffgas über einer sauren Permanganatlösung eintreten müsste. Dies ist aber, wie oben mitgetheilt, nicht der Fall. Eine solche ruhig stehende Lösung entwickelt — abgesehen von den oben beschriebenen, bei der freiwilligen Zersetzung der Uebermangansäure stets auftretenden Unregelmässigkeiten — ungefähr in gleichem Tempo Sauerstoff, gleichviel ob Wasserstoff über derselben steht und durch sie oxydirt wird, oder nicht. Dies haben wir durch besondere Parallelversuche, die gleichzeitig und unter genau denselben Bedingungen angestellt waren, ermittelt. Victor Meyer.

481. Karl Keiser: Ueber das Theerthioxen.

(Eingegangen am 13. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Nachdem durch die Ergebnisse der Arbeit M. Kitt's »Ueber Theerthioxen«[1]) und meine frühere Arbeit »Ueber Orthosubstitutionsproducte in der Thiophenreihe«[2]) festgestellt war, dass das im Steinkohlentheer sich findende Thioxen nicht, wie bisher angenommen, mit dem von Paal synthetisch dargestellten[3]) $\alpha\alpha$-Thioxen von der Formel



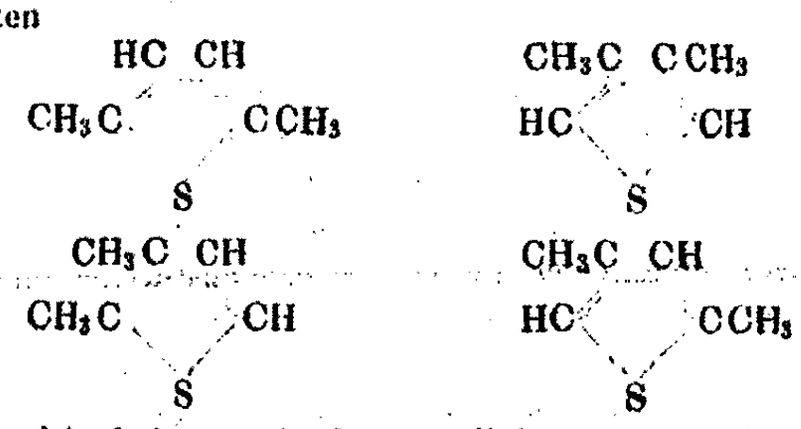
identisch ist, sondern jedenfalls ein anders constituirtes Dimethylthiophen enthält, war es von Interesse, zu untersuchen, ob nicht das

[1]) Diese Berichte 28, 1807. [2]) Diese Berichte 28, 1804.
[3]) Diese Berichte 18, 2255.

Theerthioxen gleich dem Theerxylol aus verschiedenen Isomeren besteht.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Victor Meyer versuchte ich, diese Frage zu lösen, und zwar in der Art, dass ich das Thioxen nach der Trennung vom Xylol in ein gut krystallisirendes und leicht rein zu erhaltendes Derivat überführte.

Ich stellte mir zu diesem Zweck auf dem unten näher beschriebenen Wege Thioxensulfamid von der Formel $C_4S(CH_3)_2HSO_2NH_2$ dar; dieser Körper konnte mir, falls das Thioxen in allen 4 möglichen Arten



im Theer sich findet, sechs Isomere liefern, die durch verschiedene Wasserlöslichkeit, die Form der Krystalle und den Schmelzpunkt wohl unterschieden werden konnten.

Das Ergebniss meiner Arbeit war folgendes: Ich erhielt mehrere Sulfamide, die sich durch Schmelzpunkt, Aussehen und Wasserlöslichkeit unterschieden. Zwei derselben konnte ich durch die Analyse als solche erkennen, ein drittes durch seine Uebereinstimmung mit einem aus synthetischem Thioxen dargestellten identificiren; leider gingen mir bei zwei weiteren durch einen unglücklichen Zufall die Analysen verloren, die ich aus Mangel an Substanz nicht wiederholen konnte, doch möchte ich ohne Bedenken auch diese beiden als Thioxensulfamide ansprechen.

Es ist also thatsächlich festgestellt, dass das Thioxen sich gleich dem Xylol im Theer in mehreren Isomeren findet; denn kein Thioxen kann mehr als zwei isomere Sulfonsäuren liefern, während ich thatsächlich wenigstens drei sicher nachwies, von denen eine ein Derivat des synthetischen 1,4-Thioxens ist, welches nur eine Sulfosäure liefern kann.

Um zu erkennen, welche Isomere dies sind, erübrigt es noch, sich die verschiedenen Sulfamide synthetisch herzustellen und mit den aus dem Theer erhaltenen zu vergleichen. Die Einzelheiten meiner Versuche mögen jetzt kurz folgen.

Ich ging, wie bei meiner früheren Untersuchung, von einem aus Theer bereiteten Rohthioxen aus, welches Hr. Professor V. Meyer der Güte des Hrn. Dr. C. Weyl verdankte. Dasselbe zeigt ungefähr den Siedepunkt des Xylols und enthält nach der Schwefelbe-

stimmung ca. 5 pCt. Thioxen. Da das Thioxen sich durch fractionirte Sulfurirung nicht vom Xylol befreien lässt, führte ich dasselbe zunächst in Monobromthioxen über; letzteres wurde sulfurirt und die Sulfosäure entbromt. Das so erhaltene Gemisch von Sulfosäuren wurde in Amide übergeführt und letztere durch Krystallisation getrennt.

Darstellung von Monobromthioxen, $C_4(CH_3)_2SHBr$.

Dasselbe ist bisher noch nicht erhalten worden, sondern bei dahin gehenden Versuchen bildete sich stets das Dibromderivat. Ich versuchte es auf folgende Weise zu erhalten:

Die berechnete Menge Brom wurde in Wasser gelöst und mit dem so gebildeten Bromwasser das Rohöl, das etwa 5 pCt. Thioxen enthielt, geschüttelt, wobei unter Entwickelung von Bromwasserstoff die Farbe des Broms fast gänzlich verschwand.

Nachdem das Reactionsproduct einige Zeit sich selbst überlassen war, wurde es zwei- bis dreimal mit Wasserdämpfen destillirt, wobei zuerst das Xylol überging, dann erst das Bromproduct, als schweres Oel im Wasser untersinkend. Letzteres wurde isolirt, zur Zerstörung von Additionsproducten längere Zeit mit alkoholischem Kali gekocht und wiederum mit Wasserdämpfen destillirt. Dasselbe wurde alsdann getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmenge ziemlich constant zwischen 204—207° überging. Ausserdem erhielt man eine ziemliche Menge Dibromthioxen.

Analyse: Ber. Procente: S 16.7, Br 41.8.
Gef. » » 14.8, » 41.1.

Die Analyse zeigte also, dass auch hier kein ganz reines Thioxenderivat erhalten war, sondern sich nebenbei stets Monobromxylol findet, das wegen der Nähe der Siedepunkte nicht entfernt werden konnte.

Sulfuriren des Monobromthioxens.

Um in das so erhaltene Monobromthioxen eine Sulfogruppe einzuführen, arbeitete ich, den Angaben Tohls[1]) folgend, in dieser Weise: Das stark gekühlte Product wurde in die zehnfache Menge gleichfalls stark gekühlte schwach rauchende Schwefelsäure eingetragen und so lange damit geschüttelt, dass noch ein wenig von dem hellen Oel auf dem dunklen Reactionsgemisch schwamm, und sich eben schweflige Säure zu entwickeln anfing. Dann wurde schnell in Eiswasser gegossen und das Ganze einige Zeit stehen gelassen. Da das gebromte Thioxen weit schneller sulfurirt wird als das Bromxylol, meinte ich auf diese Weise möglichst viel von dem letzteren als unangegriffenes Oel beseitigen zu können. Die rohe Säure wurde schliesslich zu-

[1]) Diese Berichte 27, 2834.

nächst mit Bleicarbonat gesättigt, und das in Wasser gelöste Bleisalz durch chemisch reine Soda in das Natriumsalz übergeführt.

Entbromen der Sulfosäure.

Zu dem Zwecke wurde die etwas eingeengte Lösung des Natriumsalzes mit frisch bereitetem Natriumamalgam geschüttelt, bis letzteres längere Zeit sich in der Flüssigkeit unverändert erhielt. Um zu sehen, ob alles Brom entfernt war, wurde eine Probe mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat ausgefällt. Dann wurde vom ausgeschiedenen Bromsilber abfiltrirt, der Ueberschuss an Silber mit Schwefelwasserstoff gefällt, vom Schwefelsilber abfiltrirt, Schwefelwasserstoff durch Erhitzen beseitigt und nochmals mit Amalgam geschüttelt. Erhielt man dann nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat keine Trübung mehr, so war das Brom beseitigt. Die Lösung wurde dann mit Salzsäure genau neutralisirt und zur Trockne eingedampft, wobei ein Salzgemisch von Chlornatrium, Bromnatrium und thioxensulfosaurem Natrium hinterblieb.

Das Chlorid der Sulfosäure, $C_4(CH_3)_2SHSO_2Cl$.

Das Salzgemisch wurde längere Zeit im Trockenschrank scharf getrocknet, fein gepulvert und dann mit ungefähr der gleichen Menge Phosphorpentachlorid verrieben. Dabei trat starke Erwärmung ein unter Entweichen von Phosphoroxychlorid. Nach einiger Zeit wurde das Reactionsproduct in Eiswasser eingetragen, das entstandene Sulfochlorid mit Aether extrahirt und getrocknet. Nach dem Verjagen des Aethers blieb ein gelbliches Oel mit stechendem Geruch, ähnlich dem des Benzolsulfochlorides.

Zur Darstellung von Thioxensulfamid, $C_4(CH_3)_2SHSO_2NH_2$ wurde das Chlorid mit einem grossen Ueberschuss von Ammoncarbonat in der Kälte verrieben, wobei sich ein trocknes gelbliches Gemisch bildete, dass einige Zeit sich selbst überlassen wurde. Dann wurde es zuerst mit kaltem Wasser decantirt und ausgewaschen, und schliesslich der Rückstand in heissem Wasser gelöst. Zur Reinigung wurde alsdann einige Zeit mit Thierkohle gekocht, abfiltrirt und erkalten gelassen. Aus den erkalteten Lösungen konnten nach und nach folgende Körper erhalten werden:

1. Am wenigsten löslich war ein in langen feinen spiessigen Nädelchen sich abscheidendes Product, dessen Schmelzpunkt nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 264° lag. Die Analyse stimmte mit dem für Thioxensulfamid berechneten Werthe:

Analyse: Ber. Procente: S 33.5.
Gef. » » 33.9.

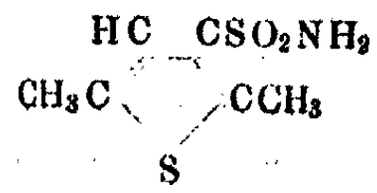
2. Etwas löslicher als das vorige war ein nach zweimaligem Umkrystallisiren in weissen, seidenglänzenden, Nadeln krystallisirender

Körper, der bei 258° unter Braunfärbung scharf schmolz. Auch für ihn stimmte die Analyse.

Analyse: Ber. Procente: S 33.50.
Gef. » » 33.63.

3. Aus der etwa auf die Hälfte eingedampften Lösung schieden sich seidenglänzende, oben und unten abgestumpfte prismatische Krystalle ab, deren Schmelzpunkt bei 225° lag. Leider konnten sie nicht analysirt werden.

4. Wurde endlich die Lösung stark eingeengt, so schieden sich allmählich nach längerer Zeit kleine Nädelchen ab, die bei 135° schmolzen. Ihrer geringen Menge wegen konnten sie nicht umkrystallisirt und analysirt werden. Nun erhielt ich aber durch die Freundlichkeit des Hrn. M. Kitt in Wien eine kleine Menge synthetisch dargestellten *p*-Thioxens, für die ich ihm hier bestens danke. Das aus diesem dargestellte Sulfamid zeigte einen gleichen Schmelzpunkt und gleichen Habitus, wie die oben beschriebenen Krystalle, so dass dieselben als *p*-Thioxensulfamid von der Formel



anzusehen sind.

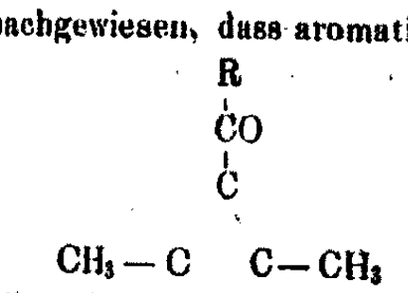
Heidelberg. Universitätslaboratorium.

482. Victor Meyer und G. Pavia: Ueber eine weitere Gesetzmässigkeit bei di-ortho-substituirten aromatischen Carbonylverbindungen.

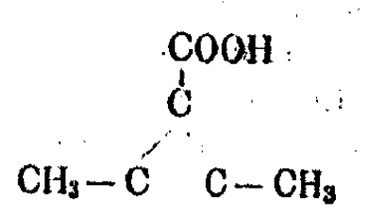
[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingegangen am 15. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Früher wurde nachgewiesen, dass aromatische Ketone der Formel

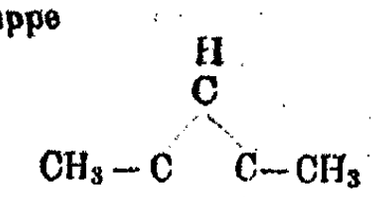


(in welchen R ein Alkoholradical bedeutet) keine Oxime und Hydrazone erzeugen; das Estergesetz sagt ferner aus, dass Säuren der analogen Formel:



durch Alkohol und Salzsäure nur sehr schwierig esterificirt werden. Namentlich die letztere Gesetzmässigkeit hat sich als sehr fruchtbar zur Trennung isomerer Säuren erwiesen.

Im Folgenden soll über eine weitere, auffallende Gesetzmässigkeit berichtet werden, welche zu den vorhergenannten in einem gewissen Gegensatze steht. Denn während bei den früheren Beobachtungen zwei orthoständige Alkylgruppen das Eintreten gewisser Reactionen verhinderten oder erschwerten, handelt es sich jetzt um Umsetzungen, welche durch die Gruppe



erleichtert, bezw. nur durch ihre Anwesenheit ermöglicht werden.

Während es bekanntlich nicht gelingt, in das Benzol nach der Friedel-Crafts'schen Reaction mehr als eine Acetylgruppe einzuführen, geben, wie ich kürzlich gezeigt, Mesitylen, Durol und Isodurol glatt Diacetylderivate, wenn man sie unter Anwendung ihres sechsfachen Gewichtes an Aluminiumchlorid acetylirt.

Diese drei Kohlenwasserstoffe haben nun das gemeinsam, dass die Acetylgruppen bei ihnen nothwendiger Weise zwischen zwei orthoständige Methylgruppen treten müssen, und die Annahme lag daher nahe, dass die Erscheinung auf dieser Anordnung der Atome beruhe. Um diesen Gedanken zu prüfen, haben wir auch das Benzol und seine Homologen untersucht.

Benzol gab unter keinen Umständen ein Diacetylderivat; ebenso wenig war ein solches zu erhalten, als Acetophenon mit 6 Gewichtstheilen Aluminiumchlorid nochmals zu acetyliren versucht wurde — während Acetomesitylen bei gleicher Behandlung leicht und glatt eine zweite Acetylgruppe aufnimmt.

Toluol, o- und *p*-Xylol gaben ebenso wenig Diacetylderivate.

Dies stimmt mit der gemachten Annahme überein; denn in allen diesen Fällen können die eintretenden Acetylgruppen gar nicht zwischen zwei orthoständige Methylgruppen treten.

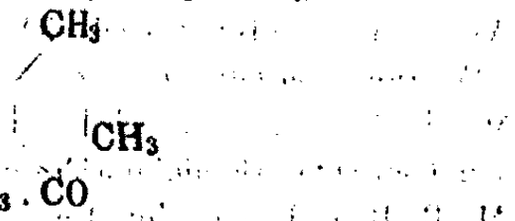
Anders verhält sich das *m*-Xylol. Bei diesem wird zwar, nach dem allgemeinen Orientirungsgesetz, keine starke Neigung zu einer Substitution zwischen zwei Methylgruppen herrschen, allein eine solche ist doch möglich. Dementsprechend nimmt denn auch das *m*-Xylol eine besondere Stellung ein. Bei der Acetylirung mit 6 Gewichtstheilen Aluminiumchlorid liefert es zwar in grosser Menge ein Monoketon, allein in kleiner Menge — ca. 2—3 pCt. — entsteht auch hier ein Diketon. Ebenso verhält sich das das monoacetylirte *m*-Xylol. Wird dies mit 6 Gewichtstheilen Aluminiumchlorid.

neu acetylirt, so bleibt wiederum der grösste Theil unverändert, aber 2—3 pCt. werden nochmals acetylirt. Durch häufige Wiederholung dieser Operation, bei welcher immer wieder die gleiche, kleine Menge diacetylirt wird, kann man schliesslich grössere Quantitäten Diacetyl-*m*-xylol gewinnen. Dieser Körper, welcher sich leicht durch Fractioniren vom Monoketon trennen lässt, bildet hübsche weisse Krystalle, welche bei 108° schmelzen und bei 306° — auffallender Weise nur 4° niedriger als das analoge Mesitylenderivat — sieden. Auch der Schmelzpunkt, welcher viel höher liegt, als der des Diacetomesitylens (46°) ist auffallend hoch. Die Analyse ergab indessen die Zusammensetzung eines Diacetylxylols.

Die Vorschrift zu seiner Darstellung ist ganz die neulich[1]) für Diacetomesitylen gegebene. Nach diesen Ergebnissen, welche noch durch weitere Studien verallgemeinert werden sollen, lässt sich die Gesetzmässigkeit dahin formuliren, dass die zweifache Acetylirung glatt und nahezu quantitativ dann verläuft, wenn beide Acetylgruppen zwischen zwei orthoständige Methylgruppen treten müssen. Sie bleibt ganz aus, wo dies nicht der Fall sein kann; da, wo eine Acetylgruppe zwischen zwei Methylgruppen treten kann, wo dies aber nach der Constitution des Kohlenwasserstoffes nicht nothwendig der Fall sein muss, kann eine zweimalige Acetylirung, jedoch nur in ganz beschränktem Maasse, eintreten.

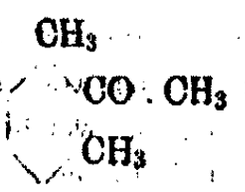
Hiernach ermöglicht ein beiderseitig in Orthostellung von Methylgruppen umgebenes Acetylradical den Eintritt einer zweiten Acetylgruppe.

Da nun Mesitylen, Durol und Isodurol nach ihrer Constitution kein anderes Acetoderivat geben können, als ein solches, dessen Acetyl jener Bedingung entspricht, so liefern sie bei weiterer Acetylirung gegen 100 pCt. eines Biacetylderivates. — Benzol, Toluol, Para- und Ortho-Xylol, welche unmöglich in solcher Weise substituirt werden können, geben mit Acetylchlorid keine Biderivate. Anders das Meta-Xylol. Nach den allgemeinen Erfahrungen wird dasselbe bei der Acetylirung vorzugsweise das Derivat



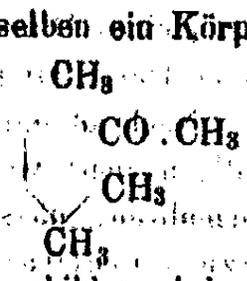
geben, welches einer weiteren Acetylirung nicht fähig ist. Nimmt man aber an, dass bei seiner Substitution eine kleine Menge (2—3 pCt.) des Isomeren

[1]) Diese Berichte 29, 1413.



gebildet würde, so müsste dies, nach dem zuvor Ermittelten, die Aufnahme einer zweiten Acetylgruppe ermöglichen. Sonach würden wenige Procente eines Biderivates entstehen, wie dies in der That der Fall ist.

Beim Pseudocumol haben wir unter keinen Umständen ein Biderivat erhalten. Es darf daher geschlossen werden, dass bei der Monacetylirung desselben ein Körper von der Formel:



nicht in merklicher Menge gebildet wird.

Wir fügen noch einiges über die Eigenschaften der behandelten Diketone an. Das Diacetomesitylen geht, wenn auch ganz rein angewandt, bei der Destillation zuerst als ein Oel über, welches im flüssigen Zustande eine prächtig grüne Fluorescenz zeigt. Hernach erstarrt es zu weissen langen Prismen. Das Xylolderivat erstarrt immer sofort zu harten weissen Krystallen, die durch Umkrystallisiren aus Ligroïn rein erhalten werden.

Die Analysen der beiden Körper ergaben:

Diacetylmesitylen:	Procente:	Ber.	C 76.47,	H 7.84.
»	»	Gef.	» 76.62,	» 7.87.
» *m*-Xylol:	»	Ber,	» 75.78,	» 7.36.
» »	»	Gef.	» 75.49,	» 8.09.

Schliesslich bemerken wir, dass die Gesetzmässigkeit sich noch durch folgende weitere Beobachtungen als eine allgemein gültige erwiesen hat.

Symm. Triäthylbenzol giebt nach Versuchen von Prof. Gattermann und Stud. Fritz, ganz wie Mesitylen, ein schön krystallisirendes Diacetylderivat.

Aethylmesitylen verhält sich ebenso, wie Prof. Jannasch mit Stud. Wigner constatirt hat.

Mesitylen und gechlortes Chloracetyl geben, mit dem 6fachen Gewichte Aluminiumchlorid behandelt, nach Versuchen von Frl. M. B. Breed, ein gut krystallisirendes Diketon der Formel:

$$C_6H(CH_3)_3(CO \cdot CH_2 \cdot Cl)_2.$$

Die Diacetylirung bietet somit ein sehr bequemes Verfahren, um rasch und mit kleinen Mengen Substanz zu ent-

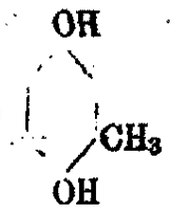
scheiden, ob ein 3- oder 4-fach alkylirtes Benzol Substituenten in der Stellung 1, 3, 5 enthält oder nicht.

Wegen der grossen Krystallisationsfähigkeit der Diacetylderivate genügt meist eine Menge von 1 g oder selbst weniger des Kohlenwasserstoffes, um die symmetrische Structur seines Substituenten nach dieser Methode festzustellen. —

Das neue Verfahren wird gegenwärtig benutzt, um eine neuerdings aufgetretene wichtige Frage der Entscheidung näher zu bringen. Bekanntlich wurde vor Kurzem fast gleichzeitig von Lucas im Würzburger und von Sohn im hiesigen Universitäts-Laboratorium gezeigt, dass man aus Mesitylen beim Einführen einer Carboxylgruppe, neben der normalen Mesitylencarbonsäure, kleine Mengen der isomeren Hemellitholcarbonsäure enthält. Hr. Prof. Hantzsch schloss hieraus, dass das »Mesitylen aus Aceton« ein Gemenge von viel Mesitylen mit wenig Hemellithol sei, während es mir wahrscheinlicher ist, dass das Mesitylen einheitlich ist, dass aber beim Carboxyliren ein Theil desselben in ein Isomeres umgewandelt wird. Zur Stütze dieser letzteren Ansicht dient die gleichzeitig in diesem Hefte (S. 2569) erscheinende Abhandlung von Wöhler und mir, in welcher gezeigt ist, dass man aus absolut reinem festen Durol durch Carboxyliren die Carbonsäuren aller drei Durole erhalten kann[1]).

Nun wird Mesitylen beim Acetyliren mit 6 Gewichtstheilen Aluminiumchlorid anscheinend vollständig in Diacetylderivat übergeführt, während aus Hemellithol so nur ein Monoacetylderivat entstehen kann. Es konnte aber — wenigstens, bei Versuchen in kleinerem Maasstabe — bisher aus »Mesitylen aus Aceton« keine Fraction isolirt werden, welche nicht vollständig diacetylirbar war. Dies scheint gegen das Vorkommen von Hemellithol in demselben zu sprechen. Um die Frage genauer zu prüfen, habe ich mir aus der Fabrik von Dr. Heinrich Koenig & Co. die höher siedenden Antheile, welche beim Fractioniren des Mesitylens abfallen, senden lassen, und gedenke, dieselben einer nochmaligen systematischen Prü-

[1]) Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit der bisweilen Methylgruppen ihren Ort im Benzolkern wechseln, zeigt sich besonders deutlich an einem Beispiel, auf welches mich Hr. Prof. Bamberger freundlichst aufmerksam gemacht hat. Wie er fand (Festschrift der Naturforschenden Gesellschaft, Zürich 1896, II. Theil, pag. 180) wird ein solcher Wechsel beim $p\text{-}C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH.OH}$ schon durch blosses Stehenlassen mit verdünnter Schwefelsäure hervorgerufen, indem



gebildet wird.

fung mit Chloracetyl zu unterziehen. Da das Hemellithol 10° höher siedet als Mesitylen, so sollte aus diesen Antheilen sicher ein Monoacetylderivat isolirbar sein, wenn thatsächlich aus Aceton neben dem Mesitylen auch der isomere Kohlenwasserstoff gebildet wird.

Da auch Hr. Lucas im Würzburger Universitäts-Laboratorium die Frage experimentell studirt, so wird hoffentlich bald eine bestimmte Entscheidung gegeben werden können, ob das »Mesitylen aus Aceton« mehrere Trimethylbenzole enthält, oder ob es, wie bisher angenommen, ein einheitliches, symmetrisches Benzolderivat ist.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

483. Victor Meyer und Lothar Wöhler: Ueber Durolcarbonsäuren.

(Eingegangen am 15. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Das Interesse, welches die drei isomeren Durolcarbonsäuren in Folge der Untersuchungen über Esterbildung erlangt haben, und die vollkommen unrichtigen Angaben über die Eigenschaften dieser Säuren, welche in jüngster Zeit von Claus gemacht worden sind[1]), legten den Wunsch nahe, diese Säuren noch einmal darzustellen und genau zu untersuchen.

Wie der Eine von uns schon früher mittheilte[2]), hatte Hr. Prof. Gattermann einen Theil dieser Aufgabe erfolgreich übernommen; er hat jetzt die Carbonsäure des Isodurols, welche Claus als »Oel« beschrieben hat, in Gestalt einer prächtig krystallisirenden, scharf bei 164° C. schmelzenden Säure erhalten. Wie nach dem Estergesetz vorauszusehen war, gab sie bei der Behandlung nach E. Fischer keinen Ester.

Auch die Carbonsäure des Prehnitols (1, 2, 3, 4-Durols) ist von Claus als »Oel« beschrieben worden. Dabei hat er offenbar übersehen, dass die Säure schon vor Jahren von Gottschalk[3]) in Rostock dargestellt und als Krystalle vom Schmp. 165° beschrieben worden ist, — eine Angabe, welche wir bestätigen können. — Wie nach dem Estergesetze vorauszusehen war, lieferte sie bei der Behandlung nach Emil Fischer quantitativ Ester. Diese durchgreifende Verschiedenheit im chemischen Verhalten der beiden isomeren Säuren ist im vorliegenden Falle zu ihrer Unterscheidung um so werthvoller, als beide nahezu bei der gleichen Temperatur [164° und 165°] schmelzen.

[1]) Journ. prakt. Chem. 52, 529—532. [2]) Diese Berichte 20, 831.
[3]) Diese Berichte 20, 3286.

Was endlich die Carbonsäure des festen Durols anbelangt, so gab Claus für sie anfangs den Schmp. 109°, später 127° an. Wie schon nachgewiesen[1]), hat der Autor damals diese Säure nicht in Händen gehabt. Er übersah, dass Jacobsen dieselbe vor Jahren bereitet und für sie den Schmp. 179° angegeben hatte[2]). Wie vorauszusehen war, gab diese Säure bei der Behandlung nach E. Fischer keinen Ester.

Bei der Besprechung dieser Säure, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Erb untersuchte, ist mitgetheilt worden[3]), dass dieselbe bei 178° schmolz (nach Jacobsen 179°), dass sie aber zuvor erweicht, während die anderen Säuren dieser Reihe dies nicht thun, sondern ganz plötzlich schmelzen. Es erschien daher wünschenswerth, sie einer erneuten Reinigung zu unterziehen, um auch sie von ganz scharfem und plötzlich eintretenden Schmelzpunkte zu erhalten. Diese Aufgabe haben wir durchgeführt und berichten im Folgenden darüber.

Darstellung der Durolcarbonsäure.

Die Säure wird nach dem Verfahren von Jacobsen — Behandlung von Durol mit Phosgen — stets nur in sehr geringen Mengen erhalten. Viel besser erhält man sie nach dem Verfahren von Gattermann, dessen Durchführung näher beschrieben sei. Hierbei möge folgende Bemerkung vorausgeschickt sein: Reines festes Durol liefert, wenn man dasselbe kurze Zeit mit wenig Chloraluminium und Harnstoffchlorid behandelt, nur die Carbonsäure des festen Durols, welche beim Wiederabspalten von Kohlensäure reines festes Durol giebt. Arbeitet man dagegen mit viel überschüssigem Aluminiumchlorid, und lässt man dieses längere Zeit einwirken, so wird ein Theil umgelagert, und man erhält neben der Durolcarbonsäure eine kleine Menge von Prehnitylsäure. Da diese Säuren aber äusserst leicht durch Esterificirung zu trennen sind, und da beim Arbeiten mit wenig Chloraluminium und bei kurzer Versuchsdauer die Ausbeute an Säuren nur gering ist, so haben wir es dennoch vorgezogen, die Säure durch andauernde Behandlung mit überschüssigem Aluminiumchlorid zu bereiten und die so erhaltene rohe Säure durch ein einfaches Verfahren zu reinigen.

Das zur Darstellung des Säureamides erforderliche Harnstoffchlorid bereitet man durch Ueberleiten eines lebhaften Stromes von Phosgen über Chlorammonium, das am besten in einer mit gekühlter Vorlage verbundenen tubulirten Retorte auf 250—300° im Luftbade erhitzt wird. 4 bis 5 ccm des erhaltenen Harnstoffchlorides werden zu einer Lösung von 5 g Durol in 25 g Schwefelkohlenstoff gegeben,

[1]) Diese Berichte 29, 831.
[2]) Diese Berichte 22, 1223.
[3]) Diese Berichte 29, 831.

und allmählich 15 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugefügt. Das Gemisch wird einen Tag lang sich selbst überlassen, der Schwefelkohlenstoff alsdann abgegossen, und die festen Aluminiumverbindungen mit Wasser zersetzt. Das sich abscheidende Amid ballt sich zu einer compacten Masse zusammen, die mit Aether aufgenommen und zur Entfernung von Cyanursäure, die bei der Darstellung des Harnstoffchlorides in kleinen Mengen sich bildet, mit Sodalösung gewaschen wird. Nach dem Verdampfen des Aethers wird etwa vorhandenes unverändertes Durol mit Wasserdampf abgetrieben, und das so gereinigte Durolcarbonsäureamid aus Wasser umkrystallisirt. Es zeigt einen unscharfen Schmp. von 150—160°, der selbst nach oftmaligem Umkrystallisiren aus Wasser oder Ligroïn nicht scharf wird und constant bleibt. Dies hat seinen Grund darin, dass bei dieser Art des Arbeitens, wie schon erwähnt wurde und nachher genau gezeigt wird, neben dem Amid der Durolcarbonsäure das Amid ihrer Isomeren durch Umlagerung in geringer Menge entsteht. Ein reines Amid wird erhalten, wenn man 2 g Durol in Schwefelkohlenstoff mit 2 g Harnstoffchlorid und nur 2 g Aluminiumchlorid unter Eiskühlung mischt, und unmittelbar darauf nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs das Reactionsgemisch mit viel Eiswasser zersetzt, das feste Amid abfiltrirt und wie oben beschrieben von Cyanursäure und Durol befreit. Es resultirt alsdann schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser ein reines Amid vom scharfen Schmp. 178°, wonach die frühere Angabe von Gattermann (172—73) zu berichtigen ist. Die Ausbeute an Amid unter diesen Bedingungen ist indessen eine so geringe, dass sie zur Darstellung grösserer Mengen Säure nicht zu empfehlen ist. Es wurde daher nach der ersten Methode verfahren, die eine fast quantitative Ausbeute an Amid, freilich neben einem Isomeren, liefert, und zur Reindarstellung der Säure der Weg über den Ester eingeschlagen.

Das Gemisch der isomeren Amide wurde nach der Bouveault'schen Methode[1]), die von Hrn. Prof. Gattermann verbessert und uns so zur Verfügung gestellt wurde, verseift. In Portionen von je 2 g wird danach das Amid mit 30 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) bis zum Kochen erhitzt, wobei es sich klar löst, und während des Kochens aus einer Pipette, die bis auf den Boden des Becherglases reicht und zugleich als Rührer dient, 25 ccm einer 10 procentigen Natriumnitritlösung tropfenweise hinzugefügt. Man lässt noch wenige Minuten kochen, kühlt ab, zieht mit Aether aus und trennt durch Zusatz verdünnter Natronlauge die Säure von unverändertem Amid. Die aus dem Salz mit Salzsäure abgeschiedene Säure zeigt, aus Ligroïn umkrystallisirt, der Unreinheit des Amids entsprechend, einen un-

[1]) Diese Berichte 26, Ref. 773.

scharfen Schmelzpunkt. Sie wurde daher durch Esterification nach Emil Fischer gereinigt, d. h. mit der sechsfachen Menge Methylalkohol, der 3 Gewichtsprocente Salzsäure enthält, 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die unverändert gebliebene Durolcarbonsäure kann nun durch Alkali von einer kleinen Menge Ester getrennt werden. Die aus demselben durch Verseifung mit alkoholischem Kali leicht erhaltene Säure erwies sich als

Prehnitolcarbonsäure

[Carbonsäure des 1,2,3,4-Durols] vom Schmp. 163—165° C. Bei der Behandlung nach E. Fischer wurde sie quantitativ in Ester übergeführt.

Aus diesen Mittheilungen ergiebt sich, dass das Durol beim andauernden Behandeln mit Harnstoffchlorid und Chloraluminium in grossem Ueberschusse zum Theil sich umlagert, während beim raschen Arbeiten und unter Vermeidung eines Ueberschusses an Aluminiumchlorid keine Umlagerung stattfindet[1]. —

Die gewonnene

Durolcarbonsäure

lässt sich durch Umkrystallisiren nicht auf völlig scharfen Schmelzpunkt bringen. Wir schritten daher zur Darstellung ihres

Methylesters.

Man erhält denselben durch sechsstündiges Einleiten eines lebhaften Salzsäurestromes in die kochende Lösung der Säure in der sechsfachen Menge Methylalkohol. Mit Aether und Natronlauge trennt man ihn von der unveränderten, ziemlich geringen Menge Säure. Durch Krystallisiren aus Alkohol erhält man den Ester absolut rein als vollkommen einheitliche Blättchen, die ganz scharf und plötzlich bei 58° C. schmelzen und geruchlos sind. Claus, welcher dem Ester den Schmp. 79—81° und einen angenehmen Geruch zuschreibt, hat den Ester einer andern Säure in Händen gehabt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}O_2$.

Procente: C 75.00, H 8.33.

Gef. » » 75.03, » 8.57.

Wird dieser Ester 6 Stunden lang mit conc. alkoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht, so wird er vollkommen verseift, wonach die Angabe von Jacobsen, dass er nicht verseifbar sei,

[1]) Ich theile hier, mit Zustimmung von Prof. Gattermann, mit, dass dieser über derartige Umlagerungen eine eingehende Untersuchung angestellt hat. Er hat dabei gefunden, dass man aus reinem, festen Durol unter gewissen Bedingungen — beim langen Behandeln mit Harnstoffchlorid und viel Aluminiumchlorid — die Carbonsäureamide aller drei Durole erhalten kann, dass also dabei die Methylgruppen des Durols nach jeder überhaupt möglichen Stellung verschoben werden. V. Meyer.

zu berichtigen ist. Die so erhaltene Säure wird aus Ligroïn umkrystallisirt; sie schmilzt nun, ohne das geringste Erweichen zu zeigen, vollkommen scharf und plötzlich bei 176.5°. Dieser Schmelzpunkt bleibt bei erneutem Umkrystallisiren constant; er ist als der Schmelzpunkt der völlig reinen Säure anzusehen.

Rückwandlung in Durol.

Da bei der Carboxylirung die von Gattermann und von uns nachgewiesenen Umlagerungen eintreten, so war nun zu beweisen, dass die fragliche Säure wirklich die Carbonsäure des festen Durols sei. Sie wurde deshalb mit Kalk destillirt und so reines Durol gewonnen, dessen Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisiren bei 78° C. lag.

Die Hauptresultate dieser Arbeit sind die folgenden: Es wurde in Uebereinstimmung mit Gattermann gefunden, dass die Einführung von Carboxyl nach der Gattermann'schen Methode beim Durol unter gewissen Bedingungen zur Verschiebung der Methylgruppen führt; es wurde aber auch genau festgestellt, in welcher Weise man arbeiten muss, damit diese Umlagerung vollständig ausbleibt. Es wurde ferner gezeigt, dass die drei Durolcarbonsäuren, deren Eigenschaften nunmehr genau bekannt sind, sich vollkommen entsprechend dem Estergesetz verhalten. Die Säuren des Durols und Isodurols, welche beide die Gruppe

$$\begin{array}{c} COOH \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$$

enthalten, liefern bei der Behandlung nach Emil Fischer keinen Ester. Die Carbonsäure des Prehnitols, welche die Gruppe

$$\begin{array}{c} COOH \\ H \quad CH_3 \end{array}$$

enthält, liefert bei der Behandlung nach E. Fischer quantitativ Ester.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

484. P. Friedländer und W. H. Kielbasinski: Berichtigung.

(Eingegangen am 27. October.)

Vor Kurzem beschrieben wir unter anderen Sulfoderivaten isomerer Naphtylendiamine zwei Diamidonaphtalindisulfosäuren, die sich von demselben Naphtylendiamin 1.6 ableiten. Die eine dieser Säuren entsteht nach den Angaben des D. R.-P. 72665 von Kalle & Co. durch Dinitriren und Reduction aus der Armstrong'schen 1.5-Naphtalindisulfosäure und besitzt demnach die Constitution 1:6:4:8 ($NH_2 : NH_2 : SO_3H : SO_3H$). Die zweite leitet sich in derselben Weise von der 1.6-Naphtalindisulfosäure ab und besitzt die Constitution 1.6.3.8.

Durch ein Versehen sind in der Publication beide Säuren vertauscht, so dass der als 1.6.Naphtylendiamin.4.8.disulfosäure beschriebenen Säure die Stellung 1.6.3.8 zukommt und umgekehrt.

Berichtigend möchten wir an dieser Stelle noch bemerken, dass unsere Annahme, die Darstellung einer einheitlichen 1.5-Naphtalindisulfosäure sei technisch kaum ausführbar, nicht zutrifft; die Säure lässt sich vielmehr, wie uns freundlichst mitgetheilt wurde, in Form ihres in Kochsalzlösung schwer löslichen sauren Natronsalzes sehr leicht isoliren.

Wien. technolog. Gewerbemuseum.

A. W Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr 45/46.

Sitzung vom 9. November 1896.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende sagt, seit der letzten Sitzung habe die Gesellschaft äusserst schmerzliche Verluste erlitten, er habe ihr zunächst Kunde von dem unerwartet erfolgten Tode ihres Vorstands-Mitgliedes

Eugen Baumann

in Freiburg i. Br. zu geben.

Von dem Vorsitzenden aufgefordert, widmet Hr. Tiemann dem Verstorbenen, mit dem er durch langjährige Freundschaft eng verknüpft war, den folgenden Nachruf:

Der Mann, dessen Andenken trauernd zu feiern es heute gilt, und dessen Bild in das Gedächtniss der Fachgenossen zurückgerufen werden soll, war der besten einer und gehörte zu den hervorragendsten Vertretern der physiologischen Chemie. Auf der Höhe des Lebens stehend und in der Fülle der Manneskraft, in einem sich stetig erweiternden Kreise lernbegieriger Schüler mit Schaffensfreudigkeit wirkend, ist er nach kurzem Unwohlsein am Morgen des dritten November im noch nicht vollendeten fünfzigsten Lebensjahre durch einen jähen Tod der Wissenschaft und den Seinen entrissen worden.

Baumann ist am 12. December 1846 als zweiter Sohn des Apothekers J. Baumann in Cannstatt geboren. Er besuchte daselbst die Lateinschule und später das Obergymnasium in Stuttgart. Nach Erlangung des Reifezeugnisses im Herbst 1864 fasste er den Entschluss, zunächst die pharmaceutische Laufbahn zu verfolgen, und hörte alsbald Vorlesungen an der Stuttgarter technischen Hochschule. Hermann v. Fehling, dessen besonderes Interesse er schnell erweckte, führte ihn im Liebig'schen Geiste in die chemische Wissenschaft ein. In der Apotheke seines Vaters in Cannstatt machte er sich gleichzeitig mit der pharmaceutischen Praxis vertraut

Im Frühling 1867 beginnen Baumann's Wanderjahre. Auf Fehling's Rath suchte er zuerst die Heimath dieses Forschers, die

alte Hansastadt Lübeck auf, wo er etwa ein Jahr in einer Apotheke als Gehülfe thätig war. Dann trieb ihn die schwäbische Wanderlust weiter in die Ferne; er ging nach Gothenburg in Schweden und fand im Laboratorium des dortigen Apothekers J. G. Cavalli ausgiebige Gelegenheit, die Herstellung pharmaceutischer Präparate im Grossen zu erlernen. In die Heimath zurückgekehrt, bezog er im Frühling 1870 die Universität Tübingen, absolvirte daselbst schon im Juli desselben Jahres das pharmaceutische Staatsexamen und wurde sodann Assistent von Hoppe-Seyler. Das Zusammenarbeiten mit diesem eigenartigen, tiefsinnigen Forscher ist bestimmend für die wissenschaftliche Richtung geworden, welche Baumann seitdem eingeschlagen hat. Zur Lösung des Lebensräthsels durch eigene Versuche beizutragen, soweit dies mit chemischem Rüstzeuge geschehen kann, die verwickelten chemischen Vorgänge im Organismus der Lebewesen nach Möglichkeit aufzuklären und sie in einfache im Laboratorium ausführbare chemische Reactionen zu zergliedern, war hinfort seine Lebensaufgabe.

Nach seiner im Frühling 1872 noch in Tübingen erfolgten Promotion ist Baumann im Sommer desselben Jahres als erster Assistent von Hoppe-Seyler nach Strassburg i. E. übergesiedelt. Er trat mit seinem Lehrer in den Kreis der Männer ein, welchen das Vaterland die Aufgabe gestellt hatte, die geistige Rückeroberung der ihm durch die deutschen Waffen wieder zugeführten alten Reichslande als Pioniere deutscher Wissenschaft nach Kräften zu fördern. In Strassburg hat Baumann im regsten Verkehr mit Hoppe-Seyler und anderen bedeutenden, an die reorganisirte Universität berufenen Männern, insbesondere auch mit A. v. Baeyer und seinen Schülern, gestanden und dabei die mannichfaltigsten Anregungen erhalten. Er hat dieser Zeit und dieser Männer oft mit freudiger Dankbarkeit gedacht.

Der Verewigte hat viel und andauernd gearbeitet, und der Erfolg hat seinem Mühen und Streben auch nicht gefehlt. Seit dem Sommer-Semester 1876 in Strassburg als chemischer Docent habilitirt, wurde Baumann bereits in dem darauf folgenden Jahre von E. du Bois-Reymond als Vorsteher der chemischen Abtheilung des neuerbauten physiologischen Instituts nach Berlin berufen. Die Strassburger medicinische Facultät promovirte den scheidenden jungen Docenten zum Doctor med. honoris causa, um der Werthschätzung seiner wissenschaftlichen Leistungen einen prägnanten Ausdruck zu geben.

In Berlin hat Baumann während sieben Jahren, von 1877—1883, eine vielseitige und fruchtbare Thätigkeit entwickelt. Anfangs in der philosophischen Facultät habilitirt, erhielt er bald den Professortitel und gehörte seit März 1882 der medicinischen Facultät als Extraordinarius an.

Das Baumann'sche Laboratorium war schnell überfüllt. Erfahrene Mediciner suchten unter seiner Leitung schwierige physiologische Probleme zu lösen. Die Studirenden wurden von ihm in besonderen Kursen mit den für die Medicin in Betracht kommenden Theilen der chemischen Wissenschaft theoretisch und praktisch unterwiesen. Chemiker und Pharmaceuten stritten sich um die übrigen im Baumann-schen Laboratorium noch vorhandenen Plätze.

Abhold jeder einseitigen, den Blick des Forschers beengenden Fachbildung trat Baumann in Berlin in nahe Beziehungen nicht nur zu Mitgliedern der medicinischen, sondern auch der übrigen Facultäten und anderen Vertretern naturwissenschaftlicher Disciplinen; er war ein gern gesehener Gast im Hause A. W. v. Hofmann's und bemühte sich, wie dieser Meister, die Fachkenntnisse seiner Schüler auf breitester allgemein wissenschaftlicher Grundlage aufzubauen.

Im Jahre 1883 als Nachfolger von Babo's auf den chemischen Lehrstuhl der medicinischen Facultät in Freiburg i/Br. berufen, hat er im gleichen Sinne wie in Berlin bis zu seinem Dahinscheiden weiter gewirkt und sich in der Schwarzwald-Universität, getragen von der Achtung und Zuneigung seiner Collegen, einen so beglückenden Wirkungskreis geschaffen, dass er daselbst verblieb, als im vorigen Jahre nach Hoppe-Seyler's Ableben der ehrenvolle Ruf an ihn erging, das Amt seines Lehrers zu übernehmen.

Baumann hat eine Reihe bedeutsamer chemischer Untersuchungen ausgeführt. Viele derselben haben ein erhöhtes Interesse noch dadurch erlangt, dass von ihren Ergebnissen aus Licht sich über weite und wichtige Gebiete der Physiologie und Medicin verbreitete.

Wie nur wenigen Chemikern ist es Baumann gelungen, in die Physiologie und Medicin einzudringen und sich mit den Aufgaben und Zielen derselben vertraut zu machen. Im Sinne der Lebensaufgabe, welche er sich gestellt, hat er sich niemals mit der Ermittelung der chemischen Thatsachen allein begnügt, sondern vielmehr die Resultate seiner Forschungen stets auch physiologisch zu verwerthen gesucht, vielfach mit grossem Glück.

Sehen wir ab von den Untersuchungen über Schwefelharnstoff, Cyanamid, Sarkosin und Methylhydantoïnsäure, mit denen er sich in die Wissenschaft einführte, so bedeutet gleich seine erste grössere Arbeit auf physiologischem Gebiete, die Entdeckung der gepaarten Schwefelsäuren im Harn, eine That, welche der klinischen Forschung ein neues Arbeitsgebiet eröffnete. Er erkannte, dass der Harn ausser Alkalimetallsulfaten noch Schwefelsäure enthält, welche esterartig mit Resten aromatischer Körper, wie Phenol, Kresol, Indoxyl, Skatol, aromatischen Oxysäuren etc. gepaart ist. Er stellte fest, dass diese aromatischen Körper bei Fermentationen bezw. der Fäulniss von

Proteïnsubstanzen entstehen, und lehrte die Beziehungen kennen, welche zwischen der Intensität der Eiweissfäulniss im Darm und der Menge der im Harn ausgeschiedenen Aetherschwefelsäuren bestehen.

Die elegante Methode zur künstlichen Darstellung von Phenoläthersch wefelsäuren, welche Baumann ausgearbeitet hat, ist in chemischer Beziehung von grossem Interesse.

Viele Arbeiten Baumann's und seiner Schüler sind den bei Eiweiss-Fermentationen entstehenden Spaltungsproducten der Eiweisskörper sowie dem Schicksal der aromatischen Substanzen im Thierkörper gewidmet. Eine derselben führte ihn zum Studium des Cystins, einer organischen Verbindung, welche in seltenen Fällen im Harn auftritt und Veranlassung zur Bildung von sogenannten Cystinsteinen geben kann. Im Verein mit C. Preusse stellte er aus dem Harn von Hunden, denen Brombenzol oder ein anderes halogensubstituirtes Benzol eingegeben worden war, die Bromphenylmercaptursäure dar, welche bei der hydrolytischen Spaltung in Essigsäure und Bromphenylthioamidomilchsäure zerfällt. Baumann erkannte, dass diese Verbindung in nächster Beziehung zum Cystin steht, nämlich ein bromphenylsubstituirtes Cysteïn ist. Cysteïn aber lässt sich durch Anlagerung von Wasserstoff unschwer aus Cystin gewinnen, welches durch diese Versuche als das Disulfid der α-Amidothiomilchsäure charakterisirt wurde.

Das weitere Studium des Cystins und der cystinartigen Verbindungen führte ihn zur Auffindung der aus Mercaptanen einerseits und Aldehyden und Ketonen andererseits entstehenden Condensationsproducte — der Mercaptale und Mercaptole — und zur Entdeckung der bekannten Schlafmittel, Sulfonal und Trional, welche durch Oxydation von Mercaptolen gewonnen werden. Ihre segensreiche Wirkung wird von vielen Tausenden an Schlaflosigkeit Leidender gepriesen. Das Studium dieser Substanzen ist weiter Anlass zur Untersuchung der Thioaldehyde und Thioketone geworden. Baumann hat diese Körperklassen in eingehendster Weise untersucht und ausgebaut, dabei eine Reihe äusserst bemerkenswerther Isomeriefälle festgestellt und dadurch zur Entwickelung der stereochemischen Anschauungen einen bedeutsamen Beitrag geliefert.

Neben Cystin wies Baumann zusammen mit v. Udrański im Harn wie auch in den Excrementen Cystinkranker wiederholt zwei Diamine, das Penta- und das Tetramethylendiamin, nach, welche nach Brieger nur bei bestimmten, durch specifische Bacterien eingeleiteten Eiweisszersetzungen entstehen und bisher im Darm und Harn von Cholerakranken nachgewiesen worden sind. Der Baumann'sche Befund änderte die Auffassung von dem Wesen der Cystinurie völlig und deutete darauf hin, dass diese Krankheit durch Infection des Darmes mit specifischen Mikroorganismen bedingt und als Darm-Mykose aufzufassen sei.

Wie seinen Lehrer Hoppe-Seyler, so hat auch Baumann wiederholt die Activirung des Sauerstoffs beschäftigt. Beide suchten durch äusserst sinnreiche Versuche die merkwürdige Rolle aufzuklären, welche der an und für sich so indifferente Sauerstoff bei den erstaunlichen, im Organismus der Lebewesen andauernd erfolgenden Oxydationsvorgängen spielt.

Jenes Reagens, welches die Isolirung der genannten Diamine aus dem Harn ermöglicht hatte, — das Benzoylchlorid — hat Baumann auch für andere Zwecke gute Dienste geleistet. Mit seiner Hülfe ist es ihm gelungen, aus normalem Harn die Benzoësäureester von Traubenzucker und einem dextrinartigen Kohlenhydrat zu gewinnen und so die alte Streitfrage, ob Glucose ein steter Bestandtheil des Harns sei oder nicht, im positiven Sinne zu entscheiden. Weitere Arbeiten Baumann's beschäftigen sich mit der Alkaptonurie, einer seltenen Stoffwechselanomalie, deren Hauptsymptom in dem Eintreten einer dunklen Färbung des Harns beim Stehen an der Luft oder auf Zusatz von Natronlauge besteht. Im Verein mit Wolkow stellte Baumann fest, dass es die von ihm entdeckte Homogentisinsäure ist, welche dem Harn diese Eigenschaft verleiht, und dass Tyrosin, in den Organismus der an Alkaptonurie Leidenden eingeführt, auffallender Weise in Homogentisinsäure umgewandelt wird. Der Uebergang von Tyrosin in die völlig anders constituirte Homogentisinsäure kann nur durch äusserst complicirte, zur Zeit noch nicht durchsichtige chemische Reactionen erfolgen. Baumann ist zu der Annahme geneigt, dass dabei Mikroorganismen eine wesentliche Rolle spielen, und dass daher die Umwandlung der einen Verbindung in die andere im Darm eintritt.

Die letzte grosse Entdeckung Baumann's, deren Tragweite noch nicht zu übersehen ist, und welche seinen Namen in den weitesten Kreisen auch des Laienpublicums bekannt gemacht hat, besteht in der Feststellung der Thatsache, dass Jod ein regelmässiger Bestandtheil der Schilddrüse ist. Vorher hatte man von dem Vorhandensein dieses Elements im Thierkörper keine Ahnung. Im Verein mit Roos konnte Baumann nachweisen, dass Jod sich in der Schilddrüse in Form einer organischen Verbindung vorfindet, und dass die aus der Schilddrüse dargestellte jodhaltige organische Substanz das wirksame Prinzip der seit einiger Zeit wieder als Heilmittel verwandten Schilddrüsenpräparate darstellt. Durch diese Entdeckung ist die physiologische Wirkung des Jods dem Verständniss näher gerückt und der Schilddrüsentherapie eine wissenschaftliche Grundlage geschaffen.

Die badische Regierung hat Baumann noch kürzlich durch Ernennung zum Hofrath ausgezeichnet. Dem Vorstande unserer Gesellschaft gehörte der Dahingeschiedene vom Jahre 1879 bis 1883 als stellvertretender Schriftführer und später mehrere Male als auswärtiges Mitglied an.

Baumann's Arbeiten sichern ihm ein dauerndes ehrendes Andenken. Seine Freunde, wie alle, welche das Glück gehabt haben, ihm im Leben nahezutreten, beklagen bei seinem Heimgange nicht nur das vorzeitige Ableben des begabten Forschers, sondern auch den schweren und herben Verlust des liebenswürdigen und edlen Mannes. Seine Hinterbliebenen beweinen den viel zu früh geschiedenen Gatten und Vater.

Der Vorsitzende theilt sodann der Versammlung noch einen zweiten schweren Verlust mit, welchen die Wissenschaft und die Gesellschaft vor wenigen Tagen erfahren haben. Am 5. November starb ebenso plötzlich, wie Baumann, zu Paris das auswärtige Mitglied

Alphonse Combes

im Alter von 38 Jahren.

Seine wissenschaftliche Laufbahn hat Combes als Schüler des Herrn Charles Friedel, welchem er auch durch die Bande der Verwandtschaft nahe stand, begonnen, und er ist dauernd der Arbeitsrichtung seines Lehrers treu geblieben. Bei dem Versuch, die Friedel-Crafts'schen Synthesen, welche in der aromatischen Gruppe so reiche Früchte gebracht hatten, auf die aliphatischen Säurechloride zu übertragen, beobachtete Combes eigenthümliche Verbindungen dieser Substanzen mit dem Aluminiumchlorid, welche bei der Zersetzung mit Wasser β-Diketone lieferten. Das so erhaltene einfachste Glied dieser Klasse, das Acetylaceton, welches zugleich das erste Diketon der Fettreihe war und durch Reactionsfähigkeit das ältere Benzoylaceton noch übertraf, wurde von Combes in ausgedehnter Weise für weitere Synthesen verwerthet. Dahin gehören die Reduction und die Alkylirung des Diketons, sodann der Aufbau kohlenstoffreicherer einfacher Ketone, ferner die Bereitung von Chinolinen und Amidochinolinen, von Pyrazolen und Hydropyridinen. In besonders origineller Weise benutzte er endlich das Acetylaceton, um die Valenz des Aluminiums und das Atomgewicht des Berylliums zu controlliren; denn die Verbindungen dieser beiden Metalle mit dem Diketon sind merkwürdiger Weise so leicht flüchtig, dass ihre Dampfdichte mit voller Schärfe bestimmt werden konnte.

Sehr regen Antheil nahm Combes während vieler Jahre an den Arbeiten unserer Schwestergesellschaft, der Société chimique de Paris, welche seine Verdienste durch die Wahl zum Präsidenten für das Jahr 1893 ehrte. Ebenso thätig war er als Mitglied der unter dem Vorsitz des Hrn. Friedel in Paris tagenden Commission für die Reform der chemischen Nomenclatur und betheiligte sich in gleicher Eigenschaft an den Arbeiten des Ostern 1892 in Genf abgehaltenen internationalen Congress. Alle Theilnehmer an dieser interessanten

Versammlung werden sich des liebenswürdigen, von tiefem wissenschaftlichen Interesse erfüllten Fachgenossen gerne erinnern und seinen frühen Heimgang wehmüthig beklagen. In der Wissenschaft aber ist seinen Leistungen ein ehrendes Andenken gesichert.

Die Versammlung erhebt sich zu Ehren der Gestorbenen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Gray, Thomas, Glasgow;
Kellas, Alexander, London;
Osius, F. W., Giessen;
Houben, Josef, } Bonn;
Jagelki, Wilhelm, } Bonn;
Sears, Arthur, Boston;
Lehnert, Dr. H., Waschwitz;
Bailey, James R., Austin;
Schwalbe, Dr. C., Ludwigshafen;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

v. Majewski, Karl, } Mülhausen i./E. (durch E. Nölting und E. Wild);
Roessler, Armand, } Mülhausen i./E. (durch E. Nölting und E. Wild);
Weigert, Fritz, Berlin } (durch P. Jacobson und R. Stelzner);
Pelzer, Joseph, Mainz } (durch P. Jacobson und R. Stelzner);
Smythe, J. A., } Göttingen (durch O. Wallach und W. Kerp);
Kötz, Dr. Arthur, } Göttingen (durch O. Wallach und W. Kerp);
v. Braun, Julius, } Göttingen (durch O. Wallach und W. Kerp);
Knoch, Franklin, E., } Göttingen (durch O. Wallach und W. Kerp);
Weisse, Dr. Carl, München } (durch O. Wallach und W. Kerp);
Stiasny, Edmund, } Zürich (durch A. Werner und C. Schall);
Rehlen, Hans, } Zürich (durch A. Werner und C. Schall);
Landau, Joseph, Berlin } (durch C. Liebermann und H. Finkenbeiner);
Schlossberg, Samuel, Charlottenburg } (durch C. Liebermann und H. Finkenbeiner);
Friedländer, Siegfried, Berlin (durch H. Landolt und Th. Posner);

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

753. Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der anorganischen Chemie von A. E. Roscoe u. Alexander Classen. 3. Aufl. II. Bd. 1. Abthlg. Braunschweig 1896.
703. Beilstein, F., Handbuch der organischen Chemie. III. Aufl. Lfrg. 7.
793. Bernthsen, A., Kurzes Handbuch der organischen Chemie. 6. Aufl. Bearb. mit E. Buchner. Braunschweig 1896.

Der Vorsitzende: E. Fischer.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

485. Rudolph Fittig: Ueber die Umwandlung ungesättigter α-Oxysäuren in die isomeren γ-Ketonsäuren.

(Eingegangen am 7. November.)

Vor Kurzem [1]) habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass die aus dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds mit verdünnter Salzsäure bereitete Säure nicht Phenyloxycrotonsäure

$$C_6H_5 . CH : CH . CH < \begin{matrix} OH \\ CO . OH \end{matrix},$$

wie alle Chemiker, die sich damit beschäftigt haben, annahmen, sondern Benzoylpropionsäure

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . CO . OH$$

ist. Bei der Fortsetzung dieser Versuche hat sich nun ergeben, dass die von Tiemann u. Biedermann [2]) beschriebenen Verbindungen sämmtlich Derivate der Benzoylpropionsäure sind. Wir erhielten sie in gleicher Weise auch aus Benzoylpropionsäure, die aus Bernsteinsäure-Anhydrid und Benzol mit Aluminiumchlorid dargestellt war. Selbstverständlich aber sind sie ganz anders constituirt, als Tiemann u. Biedermann glaubten. Ich gehe darauf hier nicht näher ein, weil ich schon in der nächsten Zeit über alle diese Versuche in Liebig's Annalen ausführlich berichten werde.

Heute möchte ich nur mittheilen, dass es uns (Hrn. Max Ginsberg und mir) jetzt durch eine geringe Abänderung des Verfahrens gelungen ist, auch die wirkliche Phenyloxycrotonsäure darzustellen. Sie bildet sich ausschliesslich, wenn man der ätherischen Lösung des reinen Zimmtaldehyd-Cyanhydrins unter Abkühlung mit Eiswasser so viel concentrirte Salzsäure hinzufügt, als sich beim Umschütteln damit mischt, und das Ganze so lange (einige Tage) bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossenem Gefäss stehen lässt, bis sich kein Salmiak mehr abscheidet. Die so gebildete Säure schmilzt constant bei 137°, d. i. 20° höher als die Benzoylpropionsäure, sie ist in ihren Löslichkeitsverhältnissen, allen sonstigen Eigenschaften und auch in ihren Salzen durchaus verschieden von der Benzoylpropionsäure. Beim Kochen mit ganz verdünnter (7procentiger) Salzsäure geht sie glatt und nahezu quantitativ in Benzoylpropionsäure über.

Um zu erfahren, ob diese in so hohem Grade auffällige Umlagerung auch in andern Fällen stattfindet oder ob etwa der vorhandene Benzolring dabei von irgend welchem Einfluss ist, habe ich gleich-

[1]) Diese Berichte 28, 1724. [2]) Diese Berichte 24, 4065 und 4074.

zeitig in Verbindung mit Hrn. Milton Schaak die aus dem Cyanhydrin des Crotonaldehyds entstehende Säure eingehend studirt. Vor längerer Zeit[1]) hat sich Lobry de Bruyn schon einmal mit diesem Gegenstand beschäftigt, aber er hat weder das Cyanhydrin noch die daraus gebildete Säure rein dargestellt, vielmehr nur aus der Analyse eines Baryumsalzes geschlossen, das letztere nach der Formel $C_5H_8O_3$ zusammengesetzt sei.

Schon bei unsern ersten Versuchen mit dem rohen Cyanhydrin erhielten wir beim Kochen mit verdünnter Salzsäure ein Säuregemisch, in welchem sich mittels Phenylhydrazin die Gegenwart von Lävulinsäure mit aller Sicherheit nachweisen liess. Wir haben dann, allerdings nicht ohne Mühe und erst nach oft wiederholten und abgeänderten Versuchen das reine Crotonaldehyd-Cyanhydrin bereitet. Es bildet eine farblose Flüssigkeit, welche sich leicht, selbst bei der Destillation im Vacuum, theilweise in Crotonaldehyd und Blausäure spaltet. Behandelt man dieses reine Cyanhydrin in der oben beschriebenen Weise in ätherischer Lösung mit Salzsäure in der Kälte, so bildet sich eine durch ihre Salze ausgezeichnet gut charakterisirte Säure $C_5H_8O_3$, welche wohl zweifellos die α-Oxypentensäure

$$CH_3.CH:CH.CH<\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}$$

ist. Wir haben diese Säure nicht in krystallisirtem Zustande, sondern nur als dicken farblosen Syrup erhalten. Wie andere α-Oxysäuren spaltet sie schon im Vacuum langsam Wasser ab, verliert beständig an Gewicht, und die anfangs in jedem Verhältniss in Wasser lösliche Säure löst sich nach längerem Stehen im Vacuum nicht mehr klar, sondern scheidet beim Uebergiessen mit Wasser kleine Oeltröpfchen ab. Sie giebt mit Phenylhydrazin kein Hydrazon, vereinigt sich, in Chloroform gelöst, aber mit 1 Mol. Brom zu einem gut krystallisirenden Additionsproduct. Durch alle diese Eigenschaften ist die Säure wohl als eine ungesättigte Oxysäure gekennzeichnet. Von der Lävulinsäure ist sie fast in allen Eigenschaften verschieden, aber sie lässt sich äusserst leicht in diese umwandeln. Man braucht nur ihr gut krystallisirendes, in Alkohol ganz unlösliches Calciumsalz mit überschüssiger verdünnter Salzsäure einige Stunden am Rückflusskühler zu kochen, nach dem Erkalten mit Aether auszuschütteln und die so gewonnene Säure wieder in das Calciumsalz zu verwandeln, so erhält man jetzt ein in Alkohol vollständig lösliches Salz, welches daraus in Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirt. So verhält sich bekanntlich das lävulinsaure Calcium. Um jede Täuschung auszuschliessen, haben wir aus diesem Salz aber

[1]) Bull. soc. chim. **42**, 159; diese Berichte **17**, Ref. 478.

auch die Säure isolirt. Sie war so rein, dass sie im Vacuum selbst bei Sommertemperatur krystallinisch erstarrte und nachher bei 33° schmolz. Mit Phenylhydrazin gab sie das charakteristische Hydrazon der Lävulinsäure.

Nach diesen Versuchen scheint es eine allgemein gültige Reaction zu sein, dass α-Oxysäuren, welche die Gruppe

$$.\,CH:CH.\,CH<^{OH}_{CO}.\,OH$$

enthalten, sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure durch Umlagerung dieser Gruppe in

$$.\,CO.\,CH_2.\,CH_2.\,CO.\,OH$$

in die isomeren γ-Ketonsäuren umwandeln, und es lässt sich mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass auch die von Johanny[1]) aus dem Cyanhydrin des Methyläthylacroleïns dargestellte, Oxypropylidenbuttersäure genannte Säure

$$CH_3.\,CH_2.\,CH:C<^{CH_3}_{CH}<^{OH}_{CO}.\,OH$$

beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in die isomere Dimethyllävulinsäure

$$CH_3.\,CH_2.\,CO.\,CH<^{CH_3}_{CH_2}.\,CO.\,OH$$

übergehen wird. Es wäre erwünscht, wenn Hr. Johanny diesen Versuch ausführen möchte. Ich habe die Absicht die aus den Cyanhydrinen ungesättigter Ketone entstehenden Säuren auf ihre Umlagerungsfähigkeit zu prüfen.

Ueber den chemischen Vorgang, der bei dieser so sehr überraschenden Umlagerung stattfindet, lässt sich im Augenblick kaum etwas sagen, wenn man sich nicht auf allgemeine Bemerkungen beschränken oder zu vagen Hypothesen seine Zuflucht nehmen will; denn die Umlagerung erfolgt so rasch, so glatt und, wie es scheint, ohne Bildung von einigermaassen beständigen intermediären Producten.

---

[1]) Wiener Monatshefte 11, 339 und 15, 415.

486. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Bildung der Desylessigsäure aus Phenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd.

(Eingeg. am 21. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Fittig[1]) hat im vergangenen Jahre die überaus interessante Entdeckung gemacht, dass die aus dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds durch Kochen mit Salzsäure entstehende Oxysäure, die bis dahin allgemein für Phenyloxycrotonsäure angesehen worden war, identisch ist mit Benzoylpropionsäure.

Damit war eine der merkwürdigsten intramolekularen Umlagerungen constatirt; denn da das Cyanhydrin sicher die Formel $C_6H_5.CH:CH.CH<^{OH}_{CN}$ besitzt, musste man annehmen, dass die bei der Zersetzung des Cyanids zuerst entstehende Säure $C_6H_5.CH:CH.CH<^{OH}_{COOH}$ durch Wanderung von Sauerstoff und Wasserstoff in die isomere Benzoylpropionsäure übergehe:

$$C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.COOH.$$

Es erschien mir nun wahrscheinlich, dass sich diese Reaction nicht nur bei den ungesättigten Hydroxysäuren mit der Gruppe R.CH:CH.CHOH.COOH nachweisen lassen werde, sondern auch bei den $\alpha\gamma$-Dihydroxysäuren mit der Gruppe R.CHOH.CH_2.CHOH.COOH resp. den daraus abzuleitenden Lactonen:

$$\underbrace{R.CH.CH_2.CHOH.CO}_{O}.$$

Damit beschäftigt, die seinerzeit von Knight und mir[2]) beschriebenen Oxylactone der Formel:

$$\underbrace{R.CH.\overset{C_6H_5}{\dot{C}}H.CO.CO}_{O},$$

welche bei der Condensation von Phenylbrenztraubensäure und Aldehyden entstehen, in Gemeinschaft mit Hrn. Lux einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, richtete ich mein Hauptaugenmerk auf die Reduction dieser Lactone, in der Hoffnung, die folgende Reaction bewerkstelligen zu können:

$$\underbrace{R.CH.\overset{C_6H_5}{\dot{C}}H.CO.CO}_{O} + H_2 = \underbrace{R.CH.\overset{C_6H_5}{\dot{C}}H.CHOH.CO}_{O}.$$

[1]) Diese Berichte 28, 1724. [2]) Diese Berichte 27, 2222.

Aus den so entstehenden Hydroxylactonen sollten dann γ-Ketonsäuren gebildet werden:

$$R.CO.\overset{C_6H_5}{\dot{C}}H.CH_2.COOH.$$

$R = C_6H_5$ gesetzt ergiebt die Formel der Desylessigsäure oder β-Phenylbenzoylpropionsäure. Um zu dieser zu gelangen, musste ich also von dem Lacton:

$$C_6H_5.\overset{C_6H_5}{\dot{C}}H.CH.CO.CO$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad O$$

ausgehen, welches, wie l. c. beschrieben, aus Phenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd entsteht.

Die Reduction dieses Lactons wurde vorläufig durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig bewerkstelligt, soll aber auch noch mit anderen Reductionsmitteln versucht werden. Wie leicht festzustellen war, findet Reduction statt, führt aber nicht zu dem Lacton, sondern zu dem Zinksalz einer der Analyse nach acetylirten ungesättigten Monohydroxysäure. Als diese Säure nun zur Abspaltung der Acetylgruppe mit Salzsäure gekocht wurde, ergab sie eine Säure, die den Schmelzpunkt 162° zeigte und der Analyse nach Desylessigsäure sein musste. Knoevenagel[1]) giebt an, dass die Desylessigsäure aus Alkohol in anscheinend regulären Krystallen abgeschieden werde. Ich habe deshalb meine Säure ebenfalls aus Alkohol krystallisirt und erhielt so die schönsten, anscheinend regulären Octaëder.

Hr. Dr. Bruhns, der so freundlich war, die Krystalle zu messen, theilt mir darüber Folgendes mit:

Die untersuchten Krystalle sind tetragonal.

$$a:c = 1:0.93742.$$

	gemessen	berechnet
$111:\bar{1}11$	68° 42′	—
$111:11\bar{1}$	74° 46′	74° 54′

Auftretende Formen: $P\{111\}$, selten und sehr klein $0P\{001\}$.

Hiernach findet also eine grosse Annäherung an das reguläre System statt.

Um nun aber ganz sicher zu gehen, bat ich Hrn. Collegen Knoevenagel, mir eine Probe der von ihm seinerzeit gewonnenen Desylessigsäure zum Vergleiche zu übersenden. Derselbe entsprach meiner Bitte in liebenswürdigster Weise, wofür ich ihm meinen besten Dank sage, und übersandte mir eine Probe Desylessigsäure, welche bei der krystallographischen Untersuchung vollständige Uebereinstimmung mit meiner Säure zeigte.

[1]) Diese Berichte 21, 1351.

Die Bildung der Desylessigsäure aus dem angegebenen Oxylacton dürfte durch die folgenden Zwischenglieder erklärt werden:

$$C_6H_5 . \overset{C_6H_5}{\dot{C}}H . CH . CO . CO + H_2 \rightarrow C_6H_5 . CH . \overset{C_6H_5}{\dot{C}}H . CHOH . CO$$

$$+ CH_3COO_{zn} \rightarrow C_6H_5 . CH(OCOCH_3) . \overset{C_6H_5}{\dot{C}}H . CHOH . COO_{zn}.$$

Durch das Kochen mit Eisessig findet dann wahrscheinlich gleich die Wasserabspaltung und die intramolekulare Verschiebung statt, deren Endstation die Säure

$$C_6H_5 . C(O . CO . CH_3) : \overset{C_6H_5}{\dot{C}} . CH_2 . COOH$$

ist, welche in leicht verständlicher Weise durch Zersetzung mit Salzsäure übergeht in die ungesättigte γ-Hydroxysäure, die dann endlich der sogenannten Erlenmeyer'schen Regel folgend die Desylessigsäure ergiebt.

Mit der Verwirklichung dieser Reaction ist nun ein Weg angedeutet, um von α-Ketonsäuren zu γ-Ketonsäuren bestimmter Constitution zu gelangen, und ich habe die Absicht, diese Reaction noch bei einigen anderen Oxylactonen zu untersuchen.

Vor der angegebenen Untersuchung von Knight und mir haben bereits Claisen[1]) und W. Wislicenus[2]) den unseren analoge Oxylactone unter Händen gehabt. Letzterer beschreibt auch die Reduction seines Oxylactons aus Oxalessigester und Benzaldehyd, wobei er das Lacton einer $\alpha\gamma$-Hydroxysäure erhalten hat. Diese letztere Substanz möchte ich ebenfalls darstellen und versuchen, sie durch Kochen mit Salzsäure eventuell in Benzoylpropionsäure zu verwandeln.

Ferner sei erwähnt, dass ich die von Claisen u. Claparède[3]) ausgeführte Condensation von Brenztraubensäure und Benzaldehyd aufs Neue in Angriff genommen habe, um zu sehen, ob hierbei kein Oxylacton gebildet wird, wie bei der phenylirten Säure. Wie ich bereits gefunden, werden neben der syrupösen Säure zwei krystallinische Producte erhalten, deren eines man wohl als das gesuchte Oxylacton auffassen könnte. In welcher Weise sich diese Substanz sowie die Cinnamylameisensäure bei der Reduction verhalten, müssen weitere Versuche ergeben.

Bei der Betrachtung dieser Fittig'schen Umlagerung hat sich mir endlich die Frage aufgedrängt, ob die Carboxylgruppe für das Zustandekommen der Reaction nothwendig sei, oder ob sich vielleicht

[1]) Diese Berichte 24, 116. [2]) Diese Berichte 26, 2144.
[3]) Diese Berichte 14, 2472.

auch Fälle auffinden lassen würden, wo Körper ohne Carboxylgruppe aber mit der Gruppe

$$.CH:CH.CHOH. \quad \text{oder} \quad .CHOH.CH_2.CHOH.$$

analog zu reagiren vermöchten.

Der einfachste Körper mit ersterer Gruppe ist der Allylalkohol:

$$CH_2:CH.CH_2OH.$$

Wie nun Salonina[1]) gefunden hat, giebt der Allylalkohol beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren neben Propionaldehyd Methyläthylacroleïn. Die Entstehung dieser Körper lässt sich mit Hülfe der Fittig'schen Umlagerung ohne Schwierigkeit wie folgt verstehen:

$$\begin{array}{l} H.\overset{\cdot\cdot}{C}H \\ \quad \overset{\cdot}{C}H \\ H.\overset{\cdot}{C}HOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} H.\overset{\cdot}{C}O \\ \quad \overset{\cdot}{C}H_2 \\ H.\overset{\cdot}{C}H_2 \end{array} \quad \text{analog} \quad \begin{array}{l} C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}H \\ \quad \overset{\cdot}{C}H \\ COOH.\overset{\cdot}{C}HOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.\overset{\cdot}{C}O \\ \quad \overset{\cdot}{C}H_2 \\ COOH.\overset{\cdot}{C}H_2 \end{array}$$

Der primär gebildete Propionaldehyd aber condensirt sich zum Theil weiter zu Methyläthylacroleïn.

Hieraus scheint mir hervorzugehen, dass diese Umlagerung einer ziemlichen Verallgemeinerung fähig ist.

Strassburg i. E., October 1896.

---

487. H. v. Pechmann und A. Nold: Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Phenylsenföl.

(4. Mittheilung über Diazomethan.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 29. October.)

Die Neigung der Aethylengruppe, Diazoessigester unter Bildung ringförmiger Complexe zu addiren (Curtius, Buchner), erstreckt sich, wie der Eine von uns gezeigt hat, auch auf das Diazomethan, welches nur mit viel grösserer Leichtigkeit reagirt. Dass dieser Vorgang nicht auf die Aethylenbindung beschränkt ist, sondern auch bei anderen doppelt gebundenen Atompaaren stattfinden kann, war von vornherein wahrscheinlich. Ueber das Verhalten der Gruppe C:S gegen Diazomethan soll in den folgenden Zeilen berichtet werden.

Vor einiger Zeit wurde mitgetheilt[2]) und durch vorläufige Analysen belegt, dass Phenylsenföl und Diazomethan sich mit einander verbinden. Die Reaction dürfte für Senföle eine allgemeine sein; da Phenylsenföl am leichtesten krystallisirende Producte liefert, wurde die Untersuchung an diesem ausgeführt.

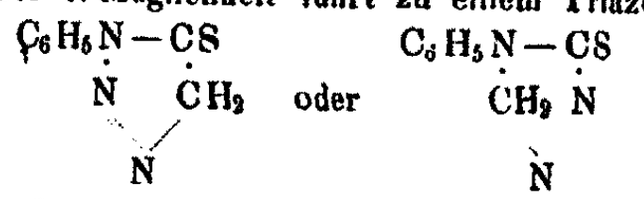
---

[1]) Diese Berichte 20, Ref. 699. [2]) Diese Berichte 28, 861.

Obwohl die Zahl der Möglichkeiten für die Addition von Diazomethan an Phenylsenföl sehr gross ist, so glauben wir doch auf Grund früherer Erfahrungen und der folgenden Beobachtungen zeigen zu können, dass dabei ein aus je 2 Atomen Kohlenstoff und Stickstoff und 1 Atom Schwefel bestehender Fünfring, ein Thiobiazol, entsteht; die früher geäusserte Vermuthung, dass der neuen Verbindung ein Triazolring zu Grunde liege, war demnach eine irrthümliche. Ueber die Möglichkeit eines Sechsringes s. u.

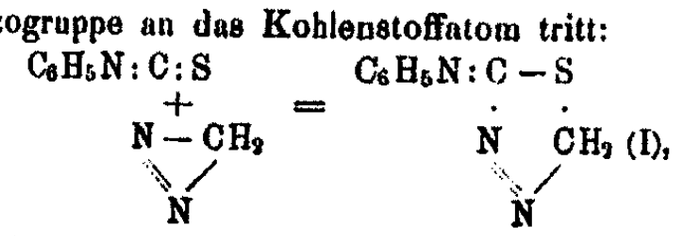
Der Anlagerung des Diazomethans geht höchst wahrscheinlich eine Spaltung des Diazomethanringes voraus. Diese kann entweder zwischen den beiden Stickstoffatomen oder zwischen einem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom stattfinden. Nachdem bei der Addition von Diazomethan oder Diazoessigester an die Aethylengruppe, wie auch aus den Untersuchungen von E. Buchner hervorgeht, die Kohlenstoff-Stickstoffbindung gesprengt wird, darf dies für das Diazomethan auch im vorliegenden Fall als zutreffend angenommen werden.

Dies vorausgesetzt, kann die Vereinigung von Diazomethan und Phenylsenföl $C_6H_5N:C:S$ immer noch auf zweierlei Weise zu einem fünfgliedrigen Ring führen, je nachdem Stickstoff und Kohlenstoff oder Kohlenstoff und Schwefel der Senfölgruppe an der Ringbildung theilnehmen. Die 1. Möglichkeit führt zu einem Triazolabkömmling:



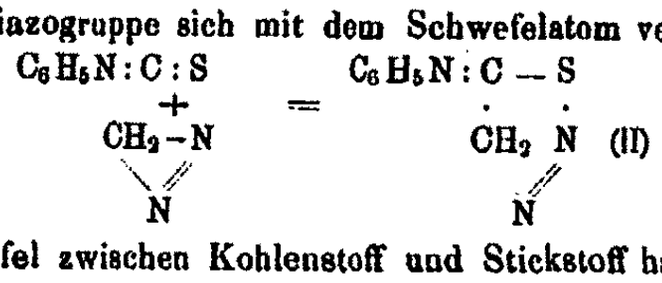
worin sich ein Schwefelatom ausserhalb des Ringes befindet und demnach durch Quecksilberoxyd eliminirbar und durch Salpetersäure oxydabel sein sollte. Da keine dieser Reactionen realisirt werden konnte, ist diese Möglichkeit, wie schon oben angedeutet, ausgeschlossen. Somit bleibt nur die 2. Möglichkeit, welche zur Bildung eines schwefelhaltigen Ringes, eines Thiobiazolringes, führt. Es bleibt dabei noch zu entscheiden, ob

I. die Diazogruppe an das Kohlenstoffatom tritt:



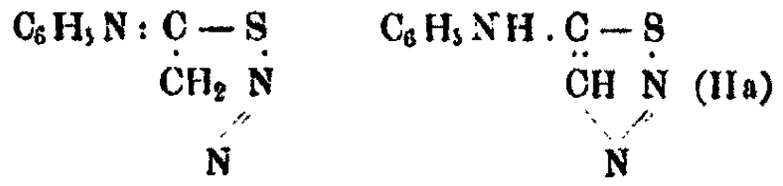
und der Schwefel somit beiderseits mit Kohlenstoff verbunden wird, oder ob

II. die Diazogruppe sich mit dem Schwefelatom verbindet:



und der Schwefel zwischen Kohlenstoff und Stickstoff haftet.

Wir neigen der Ansicht zu, dass Letzteres der Fall ist, dass aber das gebildete Condensationsproduct alsbald eine Umlagerung im Sinne der Gleichung:

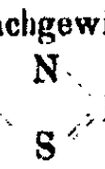


erfährt, was sowohl mit ähnlichen Erfahrungen bei den Pyrazolsynthesen mittels Diazomethan oder Diazoessigester, als mit dem Verhalten des Körpers (s. u.) im Einklang steht.

Für unsere Auffassung spricht:

1. die Beobachtung, dass die Formel I, resp. die daraus durch eine einfache Atomwanderung entstehende Formel

von Pulvermacher[1]) für eine von der unseren verschiedene Verbindung wahrscheinlich gemacht wurde, welche er durch Condensation von »Phenylthiosemicarbazid« und Ameisensäure erhalten hat;

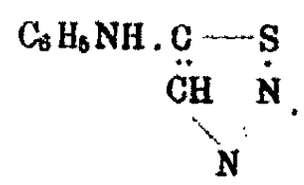
2. die leichte Spaltung unseres Körpers durch saure Reductionsmittel. Diese Eigenschaft scheint, wenn die wenigen bisher darüber vorliegenden Beobachtungen den Schluss gestatten, für Thiobiazole, in welchen das Schwefelatom zwischen Kohlenstoff und Stickstoff steht, allgemein zu sein. Jacobson[2]) hat dies nachgewiesen für das von ihm entdeckte Phenylendiazosulfid, C_6H_4  N, A. W. Hofmann u. Gabriel[3]) für das Dibenzenylazosulfim, C_6H_5C  , einen Vertreter der von Tiemann entdeckten »Azosulfime«; das Verhalten des letzteren gleicht auch insofern dem von uns erhaltenen Thiobiazol, als es wie dieses dabei unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zerfällt. Uebrigens wäre bei einer nach der Formel I zusammengesetzten Verbindung eine Spaltung durch Reductionsmittel schon deshalb nicht zu erwarten, weil sie nichts anderes als ein substituirtes Dimethylsulfid ist, und letzteres gegen saure Reductionsmittel resistent bleibt; in Uebereinstimmung damit wird die oben erwähnte Verbindung von Pulvermacher durch reducirende Agentien nicht gespalten.

[1]) Diese Berichte 27, 613. [2]) Ann. d. Chem. 277, 209.
[3]) Diese Berichte 25, 1586.

Für die neue Verbindung bleibt also nur die Formel II resp. die durch Atomwanderung daraus entstehende Formel IIa übrig. Sie ist demnach ein Diphenylamin, worin ein Phenyl durch einen Thiobiazolrest ersetzt ist. Im Einklang damit wird ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch eine Spur Salpetersäure blau gefärbt; ferner liefert sie ein Benzoylderivat, bei dessen Spaltung Benzanilid auftritt, wodurch das Vorhandensein der Phenylamidogruppe bewiesen ist. Sie kann somit als ein (4)-Phenylamido-(3)-thio-(1.2)-biazol oder nach der von Anschütz im Richter'schen Lehrbuch (II, 476) durchgeführten speciellen Nomenclatur als ein α_1-phenylamidirtes Thio[ab]diazol bezeichnet werden. Der ihr zu Grunde liegende Ring tritt hier zum ersten Mal selbstständig auf, nachdem er bisher nur als Benzoderivat in dem Phenylendiazosulfid von Jacobson vorlag. Wie in letzterem so wird er auch in der neuen Verbindung bei höherer Temperatur unter Abspaltung der mit einander verbundenen Stickstoffatome, also ganz so wie der Pyrazolinring (Buchner), zerstört.

Zum Schluss möge nicht unerwähnt bleiben, dass die Addition des Diazomethans an Phenylsenföl scheinbar auch einen Sechsring liefern könnte, wenn die ganze Senfölgruppe N:C:S an der Reaction theilnimmt. Eine einfache Ueberlegung, deren Wiedergabe hier zu weit führen würde, zeigt aber, dass diese Möglichkeit ausgeschlossen werden muss.

Phenylamido-thiobiazol,



Lässt man die aus je 5 ccm Nitrosomethylurethan erhaltene ätherische Diazomethanlösung, welche ca. 1 g davon enthält, mit je 3.2 g Phenylsenföl über Nacht stehen, so krystallisirt bis zum Morgen der grösste Theil des Reactionsproductes aus, während der Rest aus den Mutterlaugen gewonnen werden kann. Zur Reinigung wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_7N_3S$.

	Procente:	C 54.2,	H 4.0,	N 23.7,	S 18.1.
Gef.	»	» 54.6,	» 4.4,	» 23.9,	» 18.3, 18.2.

Silberglänzende Blättchen, in den meisten warmen Solventien leicht löslich, nicht in Wasser und Ligroïn. Schmp. 172.5° unter Zersetzung. Dabei werden $^2/_3$ des Stickstoffgehaltes glatt abgespalten. Ber. 15.8, gef. 15.5 pCt.; als weitere Reactionsproducte wurden Anilin und Spuren eines schwefelhaltigen Körpers nachgewiesen.

Anfangs waren wir geneigt, die Verbindung für identisch mit dem bei 173° schmelzenden, äusserst ähnlichen Phenylimidothiobiazolin von Pulvermacher zu halten. Ein directer Vergleich mit einer von

dem Entdecker dieser Substanz uns gefälligst zur Verfügung gestellten Probe liess aber sofort die Verschiedenheit der beiden Verbindungen erkennen.

In folgender Tabelle sind dieselben übersichtlich zusammengestellt:

	Phenylamidothiobiazol	Phenylimidothiobiazolin
Schmelzpunkt	172.5° unter Zersetzung	173° ohne Zersetzung
Basische Eigenschaften	äusserst schwach	deutlich ausgesprochen
Kochende Säuren	zerstören	wirken nicht ein
Conc. $SO_4H_2 + NO_3H$	blau	—
Zinn und Salzsäure	entwickeln H_2S	—
Mercurichlorid	fällt	—
Schmp. d. NO-Verbindung	98°	80—81°
» » Acetyl- »	162°	142°

Die Verbindung besitzt weder basische noch saure Eigenschaften; Alkalien und Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, in der Hitze findet Zersetzung statt. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren tritt der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Saure Reductionsmittel entwickeln schon in der Kälte Schwefelwasserstoff. Concentrirte Säuren lösen, Wasser fällt die ursprüngliche Substanz. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Salpetersäure blau.

Mercuriverbindung. In alkoholischer Lösung fällt Sublimat glänzende Nädelchen, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Schmp. 193°.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_3SHgCl$.

Procente: Hg 48.6, Cl 8.6.

Gef. » » 48.1, » 8.8, 8.2.

Trinitroderivat.

Dieses entsteht beim Erwärmen mit verdünnter oder concentrirter Salpetersäure. Zur Darstellung trägt man in die zehnfache Menge warmer concentrirter Salpetersäure ein, fällt nach der stürmischen Reaction mit Wasser und krystallisirt aus heissem Eisessig oder Aceton um.

Analyse: Ber. für $C_8H_4(NO_2)_3N_2S$.

Procente: N 10.3, S 26.9.

Gef. » » 10.1, » 27.1.

Orangegelbe Prismen, Schmp. 221°. Schwer löslich. Gegen Säuren beständiger als die ursprüngliche Verbindung. Besitzt saure Eigenschaften, liefert mit Alkalien gelbrothe Lösungen und ein in Alkalien schwerlösliches, nadelförmiges Natriumsalz.

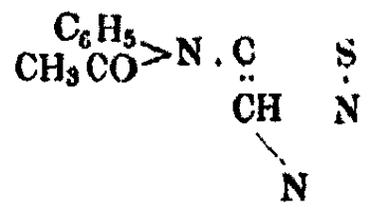
Nitroso-Phenylamido-thiobiazol.

Diese Verbindung, das Analogon des Diphenylnitrosamins, erhält man am bequemsten, wenn die alkoholische Lösung des Thiobiazols mit Amylnitrit und Salzsäure versetzt und nach einiger Zeit vorsichtig mit Wasser gefällt wird. Weisse Nadeln, aus verdünntem Alkohol, Schmp. 98°. Geben die Liebermann'sche Reaction. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Stehen roth oder blau.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_4SO$.

Procente: N 27.2.
Gef. » » 27.3.

Acetyl-Phenylamido-thiobiazol,



Durch halbstündiges Erhitzen mit 3 Th. Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat. Man fällt mit Wasser und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Weisse Blättchen, Schmp. 162°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_3SO$.

Procente: C 54.8, H 4.6, N 19.2.
Gef. » » 55.1, » 5.3, » 19.2.

Benzoyl-Phenylamido-thiobiazol.

Diese dem Acetylderivat analog zusammengesetzte Verbindung wurde mittels Benzoylchlorid und Natronlauge gewonnen. Weisse Nadeln, aus verdünntem Alkohol, Schmp. 157°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}N_3SO$.

Procente: N 14.9.
Gef. » » 15.1.

Durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und Schwefelsäure wurde Benzanilid, Schmp. 161°, erhalten. Daraus folgt, dass Phenyl- und Benzoyl-Gruppe an demselben Stickstoff haften, wodurch das Vorhandensein der Phenylamidogruppe ausserhalb des Ringes bewiesen ist. Dasselbe folgt übrigens auch aus der Eigenschaft der Benzoylverbindung, in concentrirter Schwefelsäure durch einige Körnchen Kaliumdichromat violet zu werden, — eine Reaction (Tafel), welche für Anilide charakteristisch ist.

488. Hermann Seyberth: Ueber Ditolylimid.

(Eingegangen am 7. November.)

Gelegentlich der Reinigung einer eisernen Retorte, in welcher Orthotoluidin destillirt worden war, fanden sich im Helm derselben braun gefärbte Ansätze; da deren Eigenschaften auf keinen der allenfalls zu erwartenden bekannten Körper passten, so wurde die Substanz untersucht. Zur ersten Reinigung wurde die Masse in einer Glasretorte destillirt. Es ging zuerst etwas flüssiges Oel über, das nicht weiter untersucht wurde, dann kam ein sehr rasch erstarrendes gelbes Destillat, und zuletzt blieben in der Retorte circa 15 pCt. schwarzes Pech zurück. Das erstarrte Oel wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bis der Schmelzpunkt zwischen 183°—184° stehen blieb. Der Körper bildet gelb-grünlich schimmernde Blättchen, die sich in heissem Alkohol mit grüner Fluorescenz lösen. In kaltem Alkohol, sowie in den sonst üblichen Lösungsmitteln ist er schwer löslich. Mit Oxalsäure giebt er die Carbazolreaction, wenn auch das Blau mehr ins Violette geht. Auch sonst verhält sich der Körper dem Carbazol sehr ähnlich. Siedepunkt 364° uncorr.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N$.

Procente:	C 86.15,	H 6.66,	N 7.18.
Gef. »	» 86.13, 86.18,	» 6.66, 6.50,	» 7.07.

Darnach ist der Körper Ditolylimid, entstanden durch Zusammentreten von zwei Molekülen Orthotoluidin unter Austritt von Ammoniak und Wasserstoff:

$$\begin{matrix} CH_3C_6H_4NH_2 \\ CH_3C_6H_4NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3C_6H_3 \\ CH_3C_6H_3 \end{matrix} > NH + NH_3 + H_2.$$

Zur Bestätigung wurde Orthotoluidin sowohl durch ein mit Bimssteinstückchen gefülltes, stark glühendes Glasrohr, als auch durch einfaches glühendes Gasrohr geleitet, und die entweichenden Dämpfe condensirt. Die Condensationsproducte enthielten neben unangegriffenem Orthotoluidin noch Ammoniak und das oben beschriebene Ditolylimid, erkannt durch den Schmelzpunkt, die Oxalsäurereaction, Krystallform etc.

Höchst a. M., Laboratorium der Farbwerke.

489. Frédéric Reverdin: Ueber die Wanderung des Jodatomes in den Anisol- und Phenetol-Derivaten.

[2. Mittheilung[1])].

(Eingegangen am 5. November.)

Wir haben bereits früher die Thatsache bekannt gemacht, dass bei der Nitrirung von *o*-Jodanisol und *p*-Jodanisol sich als Hauptproduct in beiden Fällen das *o*-Jod-*p*-Nitranisol bildet, infolge einer Wanderung des Jodatomes im Falle des *p*-Jodanisols.

Wird das *p*-Jodanisol in der angegebenen Weise nitrirt, so bildet sich noch nebenbei ein Derivat, welches bei 73° schmilzt und dessen Constitution dem *p*-Jod-*o*-Nitranisol entspricht; wir haben seitdem das zweite theoretisch mögliche Isomere dargestellt, nämlich das *p*-Jod-*m*-Nitranisol $C_6H_3.OCH_3.NO_2.J$ (1, 3, 4), welches aus Benzin oder aus Alkohol in rothen bei 62° schmelzenden Nadeln krystallisirt, in Chloroform und Essigsäure löslich, in Wasser unlöslich ist. Dieses Derivat wurde durch die Zersetzung der Diazo-Verbindung des *m*-Nitro-*p*-Anisidins, $C_6H_3.OCH_3.NO_2.NH_2$ (1, 3, 4), Schmelzpunkt 122—123°, mittels Jodkalium dargestellt. Jenes Nitroanisidin hat bereits Hähle[2]) beschrieben und seine Constitution bestimmt.

Wir selbst haben diese Base erhalten durch Verseifung (mittels alkoholischen Kalis) des Nitro-*p*-Acetanisidids, welches man leicht darstellen kann, indem man *p*-Acetanisidid mit verdünnter Salpetersäure (11 pCt.) zum Sieden erhitzt.

Das *m*-Nitro-*p*-Acetanisidid, $C_6H_3.OCH_3.NO_2.N<^{H}_{C_2H_3O}$ (1, 3, 4), bildet schöne gelbe Nadeln, die bei 117° schmelzen, und krystallisirt aus Alkohol oder Wasser. In der Wärme ist es löslich in Alkohol, Wasser, Benzin und Essigsäure, in der Kälte löst es sich in Chloroform.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}O_4N_2$.

Procente: N 13.33.

Gef. » » 13.42.

Die entsprechende durch Verseifen erhaltene Base lieferte durch Verkochen ihrer Diazo-Verbindung mit Alkohol das *m*-Nitranisol, was die oben angeführte Constitution bestätigt.

Derivate des Phenetols.

Wir haben bei der Nitrirung des *p*-Jodphenetols dieselbe Wanderung des Jodatomes beobachtet wie bei der Nitrirung von *p*-Jodanisol. Die Bereitungsart der verschiedenen Körper, deren wir uns bei diesen Untersuchungen bedienten, war ganz die gleiche, wie die-

[1]) Diese Berichte 29, 997. [2]) Journ. f. prakt. Chem., 2. Serie, 43, 63.

jenige der entsprechenden Anisol-Derivate. Wir begnügen uns damit, die Verbindungen zu beschreiben, indem wir betreffs der Details der Ausführung auf unsere erste Mittheilung verweisen.

Ortho-Jodphenetol, $C_6H_4 . OC_2H_5 . J$ (1, 2), bildet ein schweres Oel, unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, leicht flüchtig mit Wasserdampf, von durchdringendem Geruch. Siedepunkt: 245° unter 735 5 mm Druck.

o-Jod-*p*-Nitrophenetol, $C_6H_3 . OC_2H_5 . J . NO_2$ (1, 2, 4), das Hauptproduct bei der Nitrirung von *o*-Jodphenetol, bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne gelbe Nadeln, die bei 96° schmelzen. Es ist leicht löslich in Benzol, Aether, Essigäther; in der Wärme löst es sich auch in Alkohol und Ligroïn, ebenfalls in verdünnter Essigsäure, woraus es nach dem Erkalten auskrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_3JN$.

Procente: N 4.77.

Gef. » » 4.84.

Das Chlorhydrat des *o*-Jod-*p*-Phenetidins, $C_6H_3 . OC_2H_5 . J . NH_3Cl$, durch Reduction des vorigen Körpers erhalten, krystallisirt in schönen weissen, seidenglänzenden Nadeln; seine Lösung zeigt mit Eisenchlorid nach einigen Augenblicken eine roth-violette Färbung.

Das Sulfat ist sehr schwer löslich in Wasser, löst sich aber in heissem Alkohol, woraus es nach dem Erkalten in schönen weissen Nadeln krystallisirt.

Das Pikrat, welches leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser ist, löst sich in warmem Wasser und fällt nach Abkühlung in gelben Nadeln aus, welche bei 180° sich zu zersetzen beginnen.

Der entsprechende Thioharnstoff krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 163°.

Das Acetyl-Derivat krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Täfelchen, welche löslich in Alkohol, Chloroform und Essigsäure, unlöslich in Benzin und sehr wenig löslich in Wasser sind; sie schmelzen bei 146°.

Analyse: Ber. für $C_6H_3 . OC_2H_5 . J . NH (C_2H_3O)$.

Procente: N 4.59.

Gef. » » 4.71.

Das Condensationsproduct von *o*-Jod-*p*-Phenetidin und Chlordinitrobenzol, $C_6H_3 . Cl . NO_2 . NO_2$ (1, 2, 4), krystallisirt aus Essigäther und schmilzt bei 172°.

Para-Jodphenetol, $C_6H_4 . OC_2H_5 . J$ (1, 4). Diese Verbindung, durch Uebertreiben mit Wasserdampf gereinigt, bildet zuerst ein

schweres Oel, welches nach dem Abkühlen fest wird. Es stellt weisse, bei 29° schmelzende Krystalle dar, welche bei 249° bis 250° unter einem Druck von 729 mm destilliren; es ist unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol, sehr leicht löslich in Aether und Chloroform.

Sein Nitroderivat hat bei der Analyse folgendes Resultat geliefert:

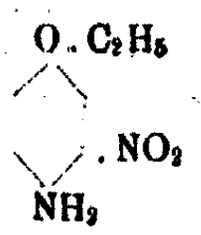
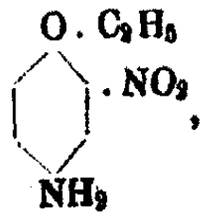
Analyse: Ber. für $C_8H_8O_3JN$.

Procente: N 4.77.

Gef. » » 4.93.

Es besitzt genau dieselben Eigenschaften wie das *o*-Jod-*p*-nitrophenetol, welches wir eben beschrieben haben, und zeigt auch in allen seinen Derivaten, welche wir bereitet haben, vollständige Uebereinstimmung damit. Nach der Analogie der Erscheinungen, welche bei der Nitrirung von *p*-Jodanisol beobachtet wurden, kann man sonach schliessen, dass das Hauptproduct der Reaction die Constitution des *o*-Jod-*p*-nitrophenetols, $C_6H_3 . OC_2H_5 . J . NO_2$ (1, 2, 4), besitzt, welches infolge einer Wanderung des Jodatomes aus der Stellung 4, wo es sich zu Anfang befand, in die Stellung 2 entsteht.

Wir haben ausserdem noch durch Zersetzung der Diazoverbindung des *o*-Jod-*p*-phenetidins mittels Jodkalium das Dijodphenetol, $C_6H_3 . OC_2H_5 . J . J$ (1, 2, 4), dargestellt, welches, nachdem es mit Wasserdampf übergetrieben ist, am besten aus Benzin krystallisirt; es krystallisirt daraus in grossen durchscheinenden Prismen, die bei 51° schmelzen, unlöslich in Wasser, aber sehr löslich in Alkohol, Essigsäure und in Benzin sind.

Man kennt unter den Mononitroderivaten des *p*-Jodphenetols das *p*-Jod-*m*-nitrophenetol, $C_6H_3 . OC_2H_5 . NO_2 . J$ (1, 3, 4), welches Hähle (loc. cit.) darstellte, indem er das *p*-Jod-*m*-nitrophenol äthylirte. Wir haben dasselbe bei 63.5° schmelzende Product erhalten durch Einwirkung von Jodkalium auf diazotirtes *o*-Nitrophenetidin. Das betreffende *o*-Nitrophenetidin vom Schmp. 113° wurde schon von Autenrieth und Hinsberg dargestellt; es besitzt die Constitution:  und nicht die Constitution:  , welche — zweifellos irrthümlicher Weise — in dem Handbuch der organischen Chemie von Beilstein, Bd. II, S. 732, angegeben ist; in der That hat es durch Eliminirung der Amidogruppe das *m*-Nitrophenetol geliefert und nach Substition der Amidogruppe durch Jod das *p*-Jod-*m*-nitrophenetol von Hähle.

Untersuchungen über Nitrirung der Brom- und Chlor-Derivate des Anisols.

Ich habe mir in meiner ersten Mittheilung Untersuchungen über die Nitrirung der verschiedenen bromirten und chlorirten Derivate des Anisols vorbehalten, in der Absicht, zu prüfen, ob die Brom- und Chlor-Atome ebenfalls einer Wanderung fähig sind, und habe nun festgestellt, dass dies nicht der Fall ist.

Das Ortho-Bromanisol, $C_6H_4.OCH_3.Br$ (1, 2), von Michaelis u. Geissler[1]) beschrieben, liefert bei der Nitrirung durch Eintragen zweier Theile in ein Gemisch von 1 Theil Essigsäure und 1 Theil Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.5 und Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur, ein Mononitroderivat, nämlich das

o-Brom-*p*-nitranisol, $C_6H_3.OCH_3.Br.NO_2$ (1, 2, 4), vom Schmp. 105°; dasselbe hatte schon Staedel[2]) erhalten, indem er *o*-Brom-*p*-nitrophenol, welches durch Einwirkung von Brom auf *p*-Nitrophenol entsteht, ätherificirte.

Das *p*-Bromanisol, $C_6H_4.OCH_3.Br$ (1, 4), wurde von Körner[3]) und von Henry[4]) beschrieben; ich kann den Angaben dieser Autoren hinzufügen, dass es in einem Gemisch von Eis und Salz erstarrt, um nachher wieder bei + 9 bis + 10° zu schmelzen. Dieses Derivat liefert durch Nitriren unter denselben Bedingungen wie sie oben angeführt wurden, das

p-Brom-*o*-nitranisol, $C_6H_3.OCH_3.Br.NO_2$ (1, 4, 2), Schmp. 85—86°, welches ebenfalls Staedel erhielt, indem er *p*-Brom-*o*-nitrophenol, durch Einwirken von Brom auf *o*-Nitrophenol gewonnen, ätherificirte.

Das *o*-Chloranisol, $C_6H_4.OCH_3.Cl$ (1, 2), von Fischli[5]) und von Gattermann[6]) dargestellt, liefert bei der Nitrirung ein

o-Chlor-*p*-nitranisol, $C_6H_3.OCH_3.Cl.NO_2$ (1, 2, 4), welches schon von den genannten Autoren erhalten worden ist. Man bereitet dasselbe, indem man 1 Theil rauchender Salpetersäure von 1.4 specifisches Gewicht in das gleiche Gewicht von *o*-Chloranisol einfliessen lässt. Das Gemisch erhitzt sich, nachdem man es der gewöhnlichen Temperatur überlassen, und die Reaction beendigt sich von selbst. Das *o*-Chlor-*p*-nitranisol bildet in reinem Zustande weisse Nadeln, die bei 95° schmelzen. Man kann analog der Einwirkung von Salpetersäure auf *o*-Jodanisol und *o*-Bromanisol annehmen, dass dieses Derivat die hier angeführte Constitution besitzt.

Das *p*-Chloranisol, $C_6H_4.OCH_3.Cl$ (1, 4), schon von verschiedenen Autoren beschrieben, liefert durch Nitrirung unter den-

[1]) Diese Berichte 27, 256.
[2]) Ann. d. Chem. 217, 66.
[3]) Ann. d. Chem. 137, 200.
[4]) Diese Berichte 2, 711.
[5]) Diese Berichte 11, 1463.
[6]) Diese Berichte 28, 2869.

selben Bedingungen wie oben ein Mononitroderivat, welches sich von dem vorhergehenden durch die Form seiner Krystalle, durch etwas geringere Löslichkeit in Benzin und durch höheren Schmelzpunkt unterscheidet. Analog dem Nitroderivate des *p*-Bromanisols besitzt diese Verbindung sehr wahrscheinlich die Constitution des

p-Chlor-*o*-nitranisols, $C_6H_3 . OCH_3 . Cl . NO_2$ (1, 4, 2). Es krystallisirt aus Benzin in leicht gelblichen Blättchen und aus Alkohol in kurzen Nadeln vom Schmp. 98.5° C. Es ist leicht löslich in Alkohol und ziemlich schwer löslich in Benzin.

Analyse: Ber. für $C_6H_3 . OCH_3 . Cl . NO_2$.

Procente: N 7.46.

Gef. » » 7.73.

Folglich resultirt aus den letzteren Untersuchungen, dass bei den betreffenden Verbindungen die Nitrirung keine Wanderung der Chlor- und Brom-Atome hervorruft. Es bleibt mir jedoch noch die Aufgabe, zu prüfen, ob bei der Nitrirung anderer Jodderivate dieselbe Erscheinung stattfindet, wie sie bei *p*-Jodanisol und *p*-Jodphenetol constatirt wurde.

Ich möchte nicht schliessen, ohne den »Höchster Farbwerken«, welche mir die nöthigen Producte in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellten, sowie Hrn. de Vos und Honegger für ihre Hülfe meinen Dank auszusprechen.

Genf, November 1896.

490. Wilhelm Wislicenus und Karl Goldstein: Synthesen mit Phenylmalonsäureester.

[II. Mittheilung.]

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

(Eingegangen am 10. November.)

In der I. Mittheilung[1]) ist bereits gezeigt worden, dass die bekannten Malonsäureestersynthesen auch beim Phenylmalonsäureester[2]),

$$C_6H_5 . CH(COO C_2H_5)_2,$$

durchführbar sind, indem es gelungen ist, die Methyl- und die Benzyl-Gruppe an die Stelle des Wasserstoffatoms einzuführen. Ebensogut geht dies auch mit der Allylgruppe. Ungünstige Resultate ergaben dagegen die Versuche mit Methylen- und Aethylenbromid; es scheint, dass diese Substanzen nur in ganz untergeordnetem Betrage auf die Natriumverbindung des Phenylmalonsäureesters einwirken. Auch die Verkettung zweier Moleküle durch die Einwirkung von Jod auf die

[1]) Diese Berichte 28, 815.

[2]) Darstellung desselben, diese Berichte 27, 1091.

Natriumverbindung gelang nicht. Es wurde ein durch Natriumthiosulfat entfärbbares Oel erhalten, das sich schon beim Stehen durch Jodausscheidung dunkel färbte und namentlich beim Erwärmen beträchtliche Mengen Jod ausstiess. Nach den Erfahrungen von C. A. Bischoff[1]) u. Hausdörfer wird wohl in dem Reactionsproduct der Phenyljodmalonsäureester,

$$C_6H_5 . CJ(COOC_2H_5)_2,$$

enthalten gewesen sein, der sich durch eine grosse Unbeständigkeit auszuzeichnen scheint. Jodbestimmungen ergaben weniger als die berechnete Menge, so dass also jedenfalls kein reiner Körper vorgelegen hatte.

Phenylallylmalonsäureester, $CH_2:CH.CH_2>C<\begin{matrix}C_6H_5\\ \\ COOC_2H_5\\ COOC_2H_5\end{matrix}$

entsteht in der früher beschriebenen Weise bei der Einwirkung von Allyljodid oder Allylchlorid auf Natriumphenylmalonsäureester. Bei Anwendung von reinem, frisch fractionirtem Allyljodid erhält man Ausbeuten bis gegen 80 pCt. der Theorie. Der Ester wurde als sehr dickflüssiges farbloses Oel erhalten, das unter einem Druck von 16 mm bei 176—178° siedete. Wie beim früher beschriebenen Benzylphenylmalonsäureester[2]) war zur Erlangung richtiger Analysenzahlen die Anwendung des Bajonettrohres nothwendig.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}O_4$.

Procente: C 69.56, H 7.25.

Gef. » » 69.45, » 7.74.

Die Verseifung des Esters wurde genau in der Weise durchgeführt, wie es beim Phenylmethylmalonsäureester beschrieben ist[3]) (in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natrium und Wasser). Der reichlich ausfallende Niederschlag besteht aus Natriumcarbonat und dem Natriumsalz der Phenylallylmalonsäure, während in dem alkoholischen Filtrat phenylallylessigsaures Natrium und etwas unveränderter Phenylallylmalonsäureester gelöst ist.

Phenylallylmalonsäure

wird durch Ansäuern der ausgeschiedenen Natriumsalze und Ausäthern gewonnen. Sie ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Benzols und Ligroïns leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in kleinen, harten, zu Wärzchen vereinigten Krystallnädelchen. Sie schmilzt unter Kohlensäureabspaltung bei 145°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}O_4$.

Procente: C 65.46, H 5.46.

Gef. » » 65.04, » 5.94.

---

[1]) Ann. d. Chem. 239, 110.

[2]) Diese Berichte 28, 817, Anm.

[3]) Diese Berichte 28, 816.

Die Ausbeute betrug etwa 20 pCt. der Theorie. Das Calciumsalz, aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung durch Chlorcalcium in der Hitze gefällt, stellt weisse glänzende Blättchen dar, die lufttrocken ein halbes Molekül Krystallwasser zu enthalten scheinen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}O_4Ca \cdot {}^1/_2 H_2O$.

Procente: Ca 14.98, H_2O 3.37.

Gef. » » 14.71, » 3.44.

Das Silbersalz ist ein weisser käsiger Niederschlag, der sich am Lichte rasch dunkel färbt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}O_4Ag_2$.

Procente: Ag 49.77.

Gef. » » 49.65.

Das Kupfersalz fällt nur aus sehr concentrirten Lösungen mit Kupferchlorid als blaugrüner Niederschlag.

Phenylallylessigsäure[1]), $CH_2 : CH . CH_2 . CH(C_6H_5)COOH$.

Die Verseifung des Phenylmalonsäureesters geht in der beschriebenen Weise zum grössten Theil im Sinne der Gleichung:

$$C_{16}H_{20}O_4 + 3NaOH = Na_2CO_3 + \underset{\text{phenylallylessigsaures Natrium}}{C_{11}H_{11}O_2Na} + 2C_2H_6O$$

von Statten. Wenn man die Ingredienzien in obigem Molekularverhältniss zusammenbringt, so wird demnach aus Allylphenylmalonsäureester direct phenylallylessigsaures Natrium erhalten. Es findet sich in dem alkoholischen Filtrat vom Natriumcarbonat. Durch Ansäuern und Ausäthern erhält man die Säure als ein Oel von saurer Reaction, das sich durch Destillation reinigen lässt. Unter gewöhnlichem Druck liegt der Siedepunkt bei 260°, unter 25 mm bei 159—160°. Bei Zimmertemperatur bleibt die Säure flüssig, sie kann aber durch Abkühlen und Aussäen eines Krystalls zum Erstarren gebracht werden. Direct krystallisirt erhält man sie, wenn man reine Phenylallylmalonsäure bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung erhitzt und stark abkühlt. Der Schmelzpunkt der reinen Phenylallylessigsäure ist 34°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}O_2$.

Procente: C 75.01, H 6.82.

Gef. » » 74.82, » 7.45.

Das Natriumsalz krystallisirt aus concentrirten Lösungen in langen Nadeln (Natriumgehalt berechnet für $C_{11}H_{11}O_2Na$ 11.95, gefunden 11.82 pCt.).

Das Silbersalz ist ein weisser käsiger, ziemlich lichtempfindlicher Niederschlag.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}O_2Ag$.

Procente: C 46.65, H 3.89, Ag 38.16.

Gef. » » 45.58, » 3.93, » 37.90.

---

[1]) Das Nitril dieser Säure ist von Buddeberg (diese Berichte 23, 2069) beschrieben worden.

Brom (1 Mol.-Gew.) wirkt auf die Phenylallylessigsäure in Schwefelkohlenstofflösung selbst bei guter Kühlung nur unter Entwickelung von Bromwasserstoff ein. Die beim Abdunsten der Lösung zurückbleibende Masse wird wieder in wenig Schwefelkohlenstoff aufgenommen und mit Petroläther gefällt. Man erhält nun glänzende Nadeln, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus sehr wenig Schwefelkohlenstoff bei 75° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}O_2Br$.

Procente: Br 31.37.

Gef. » » 31.28.

Es zeigt sich also, dass keine Addition, sondern nur die Substitution eines Wasserstoffatoms durch Brom eintritt.

Bei längerem Kochen der Phenylallylessigsäure mit Natronlauge unter steter Erneuerung des verdampfenden Wassers erfolgt keine Veränderung. Die Säure konnte immer wieder aus den alkalischen Flüssigkeiten gewonnen werden. Sie verhält sich also ebenso, wie die Allylessigsäure[1]) und wie wahrscheinlich alle $\gamma\delta$-ungesättigten Säuren, die sich im Gegensatz zu den β-γ-Säuren nicht umlagern.

Bei den oben beschriebenen Versuchen machte sich oft das Bedürfniss geltend, den Phenylmalonsäureester zum Zwecke des bequemen Nachweises in leicht darstellbare Derivate überzuführen. Es ist deshalb die Einwirkung von Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin auf den Ester studirt worden.

Phenylmalonsäureester-Monoamid, $\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO.NH_2\\COOC_2H_5.\end{matrix}$

Phenylmalonsäureester wurde mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Druckrohr einige Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Die Flüssigkeit wurde eingeengt und erstarrte nach dem Erkalten krystallinisch. Die in Alkohol ungemein leicht lösliche Masse wurde aus siedendem Benzol umkrystallisirt. So erhält man das Monamid in feinen, farblosen verfilzten Nädelchen vom Schmp. 152°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}O_3N$.

Procente: C 63.77, H 6.28, N 6.76.

Gef » » 63.57, » 6.64. » 6.79.

In kleiner Menge war neben dem Monoamid noch ein zweiter Körper entstanden, der beim Behandeln mit Benzol ungelöst zurückblieb und wahrscheinlich das Diamid der Phenylmalonsäure war. Aus Alkohol krystallisirt er in farblosen seideglänzenden Nädelchen, die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sublimiren. Zur Analyse reichte die Menge nicht. Beim Kochen mit Natronlauge entwickelte sich Ammoniak. Nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und

[1]) Fittig, Spenzer, Ann. d. Chem. 283, 63, 81. Fichter, diese Berichte 29, 2371.

dem Neutralisiren der Flüssigkeit konnte durch Silbernitrat das sehr charakteristische phenylmalonsaure Silber ausgefällt[1]) werden.

Phenylmalonsäure-dianilid, $C_6H_5 . CH(CO . NH . C_6H_5)_2$.

Phenylmalonsäureester wurde mit der 2 Mol. entsprechenden Menge Anilin vorsichtig bis zur beginnenden Reaction erhitzt, die sich durch heftige Entwickelung von Alkoholdämpfen bemerkbar machte und von selbst weiter verlief. Nach dem Erkalten war die Masse völlig erstarrt; durch zweimaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurden weisse, seideglänzende Krystallblättchen erhalten, die bei 201—202° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{18}O_2N_2$.

Procente C 76.37, H 5.46 N 8 49.

Gef. » » 76.42, » 5.70 » 8.83.

Der Körper giebt die Tafel'sche Farbenreaction[2]), indem sich in der Lösung in concentrirter Schwefelsäure beim Einbringen einiger Körnchen Kaliumbichromat rothviolette Schlieren zeigen.

Phenylmalonsäurediphenylhydrazid,

$C_6H_5 . CH(CO . NH . NH . C_6H_5)_2$.

Dieser Körper entsteht wie das Dianilid, wenn man an Stelle des Anilins Phenylhydrazin anwendet. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wird mit verdünnter Essigsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält glänzende Blättchen, die bei 254° schmelzen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird sowohl durch Eisenchlorid als auch durch Kaliumbichromat intensiv rothviolet gefärbt.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{20}N_4O_2$.

Procente: C 70.00, H 5.56, N 15.55.

Gef. » » 70.09, » 5.78, » 15.87.

---

491. S. Gabriel und R. Stelzner: Ueber β-Amido-α-hydrindon.

[Aus dem I. Berliner Chem. Univers.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 9. November.)

Um zu prüfen, ob sich gewisse Reactionen der aliphatischen α-Amidoketone, welche der Eine[3]) von uns in Gemeinschaft mit mehreren Fachgenossen studirt hat, auch bei solchen Körpern wiederfinden, welche die Amidogruppe an einem Kohlenstoffringe und das Carbonyl als benachbartes Ringglied enthalten, haben wir die in der Ueberschrift genannte Base hergestellt und untersucht.

---

[1]) Diese Berichte 27, 1094. [2]) Diese Berichte 25, 412.

[3]) S. Gabriel u. G. Pinkus, diese Berichte 26, 2197; S. Gabriel u. Th. Posner, ebend. 27, 1037, 1141; G. Kalischer, ebend. 28, 1513, 1519; H. Künne, ebend. 28, 2036.

Als Ausgangsmaterial diente α-Hydrindon, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>CH_2$, welches wir uns nach der Vorschrift von S. Gabriel u. J. Hausmann[1]) aus o-Cyanbenzylchlorid und Natracetessigester herstellten. Zur Ueberführung in die Isonitrosoverbindung soll man dieses Ringketon nach St. Kipping[2]) in eisessigsaurer Lösung mit Natriumnitrit versetzen; wir fanden es bequemer, die Nitrosirung nach Claisen's Verfahren mittels Amylnitrit und Salzsäure und zwar wie folgt vorzunehmen.

10 g α-Hydrindon werden in 20 ccm Alkohol mit 10 g Amylnitrit und ca. 2 ccm starker Salzsäure unter Kühlung versetzt; man lässt nun das Gemisch sich freiwillig erwärmen bis ca. 50°; es beginnt langsam aufzuperlen und sich mit Krystallen zu erfüllen; man sorgt durch Kühlen dafür, dass die Wärme nicht über 60° steigt, worauf nach kurzer Zeit das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt, den man nach ½ Stunde absaugt und mit verdünntem eiskaltem Alkohol auswäscht (Ausbeute ca. 6.8 g). Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol bildet der Nitrosokörper feine Nadeln, die sich in verdünnter Alkalilauge mit gelber Farbe lösen, von ca. 200° sich zu zersetzen beginnen und gegen 210° schmelzen; dass St. Kipping den Schmelzpunkt etwas höher (218—220°) beobachtet hat, dürfte, da der Körper beim Schmelzen sich zersetzt, auf die Art des Erhitzens zurückzuführen sein.

St. Kipping hat dem Isonitrosokörper die Constitution

$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>C:NOH$$

ertheilt, also angenommen, dass die Oximidogruppe an das der Carbonylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom getreten ist. Für diese Annahme sprechen auch die Beobachtungen, welche inzwischen G. Kalischer[3]), sowie M. Fileti u. G. Ponzio[4]) gemacht haben: ersterer hat nämlich gefunden, dass durch Nitrosirung aus Methylpropylketon der Körper $CH_3.CO.C(NOH)C_2H_5$ und aus Methyläthylketon die Substanz $CH_3.CO.C(NOH)CH_3$ hervorgeht, und die italienischen Forscher haben aus Methylnonylketon, $CH_3.CO.(CH_2)_8CH_3$, das Nitrosoderivat, $CH_3.CO.C(NOH)C_8H_{17}$, gewonnen.

Wir haben nun eine Entscheidung, ob dem Isonitroso-α-hydrindon thatsächlich die Kipping'sche Formel $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>C:NOH$ (I) oder

---

[1]) Diese Berichte 22, 2017.

[2]) Journ. Chem. Soc. 1894, I 480 (diese Berichte 27, Ref. 513).

[3]) Diese Berichte 28, 1513.

[4]) Journ. prakt. Chem. [2] 50, 370; 51, 498 (diese Berichte 27, Ref. 890; 28, Ref. 555). Vergl. auch Wallach, diese Berichte 29, 1598.

die ebenfalls mögliche: $C_6H_4 \begin{matrix} C:NOH \\ >CH_2 \\ CO \end{matrix}$ (II) zukommt, in folgender Weise herbeizuführen versucht. Wenn

Isonitrosohydrindon und Phenylhydrazin

so auf einander einwirken, dass nicht bloss für den Carbonylsauerstoff, sondern auch für die Oximidogruppe ein Phenylhydrazinrest $N_2HC_6H_5$ eintritt, so wird sich, je nachdem Formel I oder Formel II zutrifft, ein Dihydrazon

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \\ >C:N_2HC_6H_5 \\ C:N_2HC_6H_5 \end{matrix} \quad \text{Ia}$$

oder

$$C_6H_4 \begin{matrix} C:N_2HC_6H_5 \\ >CH_2 \\ C:N_2HC_6H_5 \end{matrix} \quad \text{IIa.}$$

bilden.

Nun ist von diesen beiden Körpern der letztere bereits bekannt und zwar von W. Wislicenus u. A. Kötzle[1]) aus Diketohydrinden, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > CH_2$, und Phenylhydrazin in Krystallen vom Schmp. 184—187° erhalten worden.

Unser Versuch mit Isonitrosohydrindon ergab ein Dihydrazon, welches von IIa völlig verschieden ist (Schmp. 228—229°), also die Formel Ia besitzen dürfte, woraus weiter zu folgern ist, dass die Formel I für Isonitroso-α-hydrindon in der That zutrifft.

Der Versuch verlief wie folgt. Wir erhitzten 4 g Phenylhydrazin und 2 g Isonitrosohydrindon im Reagensglas bis auf 150° 1½ Stunden lang; dem entstandenen braunen Syrup wurde durch heisse verdünnte Salzsäure das Phenylhydrazin entzogen; die ungelöste krystallinische zähe, gelbliche Masse wurde mit Wasser gewaschen, dann mit wenig Alkohol gekocht, und das hinterbliebene citronengelbe Pulver aus viel siedendem Eisessig umkrystallisirt; es schieden sich beim Erkalten bräunlich gelbe Nädelchen ab, welche bei 228—229° unter Zersetzung schmolzen und die erwartete Zusammensetung eines Dihydrazons zeigten.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{18}N_4$.

Procente: C 77.3, H 5.5, N 17.2.

Gef. » « 76.9, » 5.9, » 17.3.

Reduction des β-Isonitroso-α-hydrindons.

Trägt man den fein zerriebenen Nitrosokörper (1.6 g) in eine Lösung von 5 g krystallisirtem Zinnchlorür in 10 ccm rauchende Salzsäure allmählich unter Schütteln ein, so verschwinden unter freiwilliger

[1]) Diese Berichte 22, Ref. 581 (Lieb. Ann. 252, 80).

Erwärmung die gelblichen Krystalle des Nitrosoketons, um einer pulverigen krystallinischen hellgrünlichen Fällung Platz zu machen. Man erwärmt dann noch etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade unter Umschwenken und lässt erkalten. Das ausgeschiedene gelbgrünliche Zinndoppelsalz wird abgesogen, in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnt und im luftverdünnten Raum bei 45° eingedampft. Es hinterbleibt eine gelbliche Krystallmasse, die mit wenig 96procentigem siedenden Alkohol eine dunkelrothe, blau fluorescirende Lösung giebt, aus welcher beim Erkalten allmählich farblose Säulen resp. Nadelbüschel anschiessen. Die Krystalle bräunen sich von ca. 200° an, zersetzen sich bei 230—240° und sind das erwartete

β-Amido-α-hydrindonchlorhydrat, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH.NH_2,HCl$.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}NOCl$.

Procente: C 58.9, H 5.5, Cl 19.3.

Gef. » » 58.6, » 5.7, » 19.5.

Die wässerige Lösung des Chlorhydrates — es ist sehr leicht löslich — giebt in der Hitze mit Pikrinsäure versetzt beim Erkalten das Pikrat $C_9H_9NO.C_6H_3N_3O_7$ in Nadeln resp. spitzrhombischen Krystallen, welche bei 152° unter Schäumen schmelzen:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_4O_8$.

Procente: N 14.9.

Gef. » » 14.7.

Das Chloroplatinat, $(C_9H_9NO)_2H_2PtCl_6$, fällt als ein aus rhombischen Täfelchen bestehendes Krystallpulver aus, bräunt sich von ca. 200° an und zersetzt sich allmählich bei höherer Temperatur unter Schwärzung und Gasentwickelung.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2PtCl_6$.

Procente: Pt 27.6.

Gef. » » 27.6.

Die Lösung des Chlorhydrates bleibt auf Zusatz von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat völlig klar, färbt sich aber allmählich immer tiefer johannisbeerroth und überzieht sich auf der Oberfläche mit einer metallisch-grün schillernden Schicht; beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit hat sich ein schwarzes, in dünner Schicht violet durchscheinendes Pulver abgesetzt; letzteres wird beim Trocknen auf dem Wasserbade von den Rändern aus heller roth, löst sich in Benzol und Essigester mit himbeerrother, in Alkohol mit braunrother Farbe und konnte bislang in einen für die Analyse geeigneten Zustand nicht übergeführt werden.

Die Epidermis sowie Papier werden von der Lösung des Amidohydrindonchlorhydrats rothviolet gefärbt.

Giebt man Kali zur Lösung des Chlorhydrates, so überzieht sie sich unter Röthung mit einem thonerdeähnlichen Gerinnsel, wel-

ches beim Durchrühren in immer neuen Mengen an der Oberfläche entsteht; beim Kochen wird die alkalische Flüssigkeit tiefroth und scheidet schwarze zähe Brocken ab, die beim Erkalten bröcklich werden.

Ammoniakalische Kupferlösung sowie Fehling'sche Lösung werden durch die Lösung des Chlorhydrates reducirt.

Aus allen diesen Beobachtungen ist jedenfalls zu ersehen, dass das freie Amidohydrindon ähnlich dem Isoamidoacetophenon, $NH_2CH_2COC_6H_5$ [1]), sehr unbeständig ist: mit dem Verlaufe der Zersetzung sollen sich spätere Untersuchungen befassen.

Wir haben uns zunächst damit beschäftigt, das Verhalten der Base gegen Rhodanwasserstoff und Cyansäure zu studiren.

Bekanntlich setzen sich die bisher untersuchten α-Amidoketonchlorhydrate mit Kaliumrhodanat in der Weise um, dass nicht die entsprechenden Thioharnstoffe, sondern die um 1 Mol. Wasser ärmeren Imidazolderivate entstehen; so erhält man z. B. aus Amidoaceton die Verbindung:

$$\begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_2.NHCSNH_2 \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_3.C{-}{-}N \\ \ddot{C}H.NH \end{matrix} \!\!>\!\! C.SH$$

Unsere Versuche mit dem β-Amido-α-hydrindonchlorhydrat haben nun ergeben, dass daraus mit Rhodankalium die ebenfalls entsprechende schwefelhaltige Imidazolverbindung entsteht.

Amidohydrindonchlorhydrat und Kaliumrhodanat (2:1 g) geben, wenn man sie mit Wasser übergiesst, einen Krystallbrei, der beim Erwärmen wieder in Lösung geht; auf dem Wasserbade färbt sie sich himbeerroth. Nach völligem Eindampfen wird der Rückstand noch 1 Stunde auf 100° erhitzt und mit Wasser ausgelaugt, wobei ca. 1.7 g Substanz ungelöst bleibt. Letztere löst man in ca. 80 ccm siedendem Eisessig auf, welcher alsdann beim Erkalten feine Nädelchen ergiebt, die in Alkohol nahezu unlöslich sind, von Alkalien leicht gelöst werden, ebenso von siedendem Nitrobenzol, und sich bei ca. 280° unter Schwärzung zersetzen (0.7 g).

Sie besitzen die Formel $C_{10}H_8N_2S$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8N_2S$.

	Procente:	C 63.8,	H 4.3,	S 17.0,
Gef.	»	» 63.8,	» 4.5,	» 17.4,

dürften also nach folgender Gleichung entstanden sein:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{CO}{>}CH.NH_2.HCl + KSCN = KCl - H_2O$$

$$+ \begin{matrix} CH_2.C{-}{-}N \\ C_6H_4{-}{-}\ddot{C}.NH \end{matrix} \!\!>\!\! C.SH \text{ oder } \begin{matrix} CH_2.C.NH \\ C_6H_4{-}{-}\ddot{C}{-}{-}N \end{matrix} \!\!>\!\! C.SH$$

o-Benzylenimidazolylmercaptan.

[1]) E. Braun u. V. Meyer, diese Berichte 21, 1269.

Zu einem Versuch, die SH-Gruppe durch Oxydation abzuspalten und das Benzylenimidazol selber zu gewinnen, reichte die verfügbare Menge Substanz leider nicht aus.

Im Hinblick auf die Bildung der geschwefelten Imidazolverbindung aus Amidohydrindonchlorhydrat und Rhodankalium hätte man erwarten sollen, dass unter Anwendung von Kaliumcyanat statt des Rhodankaliums ein Imidazolon nach der Gleichung

$$C_6H_4{<}^{CH_2}_{CO}{>}CH.NH_2, HCl + KCNO = HCl + H_2O$$

$$+ C_6H_4 \begin{matrix} CH_2.C-NH \\ \vdots \\ CH.NH \end{matrix} \Big\rangle CO$$

entstehen würde. Der folgende Versuch zeigte jedoch, dass in diesem Falle die Reaction nicht von einer Wasserabspaltung begleitet ist, sondern bei der Bildung des Harnstoffs stehen bleibt.

Amidohydrindonchlorhydrat und Kaliumcyanat (1:0.5 g), in wässeriger Lösung zusammengebracht, geben eine johannisbeerrothe Lösung; sie erstarrt in wenigen Augenblicken zu einem rosafarbenen Krystallbrei, der sich beim Eindampfen mit einer goldigglänzenden Haut überzieht. Das auf dem Wasserbade eingetrocknete Product wird nach 5 Minuten langem Erhitzen mit Wasser verrieben und die wasserunlösliche dunkelrothe, körnige Masse in viel siedendem Alkohol gelöst, der alsdann beim Erkalten flache farblose oder schwach rosafarbene Prismen ergiebt; sie schmelzen bei 210—211° unter Zersetzung, sind leicht in heissem Eisessig, nicht in Alkalilauge löslich und bestehen aus

α-Hydrindonyl-β-carbamid, $C_6H_4{<}^{CH_2}_{CO}{>}CH.NH.CONH_2$.

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

Procente: C 63.2, H 5.3, N 14.7.

Gef. » » 63.3, » 5.4, » 14.6.

Somit verhält sich α-Amidohydrindonchlorhydrat gegen Kaliumcyanat ganz analog dem ebenfalls ringförmig gebauten Amidocampher; auch aus diesem entsteht unter ähnlichen Bedingungen nach H. Rupe[1]) ein Harnstoff, $C_8H_{14}{<}^{CO}_{CH.NH.CO.NH_2}$.

Letzterer kann allerdings durch Behandlung mit Wasserentziehungsmitteln in Wasser und Campherimidazolon gespalten werden. Ob eine analoge Wasserabspaltung beim Hydrindonylcarbamid auszuführen ist, bleibt zu untersuchen.

---

[1]) Diese Berichte 28, 777.

492. S. Gabriel und Carl Freiherr v. Hirsch: Ueber eine Darstellungsweise der Thiazoline.

[Aus dem I. Berliner Chem. Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 9. November.)

Bisher sind zur Darstellung der Thiazoline die folgenden Methoden in Anwendung gebracht worden:

1. Man kocht Alkylenbromide mit Thiamiden[1]), wobei die Reaction wie folgt verläuft:

$$\begin{matrix} CH_2.Br \\ \cdot \\ CH_2.Br \end{matrix} + \begin{matrix} HN \\ \\ HS \end{matrix}\!\!>CR = 2\,HBr + \begin{matrix} CH_2.N \\ \cdot \\ CH_2.S \end{matrix}\!\!>CR.$$

Auf diesem Wege ist μ-Phenylthiazolin mit 25 pCt. und μ-Methylthiazolin mit 14 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten worden; die Ausbeuten an β-Methyl-μ-Phenylthiazolin sind nur gering, diejenigen an μ-*o*- und μ-*p*-Tolylthiazolin überhaupt nicht angegeben.

2. Diacidylirtes Diamidodiäthyldisulfid[2]) wird mit Phosphorchlorid erhitzt:

$$[X.CO.NH.CH_2CH_2.S-]_2 + PCl_5$$
$$= X.C\begin{matrix} S.CH_2 \\ \cdot \\ N.CH_2 \end{matrix} + POCl_3 + HCl + ?\,XCONH.C_2H_4SCl.$$

Auch hier sind die Ausbeuten nur gering.

3. Man erhitzt Acidyl-Bromalkylamine, $RCONH.CH_2CHXBr$, mit Schwefelphosphor[3]), wobei intermediär die entsprechenden Thiamide auftreten, die aber nicht isolirt wurden, sondern sich weiter umsetzen wie folgt:

$$\begin{matrix} CHXBr \\ \cdot \\ CH_2.NH.CS.R \end{matrix} = HBr + \begin{matrix} CHX.S \\ \cdot \\ CH_2-N \end{matrix}\!\!>CR.$$

Die letztgenannte Methode ist bisher nur zur Darstellung solcher Thiazoline, welche in μ-Stellung aromatische Radicale enthalten, benutzt worden, nämlich von *o*- und *p*-Tolylthiazolin, sowie von β-Methyl-*o*- und -*p*-Tolylthiazolin.

Im Hinblick auf die in allen Fällen nur mässige Ausbeuten, verlohnte es sich nach einem neuen besseren Verfahren zu suchen; dies Ziel haben wir erreicht, indem wir uns von folgender Erwägung leiten liessen.

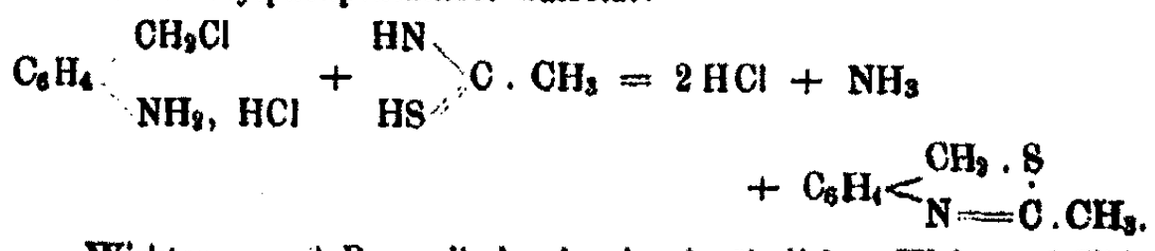
---

[1]) S. Gabriel u. Ph. Heymann, diese Berichte 23, 157; 24, 783. G. Pinkus, 26, 1083.

[2]) S. Gabriel u. W. Coblentz, ebend. 24, 1123.

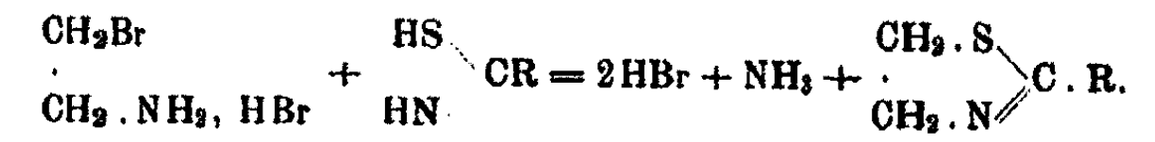
[3]) A. Salomon, ebend. 26, 1327.

Vor Kurzem haben S. Gabriel u. Th. Posner[1]) gezeigt, dass sich α-Amidobenzylchloridchlorhydrat mit Thiacetamid in guter Ausbeute zu Methylphenpenthiazol umsetzt:



$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2Cl \\ NH_2,\ HCl \end{matrix} + \begin{matrix} HN \\ HS \end{matrix} \!\!> C.CH_3 = 2\,HCl + NH_3 + C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2.S \\ N = C.CH_3 \end{matrix}$$

Wirkten nun β-Bromalkylaminsalze in ähnlicher Weise auf Thiamide ein, so müssten Thiazoline entstehen z. B.:



$$\begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2.NH_2,\ HBr \end{matrix} + \begin{matrix} HS \\ HN \end{matrix} \!\!> CR = 2\,HBr + NH_3 + \begin{matrix} CH_2.S \\ CH_2.N \end{matrix} \!\!> C.R.$$

Diese Reaction vollzieht sich, wie aus Folgendem zu ersehen, thatsächlich; zwar ist die Umsetzung nicht quantitativ, weil das Thiamid theilweise in Ammoniak und Nitril zerfällt, doch sind die Ausbeuten viel befriedigender als nach den alten Verfahren: sie erreichten 40—80 pCt. der Theorie. Von Wichtigkeit ist es, die für jeden Fall ausprobirten Versuchsbedingungen inne zu halten.

Wir haben auf diesem Wege folgende Basen hergestellt, von denen einige bereits bekannt sind.

1. μ-Phenylthiazolin, $C_2H_4NSC.C_6H_5$.

10 g Bromäthylaminbromhydrat werden mit 7.5 g Thiobenzamid vermengt und im Bade möglichst rasch auf 160 — 165° erhitzt; die Schmelze zeigt schon gegen 150° eine mässig starke Schwefelwasserstoffentwickelung. Man erwärmt so lange (3 — 5 Minuten), bis eine Probe der Schmelze beim Uebergiessen mit Wasser nur noch ein Oel (Benzonitril), nicht mehr feste Substanz (Thiobenzamid) abscheidet. Der erkalteten Masse entzieht man die Schwefelbase mit Salzsäure. Die Ausbeute betrug bis zu 70 pCt. der Theorie. Der Körper wurde durch Siedepunkt (275°) und Analyse des Pikrats und des in Wasser und Alkohol schwer löslichen Chloroplatinats, $(C_9H_9NS)_2H_2PtCl_6$, (berechnet 26.4, gefunden 62.2 pCt. Pt) identificirt.

2. β-Methyl-μ-Phenylthiazolin, $C_3H_6NSC.C_6H_5$,

wurde wie das vorige aus β-Brompropylaminbromhydrat und Thiobenzamid bei 155° dargestellt.

3. μ-Methylthiazolin, $C_2H_4NSC.CH_3$,

bildet sich aus 4 g Thiacetamid und 10 g Bromäthylaminbromhydrat bereits bei etwa 90° unter ziemlich heftiger Reaction und zwar bei Anwendung reinen Materials in einer Ausbeute bis zu 80 pCt. der Theorie. Es wird aus der Lösung der Schmelze in kaltem Wasser

[1]) Diese Berichte 27, 3519.

nach dem Alkalisiren mit Dampf abgeblasen und mit festem Kali aus den ersten Antheilen des Destillats als Oel vom Siedepunkt 144° abgeschieden.

4. μ-Aethylthiazolin, $C_2H_4NSC.C_2H_5$,

gewinnt man aus einer Mischung von 18 g rohem Bromäthylaminbromhydrat und 8.5 g rohem Thiopropionamid bei 125—130° in einer Ausbeute von 22 pCt. der Theorie; durch Verdoppelung der Thiamidmenge steigerte sie sich auf 43 pCt. Die Base ist nur etwas schwerer wasserlöslich als Methylthiazolin und muss deshalb aus dem Destillat ebenfalls durch Kali abgeschieden werden. Sie riecht wie die Methylbase und siedet bei 162°.

Analyse: Ber. für C_5H_9SN.

Procente: N 12.2.
Gef. » » 12.3.

Das Pikrat, $C_5H_9SN.C_6H_3N_3O_7$, fällt aus wässriger Lösung in gelben Nadeln vom Schmp. 135°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}N_4SO_7$.

Procente: N 16.3.
Gef. » » 16.4.

Ein Chloroplatinat scheidet sich weder aus wässeriger noch aus alkoholischer Lösung aus.

5) μ-β-Dimethylthiazolin, $C_3H_6NSC.CH_3$,

stellt man aus 6 g rohem β-Brompropylaminbromhydrat und 2 g Thiacetamid dar; die bei 135° eintretende Reaction ist schwächer als in den beiden vorigen Fällen; auch ist die Base viel weniger wasserlöslich als die Methyl- und Aethyl-Verbindung.

Analyse: Ber. für C_5H_9NS.

Procente: C 52.1, H 7.8, N 12.2, S 27.8.
Gef. » » 51.8, » 8.1, » 11.9, » 27.6.

Die Base siedet bei 152°. Ausbeute 50 pCt. der Theorie.

Das Pikrat ist sehr leicht löslich. Das Chloroplatinat fällt aus wässeriger Lösung und lässt sich aus Wasser krystallisiren:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}N_2S_2PtCl_6$:

Procente: Pt 30.4.
Gef. » » 30.4.

Das Goldsalz tritt in schönen Krystallen auf.

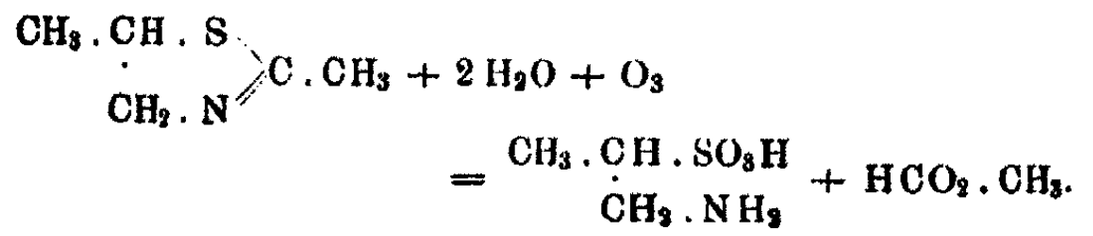
Versetzt man eine saure Lösung der Base (1.5 g) mit Bromwasser (150 ccm) und erwärmt das Ganze auf dem Wasserbade, bis das ausgefallene schwere Oel wieder völlig in Lösung gegangen ist, so verbleibt beim Verdunsten der Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein rothbrauner zäher Syrup; beim Verrühren mit wenig Alkohol lieferte er einen Brei farbloser Täfelchen, welche nach Aussehen und Analyse mit dem bekannten β-Methyltaurin identisch sind.

Analyse: Ber. für $C_3H_9NSO_3$:

Procente: N 10.1.

Gef. » » 10.4.

Die Oxydation durch Bromwasser ist also der Erwartung gemäss [1]) wie folgt verlaufen:



6) β-μ-Methyläthylthiazolin, $C_3H_6NSC.C_2H_5$,

wird aus 5 g rohem β-Brompropylaminbromhydrat und 2 g Thiopropionamid bei 140—150° bereitet, ist ein wasserhelles Oel vom Sdp. 172°, löslich in Wasser, aber damit nicht in jedem Verhältniss mischbar und bildet ein leicht lösliches Pikrat.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}NS$.

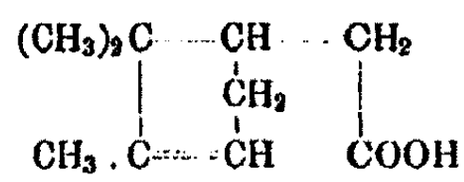
Procente: C 55.8, H 8.8, N 10.9.

Gef. » » 55.5, » 8.5, » 11.3.

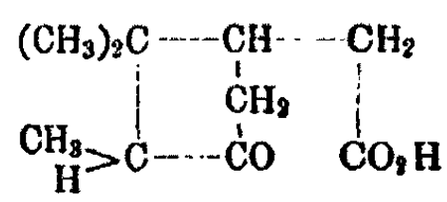
493. Ferd. Tiemann: Ueber die Constitution der Isocamphoronsäure.

(Aus dem I. Berliner Chem. Univ.-Laborat.; vorgetragen vom Verf.)

Aus den Producten eines methodischen Abbaus der α-Campholensäure habe ich [2]) für dieselbe die Formel:



abgeleitet, und auf gleichem Wege sind Semmler und ich [3]) durch das Studium der Oxydationsproducte des Pinens dazu gelangt, für die Pinonsäure die Formel:



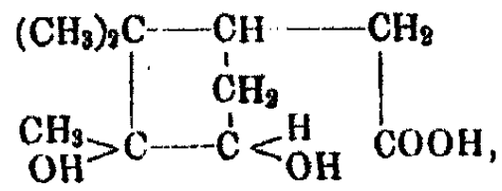
aufzustellen.

---

[1]) S. Gabriel, diese Berichte 21, 785.

[2]) Diese Berichte 28, 2169. [3]) Diese Berichte 28, 1352.

Die durch Oxydation von α-Campholensäure leicht erhältliche α-Dioxydihydrocampholensäure:



welche unschwer in Pinonsäure umzuwandeln ist, liefert, ebenso wie diese, bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure und soviel Schwefelsäure, als zur Bindung des gebildeten Chromoxydes nothwendig ist, zuerst Isoketocamphersäure und dann Isocamphoronsäure.

Zur sicheren Feststellung der Constitution der α-Campholensäure, wie der Pinonsäure, ist es von Wichtigkeit, die chemische Constitution mindestens eines ihrer nächsten Abbauproducte in einwandfreier Weise festzulegen.

Ich glaube zu diesem Ziele bei der Isocamphoronsäure auf folgendem Wege gelangt zu sein:

Die Isocamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ ist eine dreibasische Säure, welche unter Einwirkung von Acetylchlorid oder anderen wasserentziehenden Mitteln in eine Anhydromonocarbonsäure übergeht. Die letztere unterscheidet sich von der Isocamphoronsäure dadurch, dass sie von Chloroform leicht aufgenommen wird, während die Isocamphoronsäure darin unlöslich ist. Bemerkenswerth ist ihre leichte Zersetzlichkeit; sie wird bei Einwirkung feuchter Luft so schnell in Isocamphoronsäure zurückverwandelt, dass es bislang nicht gelungen ist, sie völlig zu isoliren.

Wenn man diese Anhydromonocarbonsäure oder die Isocamphoronsäure selbst in concentrirter Schwefelsäure löst und diese Lösung auf ca. 100° erwärmt, so tritt Entwickelung von Kohlenoxyd ein, welches an der charakteristischen Kohlenoxydflamme leicht erkannt werden kann. Nach Beendigung der Kohlenoxydentwickelung wird die schwefelsaure Lösung auf Eis gegossen, und die dabei resultirende schwach gefärbte Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt. Dieser Auszug hinterlässt beim Verdunsten Terpenylsäure, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser in wohlausgebildeten Krystallen erhalten wird. In krystallwasserhaltigem Zustande schmelzen dieselben bei 56°; beim längeren Stehen unter der Luftpumpe verlieren sie das Krystallwasser und schmelzen sodann bei 88—90°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_4$.

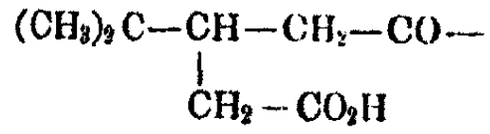
Procente: C 55.81, H 6.98.

Gef. » » 56.01, » 7.32.

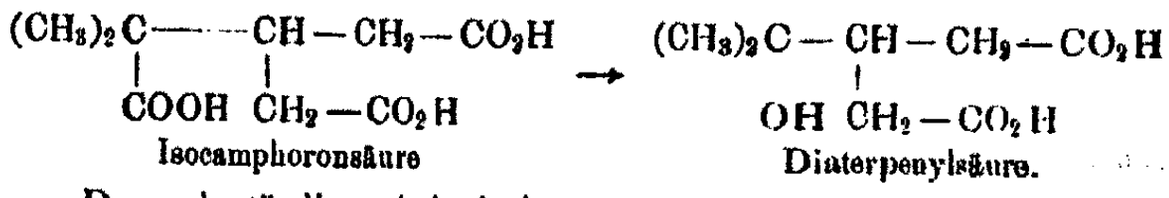
Bei dem Kochen mit Barytwasser ging die auf obige Weise dargestellte Terpenylsäure in diaterpenylsaures Baryum über, welches, in üblicher Weise gereinigt, in den für dieses Salz charakteristischen Krystallblättchen erhalten wurde.

Es kann mithin keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die Anhydroisocamphoroncarbonsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Kohlenoxydentwickelung in Terpenylsäure übergeht.

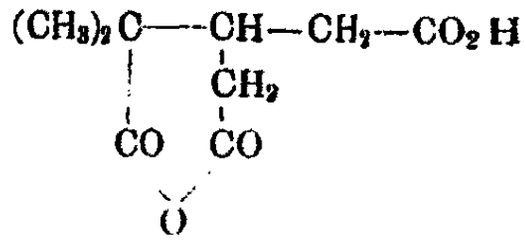
Die dreibasische Isocamphoronsäure muss demnach den Terpenylsäurerest:



enthalten, und kann sich von der der Terpenylsäure entsprechenden Diaterpenylsäure nur dadurch unterscheiden, dass an Stelle des alkoholischen Hydroxyls der letzteren die Carboxylgruppe steht, wie es die nachstehenden Formelbilder ersehen lassen:



Der unbeständigen Anhydroisocamphoroncarbonsäure muss mithin die Formel:



zukommen.

Die Umwandlung dieser letzteren in Terpenylsäure beruht darauf, dass beim Erhitzen mit Schwefelsäure die an der Gruppe $(CH_3)_2C$ haftende CO-Gruppe in Form von Kohlenoxyd ausgestossen wird. Damit ist aber meines Erachtens die Formel der Isocamphoronsäure endgültig, wie vorstehend angegeben, festgestellt [1]).

[1]) Anmerkung: Wenn man nur der nackten Thatsache Rechnung trägt, dass eine dreibasische, nach der Formel $C_9H_{14}O_6$ zusammengesetzte Säure bei dem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd und Terpenylsäure liefert, so könnte man für die Isocamphoronsäure vielleicht auch an die Formel

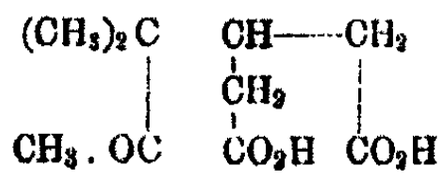
$$(CH_3)_2CH\,.\,C\begin{array}{l}<CH_2\,.\,CO_2H\\ \;\;CO_2H\end{array}$$

$$CH_2\,.\,CO_2H$$

denken. Eine Säure von dieser Zusammensetzung müsste bei dem unter Ausstossen von Kohlenoxyd erfolgenden Uebergang in Terpenylsäure zuerst eine β-Oxysäure geben und diese sodann in eine γ-Lactonsäure umgelagert werden.

Die angeführte Formel kann der Isocamphoronsäure aus folgenden Gründen nicht zukommen: Die Isocamphoronsäure muss wie andere Abkömmlinge der Campholensäure den Atomcomplex $C\,.\,(CH_3)_2$ mit zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden enthalten. Diese Art der Bindung des betreffenden Atomcomplexes ist durch Umwandlung der β-Campholensäure in asym. Dimethyl-

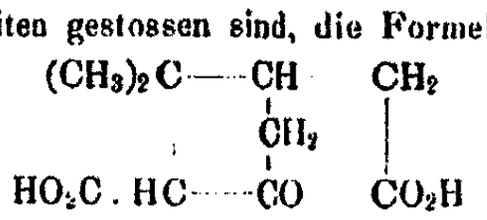
Die optisch stark active α-Dioxydihydrocampholensäure liefert bei der Oxydation optisch völlig inactive Isoketocamphersäure, welche demnach ein asymmetrisches Kohlenstoffatom nicht mehr enthält. Dieser Bedingung entspricht die folgende Formel der Isoketocamphersäure:



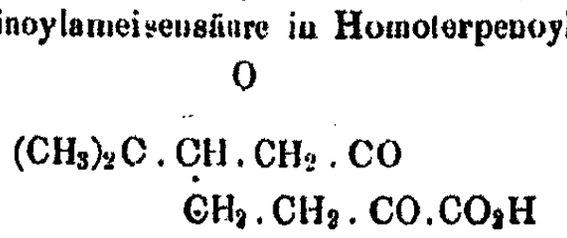
welche identisch ist mit der früher für diese Säure in Betracht gezogenen Formel und im vollsten Einklang steht mit der für die α-Campholensäure und die Pinonsäure festgestellten Constitution.

Die Derivate der Isoketocamphersäure und Isocamphoronsäure sollen in den demnächst erscheinenden Abhandlungen über die Abbauproducte der α-Campholensäure und des Pinens ausführlicher beschrieben werden.

Schon heute bemerke ich noch, dass nach meinem Dafürhalten der jüngst von A. v. Baeyer (diese Berichte 29, 1911) beschriebenen sogenannten Pinoylameisensäure, auf welche auch Semmler und ich bei unseren Arbeiten gestossen sind, die Formel



zukommt, da sie bei vorsichtigem Abbau mit Chromsäure und Schwefelsäure ebenfalls in Isocamphoronsäure übergeht, und dass die Umlagerung der Pinoylameisensäure in Homoterpenoylameisensäure



trotz der Leichtigkeit, mit welcher sie eintritt, nicht auf einfacher, durch Anlagerung von Wasser bewirkter Ringöffnung beruht, sondern unter gleichzeitiger Verschiebung eines Sauerstoff- und eines Wasserstoff-Atoms, genau analog dem Uebergang von Pinonsäure in Methoäthylheptanonolid, erfolgen muss.

Ich sage Hrn. Dr. Max Kerschbaum für die bei Anstellung dieser Versuche mir geleistete Hülfe besten Dank.

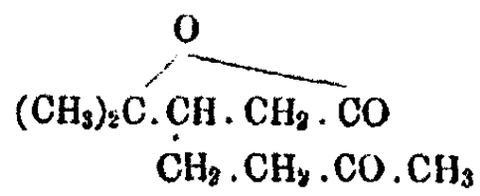
glutarsäure und asym. Dimethylbernsteinsäure mit Sicherheit nachgewiesen. Die Isocamphoronsäure liefert bei der Oxydation kein Oxyderivat bezw. keine Lactondicarbonsäure, eine Isopropylgruppe kann sich darin also nicht vorfinden. Die Isocamphoronsäure bildet nur schwierig eine Anhydromonocarbonsäure, was unverständlich sein würde, wenn sie im Sinne der obigen Formel zweimal die Bernsteinsäuregruppirung im Molekül enthielte.

494. Ferd. Tiemann: Ueber das bei 64° schmelzende Methoäthylheptanonolid (Homoterpenylsäuremethylketon).

(Aus dem I. Berliner Chem. Univ.-Laborat.; vorgetragen vom Verf.)

Das bei 64° schmelzende Methoäthylheptanonolid ist von besonderem Interesse, weil es sich einerseits leicht durch Oxydation sowohl von festem, als auch von flüssigem Terpineol erhalten lässt und andererseits mit grösster Leichtigkeit durch Umlagerung von Pinonsäure, dem ersten Oxydationsproduct des Pinens, entsteht.

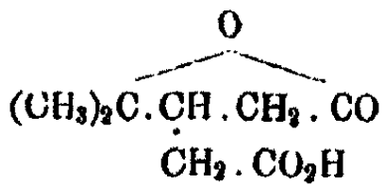
O. Wallach[1]), sowie F. W. Semmler und ich[2]), und R. Schmidt und ich[3]) haben experimentell dargethan, dass dieses Methoäthylheptanonolid als ein nach der Formel:



zusammengesetztes Ketolacton anzusprechen ist.

In der zuletzt citirten Abhandlung wurde darauf hingewiesen, dass die Bildung eines so zusammengesetzten Methoäthylheptanonolids wie auch der Terpenylsäure aus Terpineol ohne Weiteres nur verständlich ist, wenn das Hydroxyl des letzteren an der Seitenkette $C.(CH_3)_2$ haftet, und wenn der Terpenylsäure die Constitution zukommt, welche O. Wallach[4]) zuerst in Betracht zog und welche durch die synthetischen Versuche von S. B. Schryver[5]) weiterhin gestützt wurde.

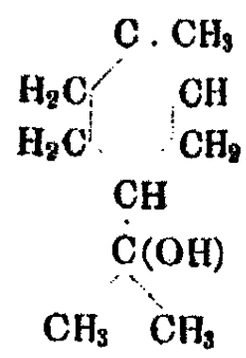
Inzwischen gelang es Fr. Mahla und mir[6]), durch die Oxydation der Terpenylsäure zu Terebinsäure für die erstere die Formel:



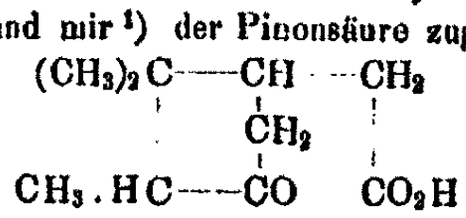
endgültig festzustellen und damit auch die oben angeführte Constitutionsformel des Methoäthylheptanonolids noch sicherer zu begründen. Zugleich ergab sich daraus eine abermalige Bestätigung der nachstehenden Terpineolformel:

---

[1]) Diese Berichte 28, 1773. [2]) Diese Berichte 28, 1778.
[3]) Diese Berichte 28, 1780. [4]) Ann. d. Chem. 259, 322.
[5]) Journ. chem. Soc. 1893, vol. 63, 1327.
[6]) Diese Berichte 29, 928.



Mit der angeführten Formel des Methoäthylheptanonolids ist aber die von Semmler und mir[1]) der Pinonsäure zugeschriebene Formel:

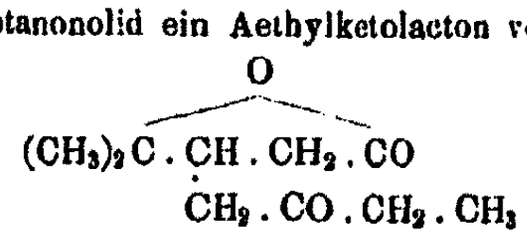


nicht ohne Weiteres in Einklang zu bringen.

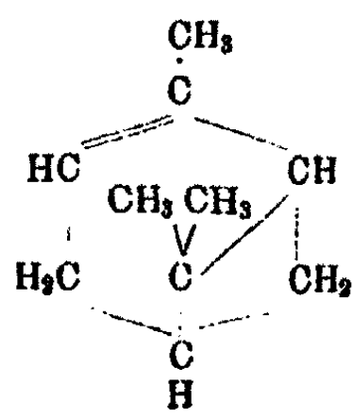
Die Umlagerung von Pinonsäure in Methoäthylheptanonolid hat zuerst A. v. Baeyer[2]) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt.

Semmler und ich[3]) wiesen alsbald nach, dass diese Umlagerung unter mannichfaltig verschiedenen Bedingungen erfolgt, so beim Auflösen der Pinonsäure in concentrirter Schwefelsäure, ferner bei der Destillation der Säure unter gewöhnlichem Druck, ja, wie neuerdings beobachtet wurde, schon beim Freimachen der Pinonsäure aus ihren Salzen, wenn man dabei nicht sehr vorsichtig verfährt.

Diese Umlagerung erscheint als ein nicht sehr einfacher Process, wenn man der Deutung desselben die oben gegebene Formel der Pinonsäure zu Grunde legt. Der Uebergang von Pinonsäure in Methoäthylheptanonolid würde leichter zu erklären sein, wenn entweder das Methoäthylheptanonolid ein Aethylketolacton von der Formel:

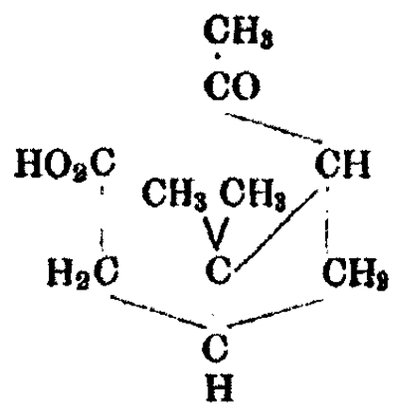


wäre, oder wenn der Pinonsäure die von Baeyer aus der Wagnerschen Pinenformel:



[1]) Diese Berichte 28, 1352. [2]) Diese Berichte 29, 326.
[3]) Diese Berichte 29, 535.

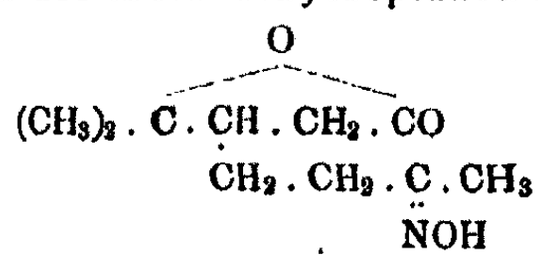
abgeleitete Formel:



zukäme.

Aus diesem Grunde hielt ich es für nothwendig, die Constitutionsformel des Methoäthylheptanonolids einer erneuten experimentellen Prüfung zu unterziehen. Es wurden zu dem Ende die folgenden Versuche angestellt.

Oxim des Methoäthylheptanonolids,



Diese Verbindung hat bereits Wallach[1]) erwähnt und den Schmelzpunkt derselben bei 76—77° angegeben. Sie wird leicht erhalten, wenn man Methoäthylheptanonolid — 25 Theile — in verdünntem Alkohol (40 Raumtheile 90procentigen Alkohols auf 100 Raumtheile Wasser) auflöst und eine Lösung von 25 Theilen Hydroxylaminchlorhydrat und 50 Theilen krystallisirter Soda in 100 Theilen Wasser hinzufügt.

Nach einigen Tagen scheidet sich ein grosser Theil des Oxims in derben Prismen ab; der Rest ist der wässerigen Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform zu entziehen.

Das Oxim ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroïn und wasserfreiem Aether. Aus letzterem krystallisirt es in sechseckigen Blättchen und schiefen Rhomben, welche bei 79—80° unter vorhergehender Erweichung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3$.

Procente: C 60.30, H 8.55, N 7.03.

Gef. » » 60.34, » 8.93, » 7.10.

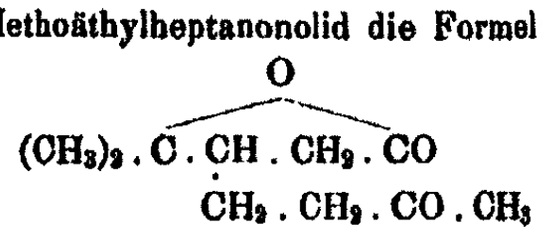
Das Oxim des Methoäthylheptanonolids erleidet die Beckmannsche Umlagerung. Man hält indessen bei Ausführung der Operation zweckmässig etwas andere Bedingungen ein, als sie von Beckmann (diese Berichte 20, 2580: Umlagerung mit Salzsäure), V. Meyer (diese

[1]) Diese Berichte 28, 1775.

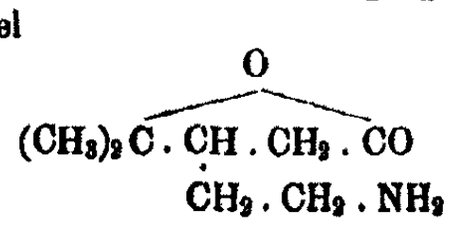
Berichte 20, 506: Umlagerung mit Acetylchlorid) und Hantzsch (diese Berichte 24, 4018: Umlagerung mit Phosphorpentachlorid) angegeben worden sind. Der folgende Weg führt zum Ziele:

10 Theile des reinen Oxims werden in 100 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst und eine Stunde lang auf 100° erwärmt. Man giesst die stark gebräunte Flüssigkeit auf Eis aus und kocht die wässerige Lösung unter Zusatz von Thierkohle ca. 3 Stunden am Rückflusskühler, um das bei der Beckmann'schen Umlagerung zuerst gebildete Acylamid in eine organische Säure und ein Amin zu spalten.

Wenn dem Methoäthylheptanonolid die Formel:

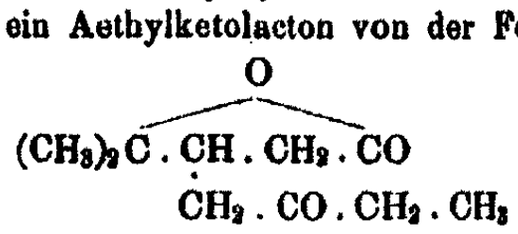


zukommt, so muss es unter diesen Bedingungen Essigsäure und ein Amin von der Formel

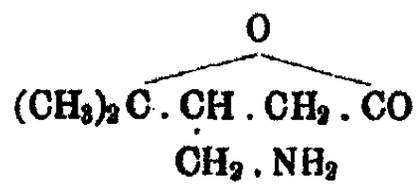


bezw. Methylamin und Homoterpenylsäure liefern.

Liegt dagegen ein Aethylketolacton von der Formel:



vor, so sollte daraus bei der Beckmann'schen Umlagerung Propionsäure und das Amin:



bezw. Aethylamin und Terpenylsäure entstehen.

Zunächst wurde, um flüchtige organische Säuren (Essigsäure bezw. Propionsäure) zu isoliren, die schwefelsaure Auflösung des Reactionsproductes mit Wasserdämpfen behandelt, das saure Destillat mit Soda neutralisirt, und die neutrale Lösung fast zur Trockne eingedampft. Aus der wässerigen, mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzten Lösung des Rückstandes fällt Silbernitrat das Silbersalz einer organischen Säure in dünnen, flachen, centrisch gruppirten Nadeln, welche sich leicht aus Wasser umkrystallisiren lassen.

Dieses Silbersalz ist durch die Analyse als Silberacetat charakterisirt worden:

Analyse: Ber. für $C_9H_3O_2Ag$.

Procente: Ag 64.66.

Gef. » » 64.43.

Schon aus diesem Befunde geht hervor, dass das Oxim des Methoäthylheptanonolids bei der Beckmann'schen Umlagerung ein substituirtes Acetamid liefert.

Die Isolirung des Amins, welches durch Verseifung des zunächst gebildeten Acylamids entstanden ist, gelingt auf folgendem Wege:

Die von der Essigsäure befreite schwefelsaure Lösung wird mit Chloroform ausgeschüttelt, um das unveränderte Oxim bezw. das hieraus zurückgebildete Methoäthylheptanonolid zu entfernen, und darauf mit Bleicarbonat übersättigt. Die von gebildetem Bleisulfat und überschüssigem Bleicarbonat abfiltrirte Flüssigkeit lässt sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von gelösten Bleiverbindungen leicht befreien. Die vom Schwefelblei getrennte Lösung wird zuerst auf dem Wasserbade, dann in vacuo eingedunstet, wobei ein dunkelgefärbtes Oel von eigenartig basischem Geruche zurückbleibt. Dieses nimmt man in absolutem Alkohol unter Zusatz von wenig Aether auf, um vorhandene anorganische Verunreinigungen zu entfernen, verdunstet die Alkohol-Aether-Lösung und versetzt den Rückstand mit concentrirter Salzsäure. Hieraus das Chlorhydrat der Base in krystallisirtem Zustande abzuscheiden, ist bislang nicht gelungen, indessen fällt bei Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung das Doppelsalz der Base in gelben, glänzenden Blättchen aus und lässt sich durch Auswaschen mit Wasser, Alkohol und viel Aether völlig reinigen.

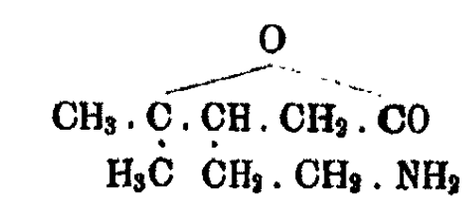
Das Platinsalz ist mässig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, sowie concentrirter Salzsäure, schwer in Alkohol. Es wird auch beim Eindunsten seiner wässerigen Lösung in Krystallen gewonnen.

Analyse: Ber. für $(C_8H_{15}NO_2 . HCl)_2 PtCl_4$.

Procente: C 26.59, H 4.43, N 3.98, Pt 26.90

Gef. » » 26.61, » 4.95, » 4.15, » 26.52.

Die angeführten Zahlen lassen ersehen, dass bei der soeben beschriebenen Verseifung des substituirten Acetamids in der That, wie erwartet, eine Base von der Zusammensetzung $C_8H_{15}NO_2$ und der Formel:



entstanden ist, welche demgemäss als

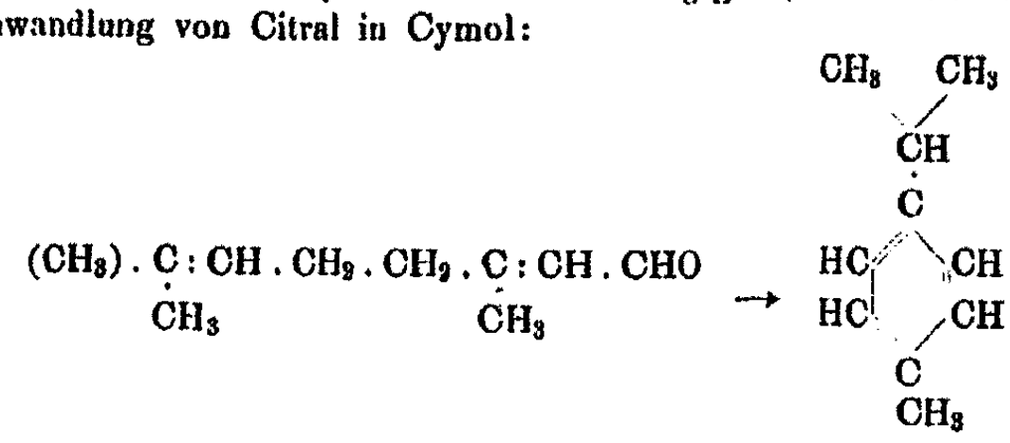
Methyl-2-aminoäthyl-3-pentanolid-2.5

zu bezeichnen ist.

Aus den vorstehenden Versuchen ergiebt sich von Neuem, dass dem Methoäthylheptanonolid die gleichzeitig von O. Wallach einerseits, sowie meinen Mitarbeitern F. W. Semmler, R. Schmidt und mir andererseits aufgestellte Formel zukommt, also dass es als ein Methylketolacton und nicht als Aethylketolacton aufzufassen ist.

Dieses Ergebniss spricht scheinbar zu Gunsten der Baeyer'schen Pinonsäureformel. Dagegen wird letztere nach meinem Dafürhalten durch die in der folgenden Abhandlung beschriebenen Versuche ausgeschlossen.

Bei der mit so grosser Leichtigkeit erfolgenden Umwandlung von Pinonsäure in Methoäthylheptanonolid haben wir es, wie ich glaube, mit einem jener merkwürdigen Vorgänge zu thun, die weit verwickelterer Natur sind, als es auf den ersten Blick scheint, und denen man in der Terpenchemie vielfach begegnet, wie z. B. bei der Umwandlung von Citral in Cymol:



Ich bin Hrn. Dr. J. Marwedel, welcher mich bei Ausführung der obigen Versuche eifrig unterstützt hat, zu bestem Danke verpflichtet.

---

495. Fr. Mahla und Ferd. Tiemann: Ueber die Darstellung von Terpenylsäure und Terebinsäure.

(Aus dem I. Berl. Chem. Univ.-Laborat.: vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Terebinsäure und Terpenylsäure sind aus Pinen dargestellt worden, die erstere durch Oxydation mit Salpetersäure (Fittig u. Mielck, Ann. d. Chem. 180, 47), die letztere durch Oxydation mittels Kaliumdichromat und Schwefelsäure (Fittig u. Hempel, Ann. d. Chem. 180, 77).

Das erste Oxydationsproduct des Pinens ist Pinonsäure, welche sich, wie nunmehr bekannt ist, mit grösster Leichtigkeit in Methoaethylheptanonolid umlagert.

Wir machten bereits darauf aufmerksam[1]), dass bei der Oxydation des Terpentinöls zu Terpenylsäure und Terebinsäure als

[1]) Diese Berichte 29, 928.

Zwischenproducte Pinonsäure und Methoäthylheptanonolid auftreten müssen, und dass das letztere das geeignetste Ausgangsmaterial zur Darstellung beider Säuren ist. Man gewinnt daraus die Terpenylsäure, indem man das Methoäthylheptanonolid nach der Vorschrift von Wallach[1]) mit Kaliumpermanganat oxydirt, die Terebinsäure, indem man bei Anwendung desselben Oxydationsmittels nach unserer Vorschrift[2]) verfährt.

Wir haben uns inzwischen überzeugt, dass aus dem Methoäthylheptanonolid die Terpenylsäure ohne Schwierigkeit auch durch Oxydation mittels Chromsäure und Schwefelsäure zu gewinnen ist, also mit demselben Oxydationsmittel, welches von Fittig u. Hempel bei der Darstellung aus Terpentinöl angewandt wurde. Hierbei verfährt man so, dass auf 10 Theile Methoäthylheptanonolid 15 Theile Chromsäure, in 500 Theilen Wasser gelöst, kommen, welche man mit 70 Raumtheilen einer 25 procentigen Schwefelsäure versetzt hat.

Die Chromsäure wird bei längerem Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade völlig reducirt. Man zieht die entstandene Säure mittels Aether aus und lässt verdunsten, wobei die gebildete Terpenylsäure zu Krystallen erstarrt.

Andererseits haben wir festgestellt, dass das Methoäthylheptanonolid durch Oxydation mit Salpetersäure unschwer in Terebinsäure umzuwandeln ist, entsprechend der ursprünglich von Fittig u. Mielck[3]) gegebenen Vorschrift. In diesem Falle entfernt man die im Ueberschuss angewandte Salpetersäure durch Verdampfen auf dem Wasserbade, indem man den zuerst bleibenden Rückstand wiederholt mit Wasser verdünnt und von Neuem abraucht. Es werden dadurch aus den Oxydationsproducten neben Salpetersäure alle mit Wasserdämpfen flüchtigen organischen Säuren entfernt.

Der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrende Rückstand wird in heissem Essigäther gelöst. Beim Erkalten scheidet sich alsbald die Terebinsäure in schönen, bei 175° schmelzenden Krystallen ab, während die Verunreinigungen in Lösung bleiben. Durch Zusatz von Ligroïn lassen sich aus den Mutterlaugen noch weitere Mengen von Terebinsäure gewinnen. Die letzten Fällungen sind anscheinend mit Terpenylsäure verunreinigt, da sie bei niederer Temperatur als Terebinsäure schmelzen.

---

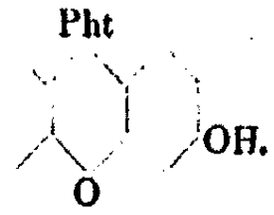
[1]) Ann. d. Chem. 277, 118. [2]) Diese Berichte 29, 935.
[3]) Ann. d. Chem. 180, 47.

496. Richard Meyer und Heinrich Meyer: Studien in der Phtaleïngruppe. II.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Fluoresceïn.

Die Frage nach der Stellung der Hydroxylgruppen im Fluoresceïn ist von G. Heller[1]) für die eine Hälfte des Moleküls bestimmt beantwortet worden:



Bald nach dem Bekanntwerden seiner Versuche konnte aus dem hiesigen Laboratorium eine Ergänzung derselben mitgetheilt werden, durch welche die entsprechende Stellung auch für die zweite Hälfte des Moleküls bewiesen wurde[2]). Die früher vermuthete symmetrische *p-p*-Formel des Fluoresceïns hat dadurch ihre Bestätigung gefunden. Der damaligen kurzen Ankündigung möge nachstehend die nähere Beschreibung der Versuche folgen.

Bekanntlich spaltet sich Fluoresceïn bei der Einwirkung schmelzenden Kalis in Resorcin und Dioxybenzoylbenzoësäure. Baeyer hat nun gefunden, dass diese Säure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, unter Abspaltung von Phtalsäureanhydrid, wieder Fluoresceïn liefert[3]):

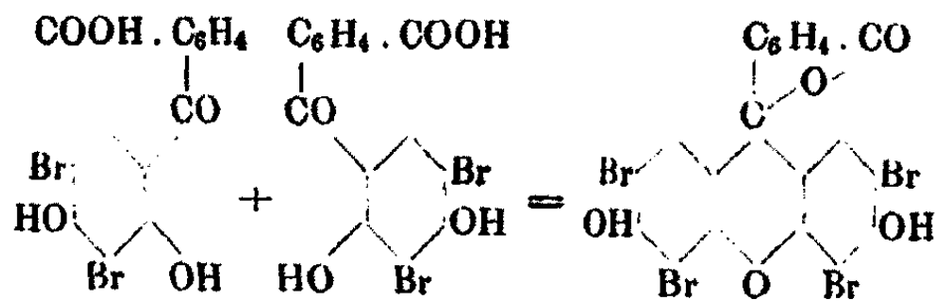
$$2\,\underset{\underset{\mathrm{COOH}}{|}}{\mathrm{C_6H_4}}\,.\,\mathrm{CO}\,.\,\mathrm{C_6H_3(OH)_2} = \underset{\underset{\mathrm{CO}}{|}}{\mathrm{C_6H_4}}\,.\,\underset{\underset{\mathrm{O}}{|}}{\mathrm{C}}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{C_6H_3}\\ \mathrm{C_6H_3}\end{matrix}\!>\!\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{matrix} + \underset{\underset{\mathrm{CO}-\mathrm{O}}{|}}{\mathrm{C_6H_4}}\,.\,\mathrm{CO} + 2\mathrm{H_2O}.$$

Diese Reaction ist so aufzufassen, dass durch die Wirkung der Wärme zunächst ein Molekül Dioxybenzoylbenzoësäure in Phtalsäureanhydrid und Resorcin zerfällt, worauf dann ein zweites Molekül der Säure sich mit dem abgespaltenen Resorcin vereinigt. Für die Beurtheilung der Fluoresceïnformel ist der Vorgang nicht zu verwerthen, da der Eingriff in das Resorcin hier immer noch entweder in *o-p*-Stellung zu den beiden Hydroxylgruppen, oder zwischen denselben erfolgen kann.

Anders liegt die Sache für die aus dem Eosin abzuspaltende Dibromdioxybenzoylbenzoësäure, nachdem Heller bewiesen hat, dass

[1]) Diese Berichte 28, 312. [2]) Diese Berichte 28, 1576.
[3]) Ann. d. Chem. 183, 25.

in ihrem Resorcinreste die Substituenten die Stellung OH:Br:OH:Br = 1:2:3:4 einnehmen. Hier ist die Stellung zwischen den beiden Hydroxylgruppen durch ein Bromatom besetzt, und dasselbe gilt natürlich für das aus der Säure abzuspaltende Dibromresorcin. Wenn es daher möglich ist, aus der Dibromdioxybenzoylbenzoësäure, analog der Fluoresceïnbildung aus der nichtbromirten Säure, das Eosin wieder aufzubauen, so ist für diesen Farbstoff die symmetrische Constitution bewiesen:



$$+ C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O + 2H_2O.$$

Das eine Molekül Dibromdioxybenzoylbenzoësäure kann nur an die Stelle treten, welches in dem andern der Phtalsäurerest einnahm; die andere einzig noch freie Stelle ist ausgeschlossen, weil der Phtalsäurerest sicher nicht in die *m*-Stellung zu den Hydroxylgruppen tritt.

Der Versuch hat nun diese Erwartung bestätigt, und die nähere Prüfung des entstehenden Farbstoffes ergab dessen völlige Identität mit dem gewöhnlichen Eosin. Damit aber ist für dieses, und folglich auch für das Fluoresceïn die symmetrische *p-p*-Formel endgültig bewiesen.

Die zur Ausführung der nachstehenden Versuche nöthige Dibromdioxybenzoylbenzoësäure wurde erhalten durch Eintragen von technischem Eosin-Kalium in die doppelte Menge auf 140° erhitzter 50 procentiger Natronlauge. Nach kurzer Zeit schlägt die blaue Farbe der Schmelze unter Aufschäumen in Braungelb um. Man schöpft die Masse nun sofort in Eiswasser und neutralisirt langsam bei möglichst niedriger Temperatur. Die ausgefällte und aus Eisessig umkrystallisirte Säure schmolz bei 224°.

Wird die so gewonnene Säure bei 230—240° geschmolzen, so bildet sich bald ein Sublimat von langen Nadeln, die durch ihren Schmelzpunkt von 126—128° (statt 128°) und Erhitzen mit Resorcin, wobei Fluoresceïn entsteht, leicht als Phtalsäureanhydrid erkannt werden können. Die Schmelze selbst überzieht sich mit grünem Metallglanz und löst sich in Alkalien mit intensiv rother Farbe und grüngelber Fluorescenz, die etwas grüner ist als die einer Eosinlösung. Sie enthält, wie aus mehreren Versuchen hervorging, am meisten Eosin, wenn beim Schmelzen Zinkchlorid eingetragen, und im Wasserstoffstrome erhitzt wird. Daneben entsteht als Hauptproduct

ein bromhaltiger, hochrother, in Alkalien mit rother Farbe und grüner Fluorescenz löslicher Körper, der sich dem Eosin sehr ähnlich verhält und vollständig in Fluorescein übergeführt werden kann, und ferner in geringer Menge ein braunes, nicht näher untersuchtes Product.

Die besten Resultate lieferte der nachstehend beschriebene Versuch.

5 g Dibromdioxybenzoylbenzoësäure wurden im Oelbade unter Einleiten von Wasserstoff geschmolzen, nun 1 g Zinkchlorid zugesetzt, und 20 Minuten auf 235—240° erhitzt. Die Schmelze wurde in Natronlauge gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet, wobei 3.2 g Rohproduct resultirten. Alles Eosin und das rothe Nebenproduct gingen durch Extrahiren mit Benzol daraus in Lösung. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft, und der rothe Rückstand mit Eisessig auf dem Wasserbade digerirt, wobei das Eosin in kleinen fleischrothen Krystallen ungelöst zurückblieb. Die Ausbeute betrug 1 g = 31 pCt. des Rohproductes. Diese Krystalle wurden nach Baeyer's Angaben aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt, bei 130° getrocknet und analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_8Br_4O_5$.

Procente: Br 49.38.

Gef. » » 49.46.

Die Uebereinstimmung des so gewonnenen Eosins mit dem technischen Farbstoffe hinsichtlich der Form der Krystalle, der Lage der Absorptionsstreifen, der Färbung auf Seide und der Reactionen gegen Metallsalzlösungen ist schon in unserer früheren Mittheilung kurz erwähnt worden.

Die letzteren Reactionen wurden, entsprechend den Angaben Baeyer's[1]), mit einer Lösung von 1 Th. des Kaliumsalzes in 150 Th. Wasser, und zwar vergleichsweise mit einem reinen technischen Product und dem synthetischen Präparate ausgeführt. In beiden Fällen waren die beobachteten Erscheinungen völlig identisch. Es lieferte:

Calciumchlorid: beim schnellen Eindampfen Krystalle. Unter dem Mikroskope erwiesen sich dieselben im Allgemeinen als Mischungen von gelbrothen rhombischen Tafeln und dünnen Prismen; das Vorwalten der einen oder anderen Form hängt lediglich von der Art des Einkochens ab.

Baryumchlorid: desgleichen.

Cadmiumsulfat: auf Zusatz des Reagens blieb die Lösung zunächst klar; nach etwa einer halben Stunde begann bei gewöhnlicher Temperatur die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages,

[1]) Ann. d. Chem. 183, 43.

der sich in einigen Stunden erheblich vermehrte. Unter dem Mikroskop zeigte er nur die Formen rhombischer Tafeln, welche denen des Calcium- und Baryum-Salzes vollkommen glichen. Anscheinend sind die 3 Salze isomorph.

Quecksilberchlorid: nach mehrtägigem Stehen einen zinnoberrothen Niederschlag, der sich langsam vermehrte und an welchem krystallinische Structur nicht deutlich zu erkennen war.

Silbernitrat: rothe, amorphe Fällung.

Bleiacetat: desgl.

Kupfersulfat: rothbraune, amorphe Fällung.

Alaun: rothgelbe, amorphe Fällung.

Zinksulfat: desgl. (unvollständige Fällung).

Zinnchlorür: gelbbraune, amorphe Fällung.

Das oben erwähnte rothe Nebenproduct, welches z. B. in dem beschriebenen Versuche 1.8 g = 56 pCt. der Schmelze ausmachte, enthält auch noch etwas Eosin und daneben wohl ein Oxydationsproduct desselben. Es gab, mit Natriumamalgam und Wasser digerirt, schneller beim Kochen mit Zinkstaub und alkoholischem Kali, eine fast farblose Lösung, die allmählich schon beim Stehen an der Luft, sofort aber nach Zusatz von etwas Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium die gelbe Farbe und intensiv hellgrüne Fluorescenz einer Fluoresceïnlösung zeigte, eine schon von Baeyer[1]) für Eosin als charakteristisch angegebene Reaction. Das Eosin resp. das rothe Oxydationsproduct giebt also alles Brom ab und wird gleichzeitig zu Fluorescin reducirt, welch' letzteres in der alkalischen Lösung durch Oxydation leicht in Fluoresceïn übergeht. Durch Säure wurde aus der oxydirten Lösung ein bromfreier, mit Fluoresceïn in allen Reactionen identischer Körper ausgefällt, ohne dass dabei ein Nebenproduct beobachtet werden konnte. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid lieferte das von Baeyer beschriebene Acetylfluoresceïn vom Schmelzpunkte 199—200° (nach Baeyer 200°).

Bei dem beschriebenen, ohne besondere Sorgfalt ausgeführten Versuche enthielt also das aus der Schmelze gewonnene Rohproduct 87 pCt. Eosin und andere auf glattem Wege in Fluoresceïn überführbare Substanz. Er zeigt somit den fast quantitativen Verlauf der in der Einleitung besprochenen Reaction und beweist direct für Eosin und Fluoresceïn die symmetrische Lage der beiden Hydroxylgruppen.

Braunschweig. Techn. Hochschule, Laborat. für analyt. und techn. Chemie.

[1]) Diese Berichte 8, 146.

497. Richard Meyer und Heinrich Meyer: Studien in der Phtaleïngruppe III.

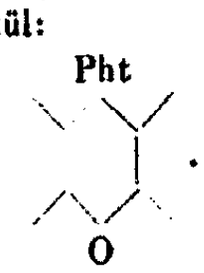
(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Ueber Orcinphtaleïne.

Vor einiger Zeit haben wir über eine Untersuchung des Hydrochinonphtaleïns berichtet, welche Aufklärung darüber bringen sollte, weshalb dieser Körper sich in seinen Eigenschaften so wesentlich von dem isomeren Fluoresceïn unterscheidet[1]). Wie schon damals angekündigt, haben wir auch das Orcinphtaleïn einer entsprechenden Prüfung unterworfen. Die Ergebnisse derselben bilden den Gegenstand der folgenden Mittheilung.

Das von Emil Fischer[2]) zuerst beschriebene Orcinphtaleïn weicht schon in seiner Bildungsweise vom Fluoresceïn ab: es entsteht nicht wie dieses durch directes Zusammenschmelzen der Componenten, sondern nur unter Anwendung eines Condensationsmittels. Noch grösser aber ist der Unterschied der Eigenschaften: das farblose Orcinphtaleïn löst sich in Alkalien mit carminrother Farbe ohne Fluorescenz. Trotz der grossen Analogie des Orcins mit seinem niederen Homologen steht daher das Phtaleïn des ersteren in Bildung und Eigenschaften dem Phenolphtaleïn näher als dem Fluoresceïn.

Wie bei der Untersuchung des Hydrochinonphtaleïns, so erschien es uns auch in diesem Falle nothwendig, zu ermitteln, ob das den Orcinresten angehörige anhydridartige Sauerstoffatom im Orcinphtaleïn zu einem ebenso festen Ringe gebunden ist, wie das entsprechende Atom im Fluoresceïnmolekül:



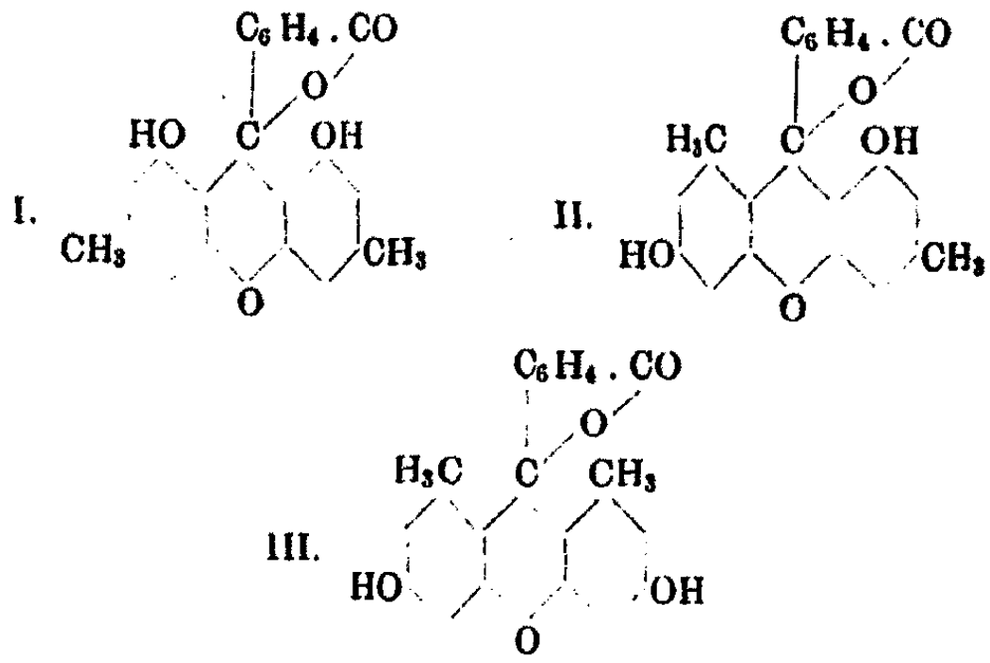
Hierüber konnte wieder das Verhalten bei der Benzoylirung in alkalischer Lösung Aufschluss geben. Enthält das Orcinphtaleïn entsprechend dem Fluoresceïn, einen Pyron- bezw. Xanthon-Ring, so war die Bildung eines Dibenzoates zu erwarten. Von einem weniger beständigen Anhydridringe war dagegen anzunehmen, dass er bei der beabsichtigten Behandlung gesprengt werden, und dass in Folge der Bildung zweier neuer Hydroxylgruppen ein Tetrabenzoat entstehen würde.

Der Versuch hat im ersteren Sinne entschieden: das nach E. Fischer dargestellte Orcinphtaleïn gab, der Schotten-Baumannschen Reaction unterworfen, ein wohlcharakterisirtes Dibenzoat; eine

[1]) Diese Berichte 28, 2959. [2]) Ann. d. Chem. 183, 63.

directe Benzoylbestimmung bewies unzweifelhaft die Formel $C_{22}H_{14}O_5$ $(C_7H_5O)_2$.

Bei der Isolirung dieses Körpers wurden nun aber noch zwei andere Substanzen erhalten, welche durch Lösungsmittel nur unvollkommen getrennt werden konnten, und von denen die eine beim Verseifen mit alkoholischem Kali eine kirschrothe, die andere eine grün fluorescirende Lösung gab. Dies führte zu der Vermuthung, dass in dem rohen Orcinphtaleïn ein Gemenge der drei möglichen structurisomeren Körper:



vorliege. Diese Vermuthung hat durch die eingehendere Untersuchung ihre Bestätigung gefunden. Die dritte Formel kommt unzweifelhaft dem fluorescirenden Körper zu, welcher ein wahres Homofluoresceïn[1]) ist, das mit Brom ein Eosin liefert; welche Formel jeder der beiden anderen Verbindungen zu ertheilen ist, bleibt vorläufig dahingestellt.

Um die drei Isomeren zu unterscheiden, möge das E. Fischersche, in Alkali mit carminrother Farbe lösliche Orcinphtaleïn mit α, das in Alkali kirschroth lösliche mit β, und die fluorescirende Verbindung mit γ bezeichnet werden.

Zahlreiche Versuche wurden angestellt, um die Bedingungen zu ermitteln, welche die Entstehung der Isomeren beeinflussen. Es ergab sich, dass bei Anwendung von Schwefelsäure, Chlorzink, Zinntetrachlorid, Phosphorpentoxyd oder Eisenchlorid als Condensationsmittel der Hauptsache nach α- und β-Orcinphtaleïn in ungefähr gleichen

[1]) Mit dem Namen Homofluoresceïn hat H. Schwarz (diese Berichte 13, 543) wenig zweckmässig eine aus Orcin und Chloroform erhaltene, dem Fluoresceïn ähnliche Verbindung bezeichnet, welche später von E. Grimaux (Compt. rend. 110, 1074) mit dem Orcinaurin von M. Nencki (Journ. pr. Chem. 25, 273) identificirt wurde.

Mengen entstehen, während die γ-Verbindung nur untergeordnet auftritt; erhitzt man aber die Componenten mit glasiger Phosphorsäure, so wird die γ-Verbindung in relativ besserer Ausbeute erhalten.

Die Trennung der Isomeren stützt sich auf ihr verschiedenes Verhalten gegen Alkalien. α-Orcinphtaleïn ist nur in Kalilauge löslich, nicht aber in Ammoniak oder kohlensauren Alkalien; die β-Verbindung löst sich leicht auch in den letzteren, nicht aber in einer Lösung von Ammonsesquicarbonat; γ-Orcinphtaleïn endlich verbindet sich schon mit Ammoniakdämpfen zu einem im Wasser leicht löslichen Ammonsalze.

Die Thatsache, dass bei der Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Orcin nicht nur ein Phtaleïn entsteht, sondern die drei structurell möglichen Isomeren nebeneinander, legt die Frage nahe, ob nicht die Bildung des Fluoresceïns gleichfalls von der Entstehung der zwei ausser ihm noch denkbaren Resorcinphtaleïne begleitet ist. Es liegen bisher, soweit uns bekannt, keine Thatsachen vor, welche einen Anhalt zu einer solchen Vermuthung geben könnten[1]). Auch haben einige Versuche, welche dahin zielten, die Fluoresceïnbildung unter verschiedenen Bedingungen zu studiren, stets nur Fluoresceïn geliefert.

Von den Homologen des Resorcins wurden bisher die folgenden auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Fluoresceïnen geprüft.

Kresorcin, Dioxytoluol, $CH_3 : OH : OH = 1 : 2 : 4$, giebt beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäureanhydrid, die dem Fluoresceïn durchaus gleichende Verbindung $C_{22}H_{16}O_5$, welche durch Brom in ein Eosin übergeführt wird[2]).

Orcin, Dioxytoluol, $CH_3 : OH : OH = 1 : 3 : 5$, liefert mit Phtalsäureanhydrid unter Mitwirkung eines Condensationsmittels die drei in dieser Abhandlung beschriebenen isomeren Phtaleïne, darunter das wahre Orcinfluoresceïn.

Dioxytoluol, $CH_3 : OH : OH = 1 : 2 : 6$, giebt die Fluoresceïnreaction; die entstehende Verbindung wurde nicht isolirt[3]).

Dioxy-*m*-xylol, $CH_3 : CH_3 : OH : OH = 1 : 3 : 2 : 4$, desgl.[4]).

β-Orcin, Dioxyxylol, $CH_3 : CH_3 : OH : OH = 1 : 4 : 2 : 6$, giebt beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäure kein Fluoresceïn; in Gegenwart von Schwefelsäure eine, dem E. Fischer'schen Orcinphtaleïn ähnliche Verbindung, welche aber nicht analysirt wurde[5]).

---

[1]) Vergl. übrigens A. Baeyer, Ann. d. Chem. 183, 4.
[2]) E. Knecht, Ann. d. Chem. 215, 83.
[3]) C. Ullmann, Diese Berichte 17, 1964.
[4]) R. Wischin, Diese Berichte 23 3114.
[5]) E. Knecht, diese Berichte 15, 1070.

Dioxy-*m*-Xylol, *m*-Xylorcin, $CH_3:CH_3:OH:OH = 1:3:4:6$[1]) verhält sich wie Mesorcin (s. u.).

Dioxy-*o*-Xylol, vermuthlich $CH_3:CH_3:OH:OH = 1:2:3:5$, giebt mit Phtalsäureanhydrid allein Fluoresceïnschmelze[2]).

Mesorcin, Dioxymesitylen, $CH_3:CH_3:CH_3:OH:OH = 1:3:5:2:4$, verharzt mit Phtalsäureanhydrid allein; bei Anwesenheit von Schwefelsäure entsteht ein fluorescirendes Condensationsproduct, welches aber auch ohne Mitwirkung der Phtalsäure gebildet wird[3]).

Diisoamylresorcin giebt kein Fluoresceïn[4]).

An denjenigen *m*-Dioxybenzolen, welche eine freie *o*-Stellung gegenüber der einen und eine freie *p*-Stellung gegenüber der zweiten Hydroxylgruppe besitzen, ist also wenigstens die Fluoresceïnreaction beobachtet worden — mit Ausnahme des β-Orcins. Das Verhalten dieses Körpers erscheint um so auffallender, als seine Constitution gerade die Bildung eines Fluoresceïns ohne das Auftreten von Isomeren erwarten lässt; doch ist die Sache nicht genügend untersucht, um bestimmte Schlüsse daraus zu ziehen. Das Verhalten des Orcins gegen Phtalsäure lehrt aber, dass die Eigenschaften der substituirten Fluorane sehr wesentlich von der Isomerie beeinflusst werden: offenbar erhöhen gewisse Substituenten in gewissen Stellungen die Fluorescenzfähigkeit der Muttersubstanz (Fluoresceïn), während sie dieselbe in anderen Stellungen schwächen oder gar aufheben können (die 3 Orcinphtaleïne).

Hierdurch findet wohl zugleich das Verhalten des Hydrochinonphtaleïns seine Erklärung, welches trotz des Fehlens der Fluorescenz kaum etwas anderes als ein Dioxyfluoran sein kann. Auch in der Xanthongruppe wurden einige, freilich bisher vereinzelte Beobachtungen gemacht, welche auf ähnliche Verhältnisse hinweisen.

Specieller Theil.

Das Rohproduct.

Man erhält das Rohproduct am bequemsten nach der Vorschrift von Emil Fischer, doch ist die Ausbeute an γ-Orcinphtaleïn eine höhere, wenn statt der concentrirten Schwefelsäure Phosphorpentoxyd als Condensationsmittel verwendet wird. Die Trennung der drei isomeren Phtaleïne gestaltet sich dann folgendermaassen.

Die Rohschmelze wird in Wasser gegossen, und der entstehende orangegefärbte Niederschlag durch Natronlauge wieder in Lösung gebracht. Verdünnte Schwefelsäure fällt daraus die drei Phtaleïne, die man durch Waschen mit heissem Wasser von anorganischen Bei-

---

[1]) F. Pfaff, diese Berichte 16, 1351.
[2]) E. Pfannenstill, Journ. prakt. Chem. [2] 46, 156.
[3]) E. Knecht, Ann. Chem. 215, 101.
[4]) W. Königs u. C. Mai, diese Berichte 25, 2653.

mengungen befreit. Der Rückstand wird nun bei ca. 120° getrocknet, fein zerrieben und unter einer Glocke einige Stunden Ammoniakdämpfen ausgesetzt. Durch Wasser wird dann das Ammonsalz des γ-Orcinphtaleïns mit brauner Farbe und grüner Fluorescenz gelöst. Aus dem Rückstande löst verdünnte Lösung (1 : 15) von Ammonsesquicarbonat noch etwas fluorescirenden Körper, sodass nur ein Gemenge von α- und β-Orcinphtaleïn bleibt. Kalte Sodalösung nimmt daraus alles β-Orcinphtaleïn auf, und es bleibt die fast reine α-Verbindung zurück.

Vollkommen scharf ist diese Trennung, besonders bei Verarbeitung grösserer Mengen, nicht; sie genügt aber als Vorarbeit für die weitere Reinigung, welche bei den einzelnen Verbindungen näher beschrieben ist.

α-Orcinphtaleïn.

Man erhält diese Verbindung ausser nach dem eben angegebenen Verfahren auch durch Auswaschen des Rohproductes mit wässerigem Ammoniak, bis dieses nicht mehr kirschroth sondern blauroth abläuft. Der Rückstand ist fast reines α-Orcinphtaleïn und giebt aus Eisessig sofort farblose Krystalle. Diese sind rein, wenn ihre Lösung in Soda durch Schütteln mit Aether völlig entfärbt wird oder dabei nur schwach blauroth nicht aber kirschroth gefärbt bleibt.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der reinen Verbindung gegen Alkalien. Kalilauge und Natronlauge lösen den Körper leicht mit blaurother Farbe. Von Ammoniak- und Soda-Lösung wird er mit derselben Farbe aufgenommen, jedoch von ersterem in der Kälte nur wenig, von letzterem nur in der Wärme und auch dann schwer. Die Lösungen in Soda und Ammoniak werden durch Schütteln mit Aether entfärbt, wobei das Phtaleïn in den Aether übergeht. Wieder Erwarten zeigte eine Lösung in sehr verdünnter Kalilauge das gleiche Verhalten[1]). In allen Fällen resultirte eine farblose ätherische Lösung, welche beim Verdunsten das freie farblose Phtaleïn hinterliess und dasselbe an concentrirte Alkalilauge unter Rothfärbung der letzteren wieder abgab. Diese Beobachtungen beweisen die äusserst schwach saure Natur des α-Orcinphtaleïns[2]).

Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung des Phtaleïns mit alkoholischem Kali bildet sich ein in Alkohol unlösliches blaues Kaliumsalz, das in kleinen bronceglänzenden Nadelbüscheln ausfällt.

Das von E. Fischer beschriebene rothe Salzsäure-Additionsproduct haben wir auch mit dem reinen α-Phtaleïn erhalten.

---

[1]) Der Aether war für diesen Versuch, um etwaige Spuren von Säuren zu entfernen, vorher mit Natronlauge gewaschen.

[2]) Auch Hydrochinonphtaleïn wird seiner Lösung in Soda durch Aether unter Entfärbung entzogen; Phenolphtaleïn dagegen nicht.

Das von E. Fischer beschriebene, braun gefärbte Monoacetat, welches nach seiner Angabe beim Umkrystallisiren des Phtaleïns aus Eisessig entstehen soll, wurde von uns nie beobachtet. Ebensowenig bildete es sich beim Erhitzen des α-Phtaleïns mit Eisessig im Rohr auf 150° oder 180°, wobei nur die ungefärbten Krystalle des Phtaleïns zurückgewonnen wurden. Die Analysen E. Fischer's, sowie seine qualitativen Angaben sind aber in so guter Uebereinstimmung mit den von uns am β-Phtaleïn (s. d.) gemachten Beobachtungen, dass die Identität beider Körper sehr wahrscheinlich ist.

α-Orcinphtaleïndibenzoat. Rohes Orcinphtaleïn wurde in Natronlauge gelöst, der Baumann-Schotten'schen Reaction unterworfen, und das gelbe Rohproduct mit heissem Wasser und Sodalösung gewaschen, getrocknet und in siedendem Benzol gelöst. Beim Erkalten schieden sich fast farblose Krystalle aus, die, mit Ligroïn (welches die Benzoylderivate der isomeren Phtaleïne aufnimmt) und dann mit wenig Alkohol und Benzol ausgekocht, farblos wurden. Zweimaliges Umkrystallisiren durch Lösen in Benzol und Verdünnen mit Alkohol lieferte das Benzoat in farblosen Krystallen vom Schmp. 284—285°. Eine Benzoylbestimmung nach der von uns ausgearbeiteten Methode[1]) ergab folgende Zahlen:

Berechnet für	$C_{22}H_{14}O_6(C_7H_5O)_4$	61.5 pCt.	Benzoësäure.
» »	$C_{22}H_{14}O_6(C_7H_5O)_2$	43.0 »	»
	Gefunden	43.3 »	»

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform und heissem Benzol, schwer löslich in Holzgeist, Alkohol und Aceton, unlöslich in Ligroïn. Er ist unlöslich in Alkalien und wird durch alkoholisches Kali erst beim Kochen verseift, wobei sich die Lösung blauroth färbt und das oben erwähnte Kaliumsalz ausscheidet.

Tetrabrom-α-Orcinphtaleïn. Reines α-Phtaleïn wurde in heissem Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Brom in Eisessig versetzt, wobei sich sofort gelbliche Nadeln ausschieden. Aus heissem Nitrobenzol wurden flache gelbliche Prismen erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{12}Br_4O_5$.

Procente: Br 47.34.

Gef. » » 46.67.

Die Verbindung löst sich in Natronlauge mit violetter, nicht intensiver Farbe, die beim Erhitzen kräftiger und rein blau wird; beim Erkalten tritt wieder die röthlichblaue Färbung ein.

---

[1]) Diese Berichte 28, 2965. Es war uns damals entgangen, dass zur Bestimmung der Acetylgruppe bereits früher von J. Lewkowitsch (Journ. Soc. Chem. Ind. 9, 985) und von R. Henriques (Chem.-Ztg. 17, 637, 916) ein dem unsrigen gleiches Verfahren in Anwendung gebracht worden ist.

α-Orcinphtalin[1]). Bei dem Versuche das Orcinphtaleïn in das zugehörige Phtalin überzuführen erhielt E. Fischer ein amorphes Product, welches er nicht zu reinigen vermochte. Er führte dasselbe mittels Essigsäureanhydrid in ein gut krystallisirendes Acetat über, für welches er den Schmp. 211° angab, und aus dessen Analyse er auf die Formel $C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2$ schloss. Hieraus ergab sich die Folgerung, dass das Phtaleïn »bei der Reduction 4 Atome H aufnimmt und dann sogleich oder durch die Wirkung des Essigsäureanhydrids ein Molekül Wasser abgiebt, während 2H aus den beiden OH-Gruppen gegen Acetyl ausgetauscht werden«.

Diese Auffassung konnte bei der damaligen symmetrischen Formulirung der Phtaleïne als berechtigt gelten. Mit der Zugehörigkeit dieser Körper zur Triphenylmethangruppe ist sie dagegen unvereinbar. Es erschien deshalb geboten, die Reduction mit dem reinen α-Orcinphtaleïn noch einmal vorzunehmen. Dabei wurde ohne weiteres ein gut krystallisirendes Phtalin erhalten, dessen Analysen zu der Formel $C_{22}H_{18}O_5$ führten. Demnach nimmt das α-Orcinphtaleïn bei der Reduction, ebenso wie andere Phtaleïne, in normaler Weise zwei Wasserstoffatome auf. Mit Essigsäureanhydrid lieferte das Phtalin ein Acetat, dem nach den Analysen die Formel $C_{24}H_{18}O_5$ zukommt; dasselbe wird allerdings unter gleichzeitiger Acetylirung und Wasserabspaltung gebildet, es weicht aber in Eigenschaften und Zusammensetzung erheblich von den Angaben E. Fischer's ab[2]).

α-Phtaleïn wurde in Natronlauge gelöst und mit Zinkstaub einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei bald Entfärbung eintrat. Schwefelsäure fällte jetzt weisse Flocken des Phtalins, welche sich, in Eisessig gelöst, als dicke quadratische Krystalle ausschieden. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus 80procentiger Essigsäure wurde die Substanz analysenrein erhalten. Auf 130° erhitzt zerfielen die Krystalle, wohl unter Wasserabgabe, und gaben nun folgende Analysenzahlen:

---

[1]) Darstellung und Analysen dieser Verbindung wurden von Dr. Erich Saul ausgeführt.

[2]) Die Abweichung unserer Beobachtungen von den Angaben Emil Fischer's haben nichts Ueberraschendes. Seine Arbeit über Orcinphtaleïn, welche einen Theil seiner Doctordissertation bildete, wurde vor mehr als 20 Jahren ausgeführt. Nach persönlicher Mittheilung des verehrten Collegen musste derselbe sich damals sowohl die Phtalsäure als das Orcin mühsam selbst darstellen und verfügte in Folge dessen nur über kleine Mengen des Phtaleïns, welche zu einer Trennung von Isomeren nicht entfernt ausgereicht hätten. Hierin finden gewiss seine abweichenden Angaben über die Hydrirung des Orcinphtaleïns ihre Erklärung. Dass die Theorie damals noch keine zuverlässige Führerin sein konnte, wurde schon oben erwähnt. R. M.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}O_5$.
Procente: C 72.53, H 5.49.
Ber. für $C_{22}H_{18}O_5$.
Procente: C 72.92, H 4.97.
Gef. » » 72.93, 72.55, » 4.97, 4.91.

Das Phtalin schmilzt unter plötzlichem Aufschäumen bei 256° zu einer klaren Flüssigkeit und geht dabei in Phtaleïn über. Es zeigt im Uebrigen die von E. Fischer für den amorphen Körper angegebenen Eigenschaften. Am leichtesten erfolgt der Uebergang in das Phtaleïn, wenn die heisse Lösung in Natronlauge mit Ferricyankalium oxydirt wird. Concentrirte Schwefelsäure löst das Phtalin mit schwach gelber Farbe, die sich beim Erwärmen nicht ändert. Fügt man aber zu der kalten Lösung etwas Braunstein, so färbt sie sich sofort rothbraun und nach Zusatz von Wasser nimmt Aether das regenerirte Phtaleïn auf. (Eine Phtalideïnbildung, die unter diesen Umständen beim Phenolphtalin eintritt, ist hier natürlich nicht möglich.)

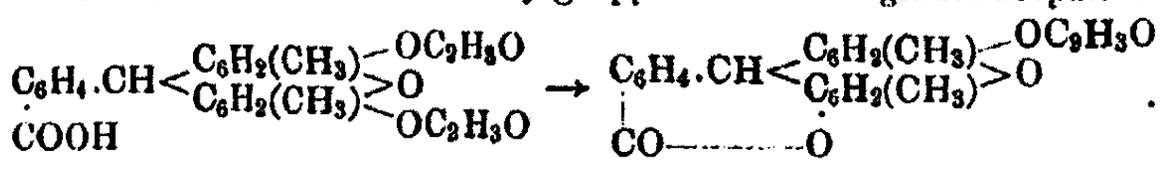
Zur Ueberführung in das Acetat wurde das Phtalin zwei Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht, und die Lösung in Alkohol gegossen. Es schieden sich dicke Rhomboëder aus, die zweimal aus Benzol und Alkohol umkrystallisirt den constanten Schmp. 219° zeigten.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{18}O_5$.
Procente: C 74.61, H 4.66.
Gef. » » 74.36, 74.22, » 4.63, 4.48.

(E. Fischer fand für sein Acetat C 72.26, H 4.88, während sich für die von ihm angenommene Formel $C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2$ berechnet C 72.55, H 5.11.)

Der Körper ist in Alkalien unlöslich; alkoholisches Kali verseift ihn beim Kochen zu Phtalin, denn die Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar und färbt sich, erwärmt, auf Zusatz von Ferricyankalium blauroth. Gegen concentrirte Schwefelsäure und Braunstein verhält er sich genau wie das Phtalin.

Die aus der Analyse hervorgehende Formel $C_{24}H_{18}O_5$ lässt sich in der Art interpretiren, dass man annimmt, es entstehe zunächst das normale Diacetat des Phtalins, welches dann aber zwischen der Carboxylgruppe und einer der Acetoxylgruppen 1 Mol. Essigsäure abspaltet:



Man könnte auch geneigt sein, dem Körper die doppelte Molekulargrösse zuzuschreiben und die Condensation zwischen den beiden Carboxylgruppen der Phtalsäure und je zwei Hydroxylgruppen des Orcinrestes erfolgen lassen; eine so constituirte Verbindung sollte aber wohl einen höheren Schmelzpunkt haben.

β-Orcinphtaleïn.

Das β-Orcinphtaleïn findet sich in der kirschroth gefärbten Lösung, welche — nach Entfernung des Haupttheiles der γ-Verbindung aus dem Gemisch der Isomeren — durch Auslaugen mit Soda erhalten wird. Säuren fällen aus dieser Lösung einen hellgelben Niederschlag, der zur Reinigung in Ammoniak gelöst, mit Schwefelsäure gefällt und mit Wasser gewaschen wird, bis dieses farblos abläuft. Den Rückstand löst man in Alkohol und setzt heisses Wasser bis zur Trübung zu. Erhitzt man nun wieder, bis diese verschwunden ist, so beginnt die Abscheidung von Krystallen. Man filtrirt die noch warme Flüssigkeit, sobald sich die Krystalle klar abgesetzt haben, um noch beigemengte γ-Verbindung in Lösung zu halten. Diese Krystallisation wird wiederholt, bis die getrockneten Krystalle, Ammoniakdämpfen ausgesetzt, ihre Farbe nicht mehr ändern und dann mit Wasser keine fluorescirende Lösung geben.

Die so erhaltenen Krystalle sind meistens ein Gemenge von mehr oder weniger bräunlichen Nadeln und orange gefärbten Blättchen, welche aber beiderseits reines β-Phtaleïn sind. Um die Nadeln allein zu erhalten, lässt man die verdünnte alkoholische Lösung (1 : 20) heiss in die 10fache Menge kalten Wassers laufen und digerirt auf dem Wasserbade, bis die milchweisse Trübung sich in die mikroskopischen Nadelbüschel verwandelt hat.

Wird dagegen das Phtaleïn in der 10fachen Menge Alkohol heiss gelöst, nun das halbe Volumen Wasser zugesetzt und gekocht, so scheiden sich ziemlich grosse, orange gefärbte sechseckige Tafeln aus, bei denen 2 gegenüber liegende Ecken abgerundet erscheinen. Sie verlieren selbst bei 205° kein Krystallwasser; wird die Temperatur noch höher gesteigert, so zeigt eine Bräunung der Substanz offenbar beginnende Zersetzung an. Zwar gab eine mit dem Rückstande ausgeführte Elementaranalyse nahezu die Zahlen des wasserfreien Phtaleïns (gefunden C 73.07, H 4.13; berechnet C 73.33, H 4.44); dieselbe kann aber unter den obwaltenden Umständen kaum als entscheidend angesehen werden.

Bei nachstehenden Analysen wurde für 1 und 2 eine Substanz benutzt, die aus Alkohol unter Wasserzusatz in Blättchen krystallisirt erhalten worden war, für 3 eine aus der alkalischen Lösung durch Schwefelsäure gefällte amorphe Substanz. Für 4 endlich wurde das bei der unten beschriebenen Benzoësäurebestimmung aus β-Orcinphtaleïndibenzoat zurückgewonnene Phtaleïn in Alkohol gelöst und durch Erhitzen mit Wasser krystallisirt. Für 1 und 2 wurde die Substanz im Xylolbade, für 3 und 4 im Anilinbade getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}O_5 + {}^1/_3 H_2O$.

Procente: C 72.13, H 4.55.

Gef. » » 72.01, 72.10, 71.98, 72.13, » 4.50, 4.49, 4.23, 4.37.

Die Substanz hält also hartnäckig $^1/_3$ Mol. Wasser zurück. Wie schon oben bemerkt, stimmen diese Analysen mit den von E. Fischer für sein »Monacetylorcinphtaleïn« angegebenen Zahlen (72.13 pCt. C und 4.46 pCt. H) überein. Auch die folgenden Beobachtungen weisen auf die Identität beider Körper hin. Löst man die nadelförmigen Krystalle des β-Phtaleïns unter gelindem Erwärmen in Eisessig, so krystallisiren beim Erkalten wieder nahezu farblose Nadeln; kocht man dagegen die Lösung stark ein, so scheiden sich beim Erkalten gelbrothe Blättchen aus. — Aus verdünnter alkalischer Lösung wird das Phtaleïn durch Essigsäure weiss gefällt.

Das β-Orcinphtaleïn zeigt keinen Schmelzpunkt. Es ist leicht löslich mit brauner Farbe in Alkohol, Holzgeist und Essigäther, schwer löslich in heissem Wasser, Benzol oder Eisessig. Aether nimmt die amorphe Substanz leicht auf. Es löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien sowie in Ammoniak mit intensiv kirschrother Farbe, welche auch in starker Verdünnung, durch Schütteln mit Aether nicht verschwindet. Mineralsäuren fällen aus diesen Lösungen das Phtaleïn in gelben Flocken wieder aus. Phosphorsaures oder essigsaures Natrium lösen beim Erwärmen ebenfalls mit kirschrother Farbe, doch verschwindet diese beim Schütteln mit Aether, welcher das Phtaleïn aufnimmt.

Mit rauchender Salzsäure giebt das Phtaleïn ein der α-Verbindung ähnliches hochrothes, in Salzsäure unlösliches Additionsproduct.

Erhitzt man den Körper mit Zinkstaub und Natronlauge oder Ammoniak, so tritt sofort Entfärbung ein. Vom Zink abfiltrirt, giebt die Lösung mit Säuren einen weissen flockigen Niederschlag eines Phtalins. Dieses löst sich getrocknet schwer in heissem Benzol und scheidet sich daraus beim Erkalten in Krystallen aus. Alkalien lösen es farblos; ein Tropfen Ferricyankalium oder Kaliumpermanganat zu dieser Lösung gebracht, färbt sie sofort kirschroth, und Säuren fällen jetzt wieder gelbes Phtaleïn.

β-Orcinphtaleïndiacetat. β-Orcinphtaleïn wurde mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Rückfluss einige Stunden gekocht, die Lösung in Wasser gegossen und der erhaltene braune Niederschlag bis zum Verschwinden der Phtaleïnfärbung mit heisser Sodalösung gewaschen. Auskochen mit Ligroïn gab schwach gelbliche Flocken, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus viel siedendem Alkohol schwach gelblich gefärbte, in Büscheln gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkte 227—228° lieferten.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}O_5(C_2H_3O)_2$.

Procente: C 70.27, H 4.51.

Gef. » » 70.04, 69.96, » 4,53, 4.59.

Das β-Orcinphtaleïndiacetat ist leicht löslich in Benzol, schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer in siedendem Ligroïn. Es

ist unlöslich in Alkali, wird aber von alkoholischem Kali schon bei gelindem Erwärmen verseift.

β-Orcinphtaleïndibenzoat. β-Orcinphtaleïn liefert, der Baumann-Schotten'schen Reaction unterworfen, nur bei gelindem Erwärmen unter unvollständiger Umsetzung ein Dibenzoat. Das erhaltene braune Harz wurde mit Sodalösung verrieben und ausgekocht, dann getrocknet und mit grossen Mengen siedenden Ligroïns behandelt. Die bräunlichen Ligroïnausscheidungen gaben durch wiederholtes Lösen in Benzol und Verdünnen dieser Lösung mit Alkohol bald die farblosen, glänzenden Krystalle des reinen Körpers.

Das β-Orcinphtaleïndibenzoat schmilzt bei 244—245°. Es ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und heissem Benzol, schwerer in siedendem Ligroïn, wenig löslich in Alkohol, Holzgeist und Essigäther. Alkalien lösen es nicht; beim Erwärmen mit alkoholischem Alkali oder beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure wird es verseift.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}O_5(C_7H_5O)_2$

Procente: C 76.05, H 4.23.

Gef. » » 75.87, » 4.25.

Die Benzoylbestimmung ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{22}H_{14}O_5(C_7H_5O)_2$.

Benzoësäure: 43.0 pCt

Gef. » 42.5 »

Tetrabrom-β-orcinphtaleïn. β-Orcinphtaleïn wurde mit der 17fachen Menge Eisessig gekocht, und die berechnete Menge Brom in Eisessig unter Umschütteln zugesetzt. Es schieden sich beim Erkalten braune Krystalle aus, die mit Alkohol gewaschen wurden, bis dieser farblos ablief. Sie wurden dann in Natronlauge gelöst, mit Schwefelsäure ausgefällt, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Der weisse krystallinische Rückstand gab, aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt, unregelmässige farblose Tafeln mit schönem Glanz.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{12}Br_4O_5$.

Procente: Br 47.34.

Gef. » » 47.13.

Die Substanz löst sich schwer in allen Lösungsmitteln ausser heissem Nitrobenzol. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen sie mit grünschwarzer Farbe; nach starkem Verdünnen erscheint die Lösung in durchfallendem Lichte schmutzig-roth. Diese Erscheinungen stimmen vollkommen mit den von E. Fischer für sein Tetrabromorcinphtaleïn gemachten Angaben überein; es kann daher wohl kaum ein Zweifel sein, dass er das Tetrabrom-β-Orcinphtaleïn in Händen gehabt hat. — Der Körper hat keinerlei Farbstoffcharakter. Ammoniakdämpfe wirken nicht auf ihn ein, sodass er sich leicht aus einem Gemenge von Tetrabrom-β- und γ-Orcinphtaleïn isoliren.

lässt. — Kochen mit alkoholischem Kali und Zinkstaub führt ihn unter Eliminirung des Broms und gleichzeitiger Hydrirung in β-Phtalin über.

γ-Orcinphtaleïn.

Zur Isolirung dieses Körpers wird die, wie oben beschrieben, durch Einwirkung von Ammoniakdämpfen auf das Rohproduct und Auslaugen mit Wasser erhaltene Lösung einige Zeit an der Luft stehen gelassen, wobei sich etwas β-Phtaleïn abscheidet, dann mit Schwefelsäure das γ-Phtaleïn gefällt und mit heissem Wasser gewaschen. Um nun Krystalle zu erhalten, löst man den Niederschlag wieder in Ammoniak, setzt Alkohol zu und säuert mit Schwefelsäure an, wobei nur eine milchige Trübung entstehen darf, und verjagt den Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf. Dabei scheiden sich ziemlich grosse, schwach gelbliche Prismen aus (Analyse 1). Auch aus einer concentrirten Lösung in heissem Eisessig scheiden sich beim Erkalten dunkel orangegefärbte Krystalle aus (Analyse 2). Die Analysen der nach diesen beiden Methoden aus verschiedenen Rohproducten erhaltenen Krystalle ergaben, nachdem diese bei 180° getrocknet worden waren, folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}O_5$.

	Procente:	C 73.33,	H 4.44.
Gef.	»	» 73.44, 73,66,	» 4.60, 4.85.

Das γ-Orcinphtaleïn ist leicht löslich mit brauner Farbe in Alkohol, Holzgeist und heissem Eisessig. Aus verdünntem Alkohol wird es bei ganz langsamem Verdunsten in hellgelben Büscheln breiter, stumpfer Nadeln ausgeschieden. Es zeigt die grösste Analogie mit Fluoresceïn. Amorph ausgefällt, ist es stark gelb gefärbt und löst sich in Alkalien, Ammoniak und deren Carbonaten mit brauner Farbe und grüner Fluorescenz. Letztere ist nicht so intensiv wie beim Fluoresceïn, wird aber durch Alkoholzusatz bedeutend verstärkt. Die Substanz färbt Seide gelb. Sie löst sich beim Erwärmen in essigsaurem und phosphorsaurem Natron, wohl unter Bildung der Natriumsalze (gerade wie Fluoresceïn). Diese letztere Lösung fluorescirt und wird beim Schütteln mit Aether nicht entfärbt. (Unterschied von β-Orcinphtaleïn.) Beim Kochen mit Calciumcarbonat wird Kohlensäure ausgetrieben, und die Substanz geht als Calciumsalz in Lösung. Kleine Mengen lösen sich beim Kochen mit gelber Farbe in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure. Aether nimmt den amorphen Körper leicht mit gelber Farbe ohne Fluorescenz auf. Die leichte Bildung eines Ammonsalzes, wenn er Ammoniakdämpfen ausgesetzt wird, ist schon mehrfach erwähnt. Das Ammoniak verflüchtigt sich übrigens bei längerem Liegen an der Luft wieder vollständig.

Kocht man die Substanz mit Zinkstaub und Natronlauge, so wird die Lösung sofort entfärbt, und Säuren fällen ein farbloses Phtalin

aus. Lässt man zu der entfärbten Lösung einen Tropfen Kaliumpermanganat zufliessen, so zeigt sich sofort wieder die Farbe und Fluorescenz der Phtaleïnlösung.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein γ-Orcinphtaleïndiacetat vom Schmp. 207—208°, das durch mehrmaliges Lösen in Benzol und Zusatz von Alkohol rein erhalten wurde. Es bildet farblose Prismen, die theilweise büschelförmig gruppirt sind, ist in Alkohol oder Ligroïn schwer, in Benzol leicht löslich. Wässerige alkoholische Natronlauge verseift den Körper allmählich schon in der Kälte, sofort beim Erwärmen. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn ebenfalls unter Verseifung.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}O_6(C_2H_3O)_2$.

Procente: C 70.27, H 4.51.

Gef. » » 70.03, » 4.44.

Tetrabrom-γ-orcinphtaleïn. Zu dessen Darstellung wurde amorphes γ-Orcinphtaleïn in Eisessig gelöst und mit Brom in Eisessig versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich Krystalle aus, die mit kaltem Alkohol gewaschen und in Natronlauge gelöst wurden. Die daraus durch Schwefelsäure gefällten braunen Flocken wurden aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt, wobei sie sich in schief abgeschnittenen flachen Prismen von schwach bräunlicher Farbe ausschieden. Im Xylolbade getrocknet, gab der Körper bei der Analyse:

Ber. für $C_{22}H_{12}Br_4O_5$.

Procente: Br 47.34.

Gef. » » 47.87.

Dieses Homoëosin löst sich schwer in fast allen Lösungsmitteln, kann aber in geringen Mengen aus heissem Alkohol durch Wasserzusatz in breiten Nadeln erhalten werden. Leicht gelöst wird es von heissem Nitrobenzol und giebt daraus die oben erwähnten Krystalle. Es löst sich mit intensiv eosinrother Farbe in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz, nur scheinen sie im auffallenden Lichte gelbroth, im durchfallenden rosa. Aus der Lösung in Ammoniak fällt der Körper durch Säuren in hellrothen Flocken, aus der Lösung in fixen Alkalien mit bräunlicher Farbe. Ammoniakdämpfe färben die Verbindung sofort rosa und verwandeln sie bei längerer Einwirkung in ein Ammonsalz mit grünmetallischem Flächenschimmer.

Seide wird durch den Körper leicht mit schön rother Farbe angefärbt, durchaus ähnlich dem Eosin, aber etwas schwächer.

Kochen mit concentrirter Natronlauge giebt zunächst eine tiefblaue Lösung und zersetzt bald die Verbindung in eine in Wasser lösliche, bromhaltige, nach Bromphenol riechende und eine durch Säure ausfällbare, bromhaltige Substanz, ein der Spaltung des Eosins

in Dibromresorcin und Dibromdioxybenzoylbenzoësäure offenbar analoger Vorgang.

Charakteristischer ist das Verhalten dieses Homoëosins gegen Natriumamalgam und Wasser, wobei es sich völlig wie Eosin[1]) verhält. Längere Einwirkung ergiebt eine farblose Lösung, ein Tropfen Kaliumpermanganat ruft aber sofort Braunfärbung und dunkelgrüne Fluorescenz hervor. Die Bromverbindung wird also, ebenso wie Eosin, durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer Lösung zugleich entbromt und zu Phtalin reducirt.

Braunschweig. Techn. Hochschule, Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

498. Richard Meyer und Alb. Seeliger: Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf aromatische Amidokörper.

[Mitgetheilt von Richard Meyer.]

(Eingeg. am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn E. Täuber.)

Bei Gelegenheit von Versuchen über die Constitution eines vor 22 Jahren von de Aguiar dargestellten rothen Condensationsproductes aus 1,8-Naphtylendiamin und Oxaläther, über welche ich bald zu berichten hoffe, erschien es mir wünschenswerth, die Reactionsverhältnisse des genannten Esters gegen aromatische Amine kennen zu lernen. Auf meinen Wunsch hat deshalb Herr Alb. Seeliger die folgenden Versuche angestellt. Dieselben führten zu dem Ergebnisse, dass Aethyloxalat mit aromatischen Aminen ebenso leicht unter Abspaltung von Alkohol reagirt wie mit Ammoniak: es entstehen substituirte Oxamide, deren Natur aber wesentlich von dem Charakter der reagirenden Amine abhängt.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich sehr einfach: die Amine wurden in etwa der zehnfachen Menge Oxaläther gelöst bezw., sofern sie flüssig, damit gemischt, und die Flüssigkeit ein bis zwei Stunden im Sieden gehalten. Meist schieden sich dann schon in der Hitze die im Oxaläther sehr schwer löslichen Reactionsproducte aus; da sie alle gut krystallisiren, so bot ihre Reinigung keine Schwierigkeiten. Im Gegensatze zu dem Producte aus 1,8-Naphtylendiamin sind die erhaltenen Körper sämmtlich farblos.

Anilin und Oxaläther.

Das Reactionsproduct erwies sich als das längst bekannte Diphenyloxamid, gebildet nach der Gleichung

$$2\ C_6H_5 . NH_2 + \begin{matrix} C_2H_5O . CO \\ C_2H_5O . CO \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 . NH . CO \\ C_6H_5 . NH . CO \end{matrix} + 2\ C_2H_5 . OH.$$

[1]) A. Baeyer, diese Berichte 8, 146.

Es wurde aus Benzol in kleinen Schuppen vom Schmp. 245° erhalten. Bei den charakteristischen Eigenschaften des Körpers erschien eine Analyse nicht nöthig. Die Bildung aus Anilin und Oxaläther erfolgt so glatt, dass sie als bequeme Darstellung dienen kann.

o-Phenylendiamin und Oxaläther.

In diesem Falle hatte sich die folgende Umsetzung vollzogen:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_5O.CO \\ C_2H_5O.CO \end{matrix} = C_6H_4 < \begin{matrix} NH.CO \\ NH.CO \end{matrix} + 2\,C_2H_5.OH$$

Das so entstandene *o*-Phenylenoxamid wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, in dem es ziemlich leicht löslich ist, oder aus Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, in langen, glänzenden Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O_2$.

Procente: C 59.26, H 3.70, N 17.28.

Gef. » » 59.27, » 3.67, » 17.38, 17.33.

o-Phenylenoxamid besitzt keinen Schmelzpunkt: im Röhrchen erhitzt, bleibt es unverändert, bis es sich bei hoher Temperatur zersetzt. Aether, Aceton, Benzol, Xylol lösen es nicht merklich, dagegen nehmen Petroleumbenzin, sowie Methyl- und Amylalkohol bei Siedehitze reichlichere Mengen auf und liefern beim Erkalten hübsche Krystalle. — Der Körper hat schwach saure Eigenschaften: er löst sich leicht in verdünnten wässerigen Alkalien; aus diesen Lösungen wird er durch Säuren — auch Kohlensäure — unverändert wieder abgeschieden (s. w. u.).

o-Toluylendiamin und Oxaläther.

Bei der Einwirkung von *o*-Toluylendiamin ($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$) auf Oxaläther wurde ein der Phenylenverbindung vollkommen analoges *o*-Toluylenoxamid, $CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} NH.CO \\ NH.CO \end{matrix}$, erhalten. Es schiesst aus der heissen alkoholischen, durch Thierkohle entfärbten Lösung in Nadeln an.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2O_2$:

Procente: C 61.36, H 4.55, N 15.91.

Gef. » » 61.34, » 4.44, » 16.06, 15.78, 15.91.

Auch das *o*-Toluylenoxamid zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. In Aether, Aceton, Petroleumbenzin und Benzol ist es kaum löslich, etwas leichter in Chloroform, Essigäther, Ligroïn und Xylol; dagegen kann es aus kochendem Wasser, Methyl- und Amylalkohol umkrystallisirt werden. Gegen Alkali verhält es sich wie *o*-Phenylenoxamid; die dritte der obigen Stickstoffbestimmungen wurde mit einem Präparate ausgeführt, welches in Natronlauge gelöst und durch Kohlensäure wieder ausgefällt worden war.

m-Phenylendiamin und Oxaläther.

m-Phenylendiamin[1]) reagirt mit Oxaläther in folgendem Sinne:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + 2C_2H_5OCO.COOC_2H_5 = C_6H_4(NHCO.COOC_2H_5)_2 + 2C_2H_5.OH.$$

Der so gebildete *m*-Phenylendioxaminsäureester wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem wässerigen Alkohol unter Anwendung von Thierkohle in kleinen Krystallnädelchen erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_6$.

Procente: C 54.54, H 5.19, N 9.09.

Gef. » » 54.40, » 5.30, » 9.56.

Der Ester schmilzt bei 154°; er löst sich leicht in den meisten Lösungsmitteln, so auch in kochendem Wasser; am wenigsten in Ligroïn und Petroleumbenzin. — Von verdünnten wässerigen Alkalien wird er schon bei gewöhnlicher Temperatur momentan verseift. Aus der entstandenen Lösung scheiden Säuren die freie *m*-Phenylendioxaminsäure, $C_6H_4(NHCOCOOH)_2$, ab. Diese kann aus Methyl-, Aethyl- oder Amylalkohol schön krystallisirt erhalten werden, während sie in Aether, Aceton, Chloroform, Benzol, Xylol und Ligroïn nur wenig löslich ist. Sie schmilzt unter vorheriger Sinterung und theilweiser Zersetzung bei 225—230°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8N_2O_6$.

Procente: C 47.62, H 3.17, N 11.11.

Gef. » » 47.9, 47.8, » 3.24, 3.27, » 11.08.

Auch durch Ammoniak wird der *m*-Phenylenoxaminsäureester augenblicklich verseift, unter Bildung von *m*-Phenylendioxamid, $C_6H_4(NHCOCO.NH_2)_2$. Dasselbe scheidet sich sofort als weisses krystallinisches Pulver aus, wenn eine heisse alkoholische Lösung des Esters mit wässrigem Ammoniak versetzt wird. Der Körper, welcher unter dem Mikroskop als Aggregat feiner Nädelchen erscheint, schmilzt bei 290°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er unlöslich, dagegen löst er sich in heisser Natronlauge unter Abspaltung von Ammoniak, sowie in concentrirten Säuren; aus letzteren Lösungen wird er durch Wasser wieder ausgefällt.

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

Procente: C 48.00, H 4.00, N 22.4.

Gef. » » 47.88, » 4.05, » 22.12.

p-Phenylendiamin und Oxaläther.

Die Umsetzung von *p*-Phenylendiamin entspricht genau derjenigen des *m*-Diamins und führt zu dem

p-Phenylendioxaminsäureester, $C_6H_4(NH.CO.COOC_2H_5)_2$.

Er wird aus siedendem Alkohol in farblosen Krystallen erhalten; Schmp. 215°.

---

[1]) Die Darstellung der freien Base gelang am besten durch Destillation des Chlorhydrates mit der doppelten Menge trockener Soda aus Glasretorten.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_6$.
Procente: C 54.54, H 5.19, N 9.09.
Gef. » » 54.19, » 5.00, » 9.33.

In seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht der Körper der isomeren *m*-Verbindung; auch wird er durch fixe Alkalien und Ammoniak ebenso leicht verseift wie diese.

p-Phenylendioxaminsäure, $C_6H_4(NH.CO.COOH)_2$.

Fügt man zu dem in Wasser suspendirten Ester vorsichtig Natronlauge, so erfolgt momentan Lösung; aber schon nach wenigen Secunden scheidet sich ein starker krystallinischer Niederschlag aus, dessen Menge sich allmählich noch vermehrt. Er erwies sich als das in kaltem Wasser fast unlösliche Natriumsalz der *p*-Phenylenoxaminsäure. Dasselbe lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und fällt beim Erkalten, besser nach Zusatz von etwas Alkohol, in mikroskopischen Nädelchen aus.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8N_2O_6Na_2$.
Procente: Na 15.54.
Gef. » » 15.45.

p-Phenylendioxamid, $C_6H_4(NH.CO.CONH_2)_2$,

wird aus dem *p*-Ester genau so erhalten wie die isomere Verbindung aus dem *m*-Ester. Es bildet ein fein krystallinisches Pulver, welches bei 310° noch nicht schmilzt und von den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht merklich aufgenommen wird. Gegen concentrirte Säure und Alkalilauge verhält er sich analog der *m*-Verbindung.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_4O_4$.
Procente: C 48.00, H 4.00, N 22.4.
Gef. » » 48.00, » 4.01, » 22.57.

o-Amidophenol und Oxaläther.

Es schien von Interesse, auch die Einwirkung der Amidophenole auf Oxaläther kennen zu lernen, da hier möglicherweise neben der Amido- auch die Hydroxyl-Gruppe in Reaction treten konnte. Der Versuch hat gezeigt, dass dies nicht der Fall ist; die Umsetzung von Oxaläther und *o*-Amidophenol erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$2HO.C_6H_4.NH_2 + C_2H_5OCO.COOC_2H_5 = HO.C_6H_4.NH.CO.CO.NH.C_6H_4.OH + 2C_2H_5.OH.$$

Die Ausführung des Versuches gestaltete sich ähnlich den früheren. Es war aber nöthig, ein aus dem Chlorhydrat frisch abgeschiedenes Amidophenol zu verwenden, da ein älteres käufliches, dunkel gefärbtes Präparat unbefriedigende Ergebnisse lieferte. Das *o*-Dioxydiphenyloxamid, welches sich aus der Oxalätherlösung reichlich ausscheidet, wurde aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt und so in goldbraunen Blättchen vom Schmp. 280—282° erhalten. Es ist in heissem Methyl-,

Aethyl- und Amylalkohol ziemlich löslich, Benzol und Xylol nehmen es nur wenig, Ligroïn, Petroleumbenzin, Aether und Essigäther kaum merklich auf. In Alkalien löst es sich mit gelber, in heissen verdünnten Säuren mit rother Farbe.

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

Procente: C 61.76, H 4.41, N 10.29.

Gef. » » 61.83, 61.50, » 3.84, 4.57, » 10.41, 10.32.

Die Analysen stimmen annähernd auch auf einen Körper $C_6H_4<^{NH}_{O}>CO$, dessen Bildung aber unter Abspaltung von Kohlenoxyd erfolgen müsste und wohl durchaus unwahrscheinlich ist. (Für einen solchen berechnet sich C 62.22, H 3.70, N 10.37).

Ein dem besprochenen isomeres *p*-Dioxydiphenyloxamid hat kürzlich E. Castellaneta durch Einwirkung von Oxaläther auf *p*-Amidophenol erhalten[1]).

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde das *o*-Dioxydiphenyloxamid in das

Diacetat, $C_2H_3O.OC_6H_4.NH.CO.CO.NH.C_6H_4O.OC_2H_3$

übergeführt. Dasselbe scheidet sich beim Eingiessen der heissen Lösung in viel kaltes Wasser in Blättchen ab; es wurde aus Aceton umkrystallisirt, in dem es leicht löslich ist. Auch Holzgeist, Aethyl- und Amylalkohol, Essigäther, Benzol, Xylol, Ligroïn lösen es leicht, während Aether und Petroleumbenzin nur wenig davon aufnehmen. Schmp. 201°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_6$.

Procente: C 60.67, H 4.49, N 7.87.

Gef. » » 60.69, » 4.81, » 8.12.

Nach dem passiven Verhalten der Hydroxylgruppe in den Amidophenolen war anzunehmen, dass einfache Phenole mit Oxaläther überhaupt nicht reagiren würden. Dieser Schluss wurde in der That am Phenol und den drei Dioxybenzolen durch den Versuch bestätigt.

Die vorstehend mitgetheilten Versuche haben eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung im Verhalten der primären Monamine, der Amidophenole und der *o*-Diamine ergeben; diese lieferten Reactionsproducte der folgenden Typen:

$C_6H_5.NH.CO$ $C_6H_4(OH)NH.CO$ $C_6H_4<^{NH.CO}_{NH.CO}$

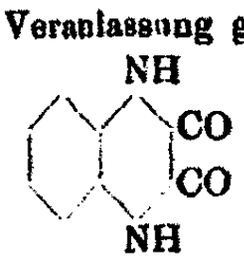
$C_6H_5.NH.CO$ $C_6H_4(OH)NH.CO$

Aus den *m*- und *p*-Diaminen dagegen entstehen Körper vom Typus

$$C_6H_4(NH.CO.COOC_2H_5)_2.$$

[1]) Gazz. Chim. 25, 2, 527; diese Berichte 29, Ref 299.

Das abweichende Verhalten der *o*-Diamine gegenüber den isomeren Basen hat offenbar seinen Grund darin, dass die ersteren zur Bildung eines Sechsringes Veranlassung geben:



was bei den *m*- und *p*-Diaminen ausgeschlossen ist[1]). Man könnte vielleicht erwarten, dass diese mit Oxaläther zu complicirteren Ringsystemen, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH.CO.CO.NH\\NH.CO.CO.NH\end{smallmatrix}>C_6H_4$ zusammentreten, doch dürften solche aus stereochemischen Gründen wohl nicht existenzfähig sein.

Braunschweig, Technische Hochschule, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

---

499. Edmund O. von Lippmann: Ueber stickstoffhaltige Bestandtheile aus Rübensäften.

(Eingegangen am 31. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Schotten.)

Die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Rüben und Rübensäfte sind bisher nicht allzu oft Gegenstand chemischer Forschung gewesen, und nur eine ziemlich beschränkte Zahl solcher Substanzen findet sich in der Literatur erwähnt und mehr oder weniger genau charakterisirt, nämlich das Asparagin und Glutamin nebst den ihnen entstammenden Säuren, das Betaïn und Cholin[2]), das Leucin und Tyrosin[3]), die Glutaminsäure oder Pyroglutaminsäure[4]), die Citrazinsäure[5]), das Lecithin[6]) und das Legumin[7]). Gelegentlich der Beschreibung des Lecithins habe ich bereits erwähnt, »dass in der Rübe noch andere phosphorhaltige Stoffe vorhanden sind, welche aus dem mit Wasser, Alkohol und Aether erschöpften Zellgewebe durch Alkalien ausge-

---

[1]) Vor längerer Zeit hat allerdings O. Klusemann angegeben (diese Berichte 7, 1263), aus *m*-Phenylendiamin und Oxaläther einen Körper $C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH\\NH\end{smallmatrix}>C_2O_2$ erhalten zu haben; er konnte ihn aber nicht reinigen, und seine Angaben sind mit unseren Erfahrungen kaum in Einklang zu bringen.

[2]) s. meine Mittheilung, diese Berichte 20, 3201. Z. f. Rübenzucker-Ind. 38, 68.

[3]) Otto, diese Berichte 17, 2835 und Z. 35, 158.

[4]) Otto, diese Berichte 17, Ref. 171. [5]) Otto, diese Berichte 26, 3061.

[6]) s. unter 2). [7]) Michaelis, Z. 5, 61 und 209; 7, 62.

zogen werden können und jedenfalls den Nucleïnen sehr nahe stehen«, und ferner, »dass deren Zersetzungsproducte, die *Xanthinkörper*, sich fast vollzählig in der Melasse finden und bei der fractionirten Fällung mit Phosphorwolframsäure, auf deren Wichtigkeit schon Scheibler aufmerksam gemacht hat, mit in den Niederschlag eingehen«. Ueber das Vorkommen dieser, sowie sonstiger basischer Bestandtheile, alsbald (wie ich damals vorhatte) Näheres zu berichten, wurde ich durch vielfältige Arbeiten anderer Art abgehalten, die mich auch der stets erhofften Ruhezeit beraubten, die zur Wiederaufnahme gründlicher Studien auf diesem so schwierigen Gebiete unentbehrlich gewesen wäre. Damit aber das mannigfache, zumeist schon vor Jahren gesammelte Material nicht als unbekanntes und nutzloses Gut ruhen bleibe, sei im Nachfolgenden ein kurzer Bericht *über die betreffenden Beobachtungen* erstattet; diese lassen, wie ich wohl weiss, in mehr als einer Hinsicht zu wünschen übrig, sie werden aber immerhin genügen, um Andere zu erschöpfenderen Untersuchungen anzuregen.

Was nun das Zellgewebe der Rübe selbst anbelangt, so scheint es mir zweifellos, dass es (wie nach den Forschungen Hoppe-Seyler's und Kossel's fast alle entwickelungsfähigen thierischen und pflanzlichen Gewebe) wirklich Nucleïnsubstanzen enthält, die ihm auf dem oben angedeuteten Wege entzogen werden können; in der That giebt die schwach alkalische Lösung, so lange sie ganz frisch ist, auf vorsichtigen Zusatz von Säuren einen gelatinösen, Stickstoff und *Phosphor enthaltenden* Niederschlag, der sich in kaltem Wasser kaum, in Alkohol und Aether gar nicht löst, während bei längerem Stehen, noch rascher aber beim Kochen, Zersetzung erfolgt, als deren Producte u. A. Phosphorsäure und Xanthinstoffe auftreten, die mittels der bekannten Reactionen leicht nachweisbar sind[1]). Auf diesem Wege systematisch weiter zu forschen ist aber, seiner Mühseligkeit und Ungewissheit wegen, so gut wie aussichtslos. Herr Geheimrath Prof. Dr. Scheibler gab mir nun, gelegentlich eines Besuches zu Berlin, in dankenswerther Weise den Rath, die betreffenden Producte da aufzusuchen, wo sie sich bereits angesammelt vorfinden müssten, nämlich in der Melasse; er erinnerte daran, dass ihn dieser Gedankengang zur ersten Aufsuchung und Auffindung der Asparaginsäure ver-veranlasst habe (Z. 16, 222), und verwies mich auch auf die damals von ihm angewandten Fällungsmittel, Quecksilbernitrat und Phosphorwolframsäure, von deren combinirter und fractionirter Anwendung viel Nutzen zu erwarten sei. Es lag nahe, als Ausgangsmaterial an Stelle der Melasse geeignete Entzuckerungslaugen zu wählen, da diese alle Nichtzuckerstoffe in noch weit höherer Concentration enthalten,

[1]) Phosphorsäure wird zunächst wohl als Anhydrid abgespalten, s. Kossel, Chem. Centr. 93a, 787; 94a, 1158. Diese Berichte 26, 2753.

von dem so störenden Zucker jedoch bis auf einen geringen Rest frei sind. Aber auch bei diesen hätte man, wie sich alsbald zeigte, von kleinen im Laboratorium zu bewältigenden Mengen ausgehend, kaum auf Erfolg rechnen dürfen; zu ganz besonderem Danke war ich daher Herrn Director B. F. Gross verpflichtet, der es mit gewohnter Liberalität ermöglichte, die nöthigen Arbeiten in grösserem Maassstabe vorzunehmen und dabei von verschiedenen in der Fabrik vorhandenen, zu Versuchszecken bestimmten Apparaten Gebrauch zu machen. Der Gang des Verfahrens war wesentlich folgender: die entkalkten, neutralisirten, etwas verdünnten Laugen wurden einer wiederholten Vorreinigung mit kleinen Mengen Bleiessig unterworfen und hierauf nach Scheibler's Vorschriften theils mit Phosphorwolframsäure, theils mit Quecksilbernitrat, oder auch abwechselnd mit beiden Stoffen, fractionirt gefällt; aus den Niederschlägen setzte man sodann die in sie eingegangenen Substanzen in Freiheit, reinigte sie durch Wiederholung derselben Behandlung, sowie durch Auskochen und Auswaschen (ev. unter Zusatz von Thierkohle) und suchte sie durch Krystallisation, verschiedene Löslichkeit oder Fällbarkeit (durch Phosphorwolframsäure, Quecksilbernitrat, Quecksilberchlorid, . . .), u. s. f. zu trennen. Es ergeben sich hierbei Schwierigkeiten mannigfacher Natur, die nicht sowohl in dem an sich ganz einfachen Arbeitsgange liegen, als in gewissen, häufig rein mechanischen Umständen, die sicherlich Jedem, der sich schon mit dergleichen Untersuchungen beschäftigt hat, wohlbekannt sind, z. B. die Unregelmässigkeit und Langsamkeit der Fällungen, ihre (ohne nachweisbaren Grund) oft schleimige Beschaffenheit und schwere Filtrirbarkeit, die oft gar nicht vorauszusehenden gegenseitigen Beeinflussungen der Löslichkeits- und Krystallisations-Verhältnisse, das gemeinsame Ausfallen und anscheinend einheitliche Zusammenkrystallisiren verwandter Substanzen, das den Beobachter leicht völlig irreleitet, und dgl. mehr. Nichtsdestoweniger führte die beharrlich fortgesetzte Anwendung der angedeuteten Trennungsmethoden schliesslich zur Isolirung einiger der überraschend zahlreichen, in den einzelnen Fractionen vorhandenen Substanzen, — allerdings in Mengen, die gegenüber jenen des Ausgangsmaterials als geradezu verschwindend bezeichnet werden müssen.

Unter den stickstoffhaltigen Bestandtheilen, deren Identificirung gelang, sind (abgesehen von den bereits eingangs erwähnten und seit längerer Zeit bekannten) folgende zu nennen: die Xanthinkörper, und zwar neben Xanthin das Guanin, Hypoxanthin und Adenin, auch das bisher in Stoffen pflanzlichen Ursprunges nur selten beobachtete Carnin, ferner Arginin, Guanidin, Allantoïn, Vernin, und möglicher Weise auch Vicin. Von diesen Stoffen fällt Phosphorwolframsäure die Xanthinkörper, Arginin, Vernin und Guanidin, doch sind die Niederschläge zum Theile in einem Ueberschusse des Reagens wieder

löslich, wodurch unter Umständen grosse Verluste entstehen können; ebenso, und zwar sehr ausgiebig, wirkt Quecksilbernitrat und fällt auch Allantoïn, welches durch Quecksilberchlorid nicht niedergeschlagen wird; dagegen fällt dieses die Xanthinstoffe und das Vicin. Ammoniakalische Silberlösung ist gleichfalls zur Abscheidung der Xanthinkörper geeignet, ebenso auch ammoniakalische Kupferchlorürlösung (Balke, Journ. prakt. Chem. II, 47, 537); ein analoges Verhalten zeigt bekanntlich das nascirende Kupferoxydul, bezw. Fehling-sche Lösung nebst einem Reductionsmittel (s. Drechsel, diese Berichte 25, 2454 und Krüger, Z. phys. Chem. 18, 351). So ziemlich am leichtesten lässt sich das mittels Quecksilberchlorid gewonnene Basengemisch verarbeiten; nach der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff krystallisirt beim Eindampfen der Filtrate in der Regel zuerst das (auch in relativ grösster Menge vorhandene) Xanthin, dann folgt Guanin, zumeist mit den anderen Basen gemischt, und schliesslich das Hypoxanthin und Adenin. Das Xanthin reinigt man durch Auflösen des Chlorhydrates in Ammoniak und vorsichtigen Zusatz von Essigsäure (mit der es sich nicht verbindet), das Guanin durch Fällen mittels überschüssigen Ammoniaks aus salzsaurer Lösung. Vom Hypoxanthin lassen sich Guanin und Adenin entweder nach der Methode Schindler's (Z. phys. Chem. 28, 432) mittels der Silberverbindungen trennen oder mittels der Pikrinsäure-Verbindungen (Bruhns, diese Berichte 14, 533; Wulff, diese Berichte 17, 468; Bruhns, diese Berichte 28, 225); das Hypoxanthin bleibt hierbei gelöst und kann durch ammoniakalisches Silbernitrat gefällt werden, während sich zur Scheidung des aus den Pikraten zurückgewonnenen Guanins und Adenins die Krystallisation der Chlorhydrate, sowie die Schwerlöslichkeit des Ersteren in warmem wässerigem Ammoniak benutzen lässt (Schindler, a. a. O.). Von Resten Xanthins befreit man das Hypoxanthin durch Versetzen mit amoniakalischer Silberlösung und Auflösen des Niederschlages in möglichst wenig heisser concentrirter Salpetersäure, wobei beim Erkalten das Nitrat des Hypoxanthins krystallisirt, das Xanthin aber im Filtrate verbleibt und durch Zufügen von Ammoniak als Silberverbindung gewinnbar ist; Adenin und Hypoxanthin endlich trennt man entweder nach einer der oben angegebenen Methoden oder gemäss der Vorschrift Krüger's (a. a. O.) mittels Kupfersulfat und Natriumhyposulfit, das in der Kälte allein das Adenin fällt, nicht aber das Hypoxanthin.

Das gereinigte Xanthin bildete ein weisses, beim Erhitzen theilweise sublimirendes Pulver, das in Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in Ammoniak und besonders in Kalilauge aber reichlich löslich war, die bekannte Strecker'sche Reaction gab (gelbrothe bezw. violetrothe Färbung beim Versetzen bezw. Erhitzen des beim Verdampfen mit Salpetersäure verbleibenden

Rückstandes mit Kalilauge), und mit Quecksilberchlorid eine weisse Fällung, in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat einen gelatinösen Absatz und in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat einen flockigen Niederschlag lieferte. Die Zusammensetzung war: 39.33 pCt. C, 2.69 pCt. H, 36.74 pCt. N, 21.24 pCt. O (ber. für $C_5H_4N_4O_2$: 39.47 pCt. C, 2.05 pCt. H, 36.84 pCt. N, 21.04 pCt. O); die Silbernitrat-Verbindung enthielt 33.58 pCt. Ag (ber. für $C_5H_4N_4O_2 . AgNO_3$: 33.47 pCt.). — Das Guanin ist durch vorsichtiges Verdunsten seiner Lösung in überschüssigem concentrirtem Ammoniak als weisse mikrokrystallinische Masse gewinnbar; es löst sich nicht in Wasser, wenig in Ammoniak (sehr viel schwieriger als Xanthin, Hypoxanthin und Adenin), ziemlich leicht in Kalilauge, giebt beim Verdampfen mit concentrirter Salpetersäure einen gelben Rückstand, der sich in Alkalien rothbraun und beim Erwärmen purpurroth löst, liefert in salzsaurer Lösung einen krystallinischen weissen Niederschlag mit Quecksilberchlorid und einen sehr charakteristischen orangegelben mit Pikrinsäure, ferner in salpetersaurer Lösung auf Silbernitrat-Zusatz eine weisse flockige Fällung, die sich aus heisser starker Salpetersäure in krystallisirter Form wieder abscheidet. Die Analyse ergab 39.62 pCt. C, 3.40 pCt. H, 46.27 pCt. N, 10.71 pCt. O (ber. für $C_5H_5N_5O$: 39.73 pCt. C, 3.32 pCt. H, 46.36 pCt. N, 10.59 pCt. O); die Silberverbindung, $C_5H_5N_5O . AgNO_3$, enthielt 33.64 pCt. Ag (ber. 33.58 pCt.), die in dunkelgelben Nadeln krystallisirende Platinverbindung, $C_5H_5N_5O . HCl . PtCl_4 + 2H_2O$, 34.65 pCt. Pt (ber. 34.74 pCt.). — Das Hypoxanthin scheidet sich aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung beim Erkalten in weissen Flocken aus und löst sich leicht in Ammoniak und Alkalien; mit ammoniakalischer Silberlösung giebt es eine weisse, in Ammoniak unlösliche Fällung, mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der aus heisser Salpetersäure krystallisirt, und mit Platinchlorid ein gelbes, fein krystallinisches Doppelsalz. Der Körper selbst enthielt 44.00 pCt. C, 3.08 pCt. H, 41.32 pCt. N, 11.60 pCt. O (ber. für $C_5H_4N_4O$: 44.11 pCt. C, 2.94 pCt. H, 41.18 pCt. N, 11.77 pCt. O), die Silberverbindung, die nicht ganz beständig ist, 35.47 pCt. Ag (ber. für $C_5H_4N_4O . AgNO_3$: 35.23 pCt.) und die Platinverbindung 28.46 pCt. Pt (ber. für $2C_5H_4N_4O . HCl + PtCl_4$: 28.54 pCt.). — Das Adenin kann man leicht krystallisirt erhalten, indem man entweder nach der Vorschrift Kossel's (diese Berichte 18, 79) eine Lösung seines Sulfates in heissem verdünntem Ammoniak allmählich erkalten lässt oder eine concentrirte Lösung des Chlorhydrates mit Ammoniak übersättigt (Krüger, Z. phys. Chem. 16, 160); es scheiden sich schöne lange Nadeln aus, die drei Moleküle Krystallwasser enthalten und beim Liegen an der Luft unter Abgabe desselben verwittern. Adenin löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser und Ammoniak, leicht in Alkalien, färbt sich in verdünnter Lösung mit

Eisenchlorid intensiv roth und giebt eine in Ammoniak unlösliche Silberverbindung, sowie ein goldgelbes krystallisirtes Platindoppelsalz (Kossel, Z. phys. Chem. 12, 241); es enthielt 31.59 pCt. C, 5.94 pCt. H, 37.14 pCt. N, 25.33 pCt. O (ber. für $C_5H_5N_5 + 3H_2O$: 31.75 pCt. C, 5.82 pCt. H, 37.05 pCt. N, 25.38 pCt. O); die Silberverbindung ergab 61.92 pCt. Ag (ber. für $C_5H_3Ag_2N_5$: 61.82 pCt.) und die Platinverbindung 28.53 pCt. Pt (ber. für $C_5H_5N_5 . HCl . PtCl_4$: 28.62 pCt.). — Das Carnin, dessen Isolirung bisher nur aus einem vegetabilischen Stoffe, nämlich aus der Hefe, gelang (Schützenberger, Bull. chim. II, 21, 204), wurde nur aus einer einzigen Fraction (jedoch in nicht ganz unbedeutender Menge) erhalten, und zwar in Gestalt der sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniak fast unlöslichen Doppelverbindung des Carninsilbers mit Silbernitrat; aus dieser freigemacht, krystallisirte es in weissen mikrokrystallinischen, ein Molekül Krystallwasser enthaltenden Massen, die sich in heissem Wasser ziemlich leicht lösten, mit Bleiwasser den charakteristischen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag gaben und mit Platinchlorid in salzsaurer Lösung ein gelbes, schön krystallisirtes Doppelsalz lieferten. Die bei 100° getrocknete, wasserfreie Substanz enthielt 42.69 pCt. C, 4.20 pCt. H, 28.71 pCt. N, 24.40 pCt. O (ber. für $C_7H_8N_4O_3$: 42.85 pCt. C, 4.08 pCt. H, 28.57 pCt. N, 24.50 pCt. O) und die Platinverbindung 34.26 pCt. Pt (ber. für $C_7H_8N_4O_3 . HCl . PtCl_4$: 34.19 pCt.).

Von den Xanthinkörpern ist wohl vorauszusetzen, dass sie sämmtlich durch Spaltung von Nucleïnsubstanzen entstehen, wenngleich die betreffs des Carnins sehr spärlichen Angaben hinsichtlich dieses Stoffes zur Vorsicht mahnen. Da die Nucleïne Bestandtheile aller entwickelungsfähigen Gewebe sind, so ist die bekanntlich ganz allgemeine Verbreitung auch der verschiedenen Xanthinkörper im Pflanzenreiche leicht erklärlich, besonders wenn man deren nahe Verwandtschaft bedenkt (Ueberführung des Guanins in Xanthin und des Adenins in Hypoxanthin durch salpetrige Säure, Oxydation des Carnins zu Hypoxanthin durch Brom oder Salpetersäure); dass sie demnach auch aus den Nucleïnen der Rübe abgespalten werden und angesichts ihrer grossen Beständigkeit gegen Alkalien unverändert bis in die Endproducte der Fabrikation gerathen, lässt sich daher unschwer verstehen, wenngleich die Form, in der diese Wanderung statthat, fraglich bleibt. Grosse Schwierigkeit bietet aber die Erklärung des gleichzeitigen Vorhandenseins solcher Stoffe, die, wie z. B. das Asparagin, in freiem Zustande durch Alkalien zersetzt werden, also eigentlich gleich bei der Kalkscheidung der Rübensäfte völlig zerlegt werden müssten. Nun bildet es allerdings seit vielen Jahren einen Gegenstand berechtigter Klagen, dass diese Scheidung zumeist mit grosser Unvollständigkeit und Oberflächlichkeit vorgenommen wird, dass hieraus

fortdauernde Ammoniakentwicklung und Alkalitäts-Aenderung der Säfte während der weiteren Fabrikation entspringt, und dass man, infolge übermässiger Anwendung von schwefliger Säure, nur allzuhäufig in saurer statt in alkalischer Lösung arbeitet; der Einfluss derartiger Umstände muss unbedingt in Betracht gezogen werden, zu einer völlig genügenden Deutung reicht er aber nicht aus; insbesondere bleibt es ungewiss, ob nicht einige jener Stoffe erst durch nachträgliche Zersetzung complicirterer stickstoffhaltiger Körper entstehen, und ob sie in freiem Zustande vorhanden sind oder vielleicht in Gestalt irgendwelcher beständigerer Verbindungen, die sie gegen weiteren Zerfall in gewissem Grade schützen.

Zu den Substanzen dieser Art gehören das Arginin und Guanidin, sowie das Allantoïn, die in sehr kleinen Mengen aus einigen der letzten Fractionen der Phosphorwolframsäure- bezw. Quecksilbernitrat-Niederschläge gewonnen wurden. Das von Schulze u. Steiger (diese Berichte 19, 1177) entdeckte und seither in vielen Pflanzen (Lupinen, Steckrüben, Kohlrüben, Topinambur, Cichorien, ...) nachgewiesene Arginin, das nach Hedin (Z. phys. Chem. 21, 155) auch als Derivat thierischer Proteïn- und Horn-Substanzen auftreten kann, wird sowohl durch Phosphorwolframsäure als durch Quecksilbernitrat gefällt und lässt sich aus letzterem Niederschlage unschwer als Nitrat isoliren. Dieses krystallisirte in feinen weissen Nadeln, die sich ziemlich leicht in kaltem Wasser und leicht in heissem Wasser lösten; mit Quecksilberchlorid entstand sofort eine weisse, mit Pikrinsäure etwas langsamer eine gelbe, schön krystallinische Fällung, auch setzten sich beim Erkalten der heiss mit Kupferoxydhydrat gesättigten Lösung die charakteristischen dunkelblauen, in kaltem Wasser wenig löslichen Prismen der Kupferbindung ab, und aus der schwach alkalisch gemachten Lösung war mittels Silbernitrat eine sehr schwer lösliche krystallisirte Silberverbindung gewinnbar (s. auch Hedin, a. a. O.). Die Darstellung des freien Arginins, das die Formel $C_6H_{14}N_4O_2$ besitzt, stark alkalisch reagirt und beim Kochen mit Alkalien unter Abspaltung von Harnstoff zersetzt wird, gelang nicht; der 10.68 pCt. betragende Kupfergehalt der Kupferverbindung (ber. für $2\,C_6H_{14}N_4O_2 + Cu(NO_3)_2 + 3\,H_2O$: 10.73 pCt.), und der 30.37 pCt. betragende Silbergehalt der Silberverbindung (ber. für $C_6H_{14}N_4O_2 . AgNO_3 + {}^1/_2H_2O$: 30.45 pCt.) stellen jedoch die Natur des Körpers ausser allen Zweifel. — Das Guanidin, das im Pflanzenreiche zuerst von Schulze (im Wickensamen) aufgefunden wurde (Z. phys. Chem. 17, 193. Diese Berichte 25, 648. Landw. Vers. 46, 383), gehört bekanntlich zu den Oxydationsproducten des Guanins, ist in freiem Zustande eine krystallinische, sehr zerfliessliche, stark kaustische Masse und zerfällt beim Kochen mit Alkalien unter Entstehung von Harnstoff. Es in Substanz zu erhalten gelang eben-

falls nicht, jedoch wurde das schön krystallisirte, auch in Alkohol und Alkoholäther lösliche Chlorhydrat dargestellt und aus diesem das sehr charakteristische, in langen glänzendgelben Nadeln krystallisirende Chloraurat, enthaltend 49.28 pCt. Au (ber. für $CH_5N_3 . HCl + AuCl_3$: 49.37 pCt.), und das in Wasser ziemlich lösliche, in absolutem Alkohol unlösliche Chloroplatinat, enthaltend 36.84 pCt. Pt (ber. für $2CH_5N_3 . HCl + PtCl_4$: 36.89 pCt.). — Das Allantoïn, als vegetabilisches Product zuerst von Schulze und seinen Mitarbeitern (Journ. prakt. Chem. 2, 25, 145. Z. phys. Chem. 9, 425) in den Blattknospen von Platanen und Ahornarten und in der Rinde von Rosskastanien, später von Richardson u. Crampton (diese Berichte 19, 1180) auch im keimenden Weizen nachgewiesen, wird durch Quecksilbernitrat (nicht aber durch Quecksilberchlorid) gefällt und krystallisirt in farblosen, in heissem Wasser schwer, in starkem Alkohol fast gar nicht, in Alkalien aber leicht löslichen Prismen der Formel $C_4H_6N_4O_3$ (gef. 30.20 pCt. C, 3.80 pCt. H, 35.42 pCt. N, 30.38 pCt. O; ber. 30.38 pCt. C, 3.80 pCt. H, 35.44 pCt. N, 30.38 pCt. O); die heisse wässerige Lösung ergiebt auf Zusatz von Silbernitrat und etwas Ammoniak einen dichten weissen Niederschlag der Silberverbindung $C_4H_5AgN_4O_3$ (gef. 40.76 pCt. Ag; ber. 40.68 pCt.). Da Allantoïn nicht nur beim Kochen, sondern auch schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Alkalien zersetzt wird, so ist sein Vorhandensein besonders auffällig; von seinen näheren Zersetzungsproducten, Allantoïnsäure, Hydantoïnsäure und Hydantoïn war keines aufzufinden, doch sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, dass Hydantoïn einmal aus dem Safte der bleichen Schösslinge erhalten wurde, die bei feuchtwarmem Wetter in oft erstaunlicher Länge durch das sogenannte »Auswachsen« der Rüben in den Mieten entstehen und reich an stickstoffhaltigen Verbindungen verschiedener Natur sind (Z. f. Rübenz.-Ind. 35, 159. Diese Berichte 18, 2835). Es bildete kleine weisse Krystalle, deren Schmelzpunkt, der wegen vorherigen Sinterns schwer genau festzustellen ist, bei 214° lag, löste sich leicht in heissem Wasser, besass die Zusammensetzung $C_3H_4N_2O_2$ (gef. 35.85 pCt. C, 4.17 pCt. H, 27.88 pCt. N, 32.10 pCt. O; ber. 36.00 pCt. C, 4.00 pCt. H, 28.00 pCt. N, 32.00 pCt. O) und gab mit ammoniakalischem Silbernitrat eine mikrokrystallinische Silberverbindung $C_3H_3AgN_2O_2 + H_2O$ (gef. 48.02 pCt. Ag; ber. 47.93 pCt.). Bekanntlich hat man das Allantoïn als Diureïd der Glyoxylsäure und das Hydantoïn als Ureïd der Glykolsäure zu betrachten und es ist deshalb von Interesse daran zu erinnern, dass diese Säuren beide in Rübensäften nachgewiesen sind (diese Berichte 24, 3299. Z. f. Rübenz.-Ind. 41, 137); in den Rübenschösslingen dürfte übrigens das Hydantoïn, dessen Vorkommen im Pflanzenreiche meines Wissens noch nicht beobachtet worden ist, zweifellos ein Abbauproduct der Albuminstoffe sein.

Ausser den bisher beschriebenen Substanzen konnte aus dem Phosphorwolframsäure- und Quecksilbernitrat-Niederschlage noch etwas Vernin isolirt werden. Auch diesen Körper entdeckten, wie bekannt, Schulze und seine Mitarbeiter und weisen ihn als einen im Pflanzenreiche sehr weit verbreiteten nach (Z. phys. Chem. 9, 420; 10, 80, 326. Journ. pr. Chem. II, 32, 433. Landw. Vers. 33, 89 und 46, 383), er findet sich z. B. neben Asparagin, Glutamin, Leucin, Guanin, Hypoxanthin und Adenin in Wicken, Luzerne und Klee, im Blüthenstaube vieler Gewächse, in den Kürbiskeimen und nach Ullik (Chem. Centr. 1887, 828) neben Leucin, Tyrosin, Xanthin, Hypoxanthin und Guanin auch im Malz und daher in der Bierwürze. Jedenfalls besteht ein gewisser Zusammenhang zwischen den Xanthinkörpern und dem Vernin, da dieses beim Kochen mit Salzsäure Guanin ergiebt. Durch Fällen mit Quecksilbernitrat gereinigt, krystallisirte das Vernin in feinen glänzenden Prismen, die sich in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser sowie in Alkalien leicht, in Alkohol aber gar nicht lösten und der Formel $C_{16}H_{20}N_8O_8 + 3\,H_2O$ entsprechen (gef. in der getrockneten Substanz 42.31 pCt C, 4.61 pCt H, 24.82 pCt N, 28.26 pCt O; ber. 42.47 pCt C, 4.42 pCt H, 24.78 pCt N, 28.33 pCt O); aus der concentrirten Lösung fällte Silbernitrat eine voluminöse, in Ammoniak lösliche Silberverbindung, die 32.45 pCt Ag enthielt (ber. für $C_{16}H_{18}Ag_2N_8O_8$: 32.37 pCt).

In einer Fraction des mit Quecksilbernitrat erhaltenen Niederschlages fand sich in sehr geringer, zu weiterer Untersuchung nicht ausreichender Menge noch eine Substanz vor, die dem Anscheine nach mit dem in einigen Leguminosen nachgewiesenen Vicin identisch ist (Ritthausen, diese Berichte 9, 301. Journ. pr. II, 24, 202. — Schulze, Z. phys. Chem. 15, 140). Sie krystallisirte in Sternen sehr feiner Nadeln, löste sich kaum in Wasser und Alkohol, leicht aber in Alkalien, gab eine weisse Fällung mit Quecksilberchlorid, zeigte die von Ritthausen angeführten Farbenreactionen und besass getrocknet die Zusammensetzung 33.11 pCt C, 6.00 pCt H, 17.31 pCt N, 38.58 pCt O, während die Formel $C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$, 38.31 pCt C, 5.81 pCt H, 17.57 pCt N, 38.31 pCt O verlangt. Nach einer erst ganz kürzlich erfolgten Mittheilung Ritthausens (diese Berichte 29, 894 und 2108) ist übrigens das Vicin von glucosidartiger Natur und giebt bei der Hydrolyse u. A. reducirende Kohlenhydrate sowie Alloxantin. Es sei deshalb angeführt, dass auch letzterer Körper zuweilen im Safte der oben erwähnten bleichen Rübenschösslinge zu finden ist; er krystallisirte in kleinen schiefen Täfelchen, löste sich kaum in kaltem, leicht aber in heissem Wasser, reagirte schwach sauer, reducirte warme Silberlösung, zeigte die Murexid-Reaction, färbte sich mit Eisenchlorid und Ammoniak tiefblau und lieferte mit Barytwasser den charakteristischen blauen, beim Kochen allmählich verblassenden Niederschlag. Die

Analyse ergab 11.20 pCt Krystallwasser (ber. für $C_8H_6N_4O_8 + 2H_2O$: 11.25 pCt) und 33.69 pCt C, 2.22 pCt H, 19.79 pCt N, 44.30 pCt O (ber. für $C_8H_6N_4O_8$: 33.80 pCt C, 2.11 pCt H, 19.71 pCt N, 44.38 pCt O). Die Annahme, dass ein Glucosid unverändert bis in die Melasse gelangen könne, erscheint im ersten Augenblicke befremdend; bedenkt man aber, dass z. B., wie Drenckmann (Z. f. Rübenz.-Ind. 46, 478) zeigte, Dicksäfte zuweilen grössere Mengen eines dem Rindenzellgewebe unreifer Rüben entstammenden Gerbsäure-Glucosides enthalten, das erst durch andauerndes Kochen in concentrirter, stark alkalischer Lösung bei höherer Temperatur allmählich zerfällt, so sieht man ein, dass sich allgemeine Analogieschlüsse in dieser Richtung nicht ohne weiteres ziehen lassen.

500. Alfred Werner und R. Falck: Ueber α-Hydroxylaminbuttersäure.

(Eingeg. am 31. October; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn C. Schotten.)

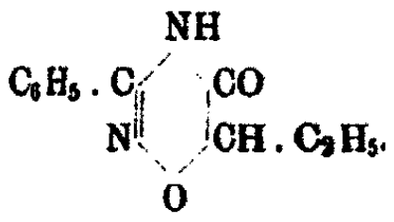
In drei früheren Mittheilungen[1]) wurden die Resultate mitgetheilt, welche bei der Darstellung von Hydroxylamin-Essigsäure, -Propionsäure und -Isobuttersäure gewonnen worden waren. Wir haben nun die α-Hydroxylaminbuttersäure dargestellt und dabei folgende Beobachtungen gemacht.

Einwirkung von α-Brombuttersäureäthylester auf Benzenylamidoxim.

Als Umsetzungsproducte der Einwirkung von 1 Mol. α-Brombuttersäureäthylester auf 1 Mol. Benzenylamidoxim und 2 Mol. Alkali in alkoholischer Lösung in der Wärme treten folgende Producte auf:

1) Benzenylamidoximbuttersäureäthylester, $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.NH_2$ / $N.O.CH<^{C_2H_5}_{COOC_2H_5}$

2) Benzenylamidoximbuttersaures Kalium, $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.NH_2$ / $N.O.CH<^{C_2H_5}_{COOK}$.

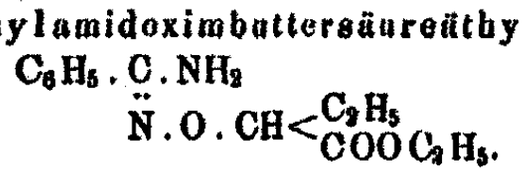
3) Benzenylamidoximbuttersäure-Esoanhydrid, 

Zur Trennung der drei Substanzen wird das von Alkohol befreite Reactionsgemisch mit Alkali versetzt. Der Ester bleibt unlöslich zurück, verunreinigt mit wenig Dibenzenylazoxim:

[1]) Diese Berichte 26, 1567; 27, 3350; 28, 1370.

Versetzt man die alkalische Lösung mit einem Ueberschuss von Salzsäure, so fällt das Esoanhydrid aus, während die Amidoximbuttersäure als Salz in Lösung geht. Diese Lösung wurde stets in später zu erörternder Weise auf Benzenylchloroximbuttersäure verarbeitet.

Benzenylamidoximbuttersäureäthylester,

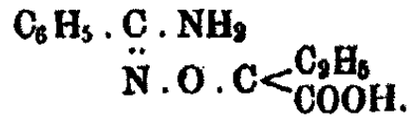


Diese Verbindung wurde aus dem oben erwähnten unreinen Ester durch Ueberführung in das salzsaure Salz, Reinigung des letzteren durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Abscheiden des Esters mit der äquivalenten Menge Kalihydrat rein erhalten. Das abgeschiedene Oel wird in Aether aufgenommen, und die getrocknete Lösung verdunstet. Man erhält stets, auch aus alkoholischen Lösungen, zunächst ein Oel, welches nach einiger Zeit erstarrt und dann einen bei 57° schmelzenden weissen Körper darstellt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{18}N_2O_3$.
Procente: N 11.20.
Gef. » » 11.35.

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

Benzenylamidoximbuttersäure,

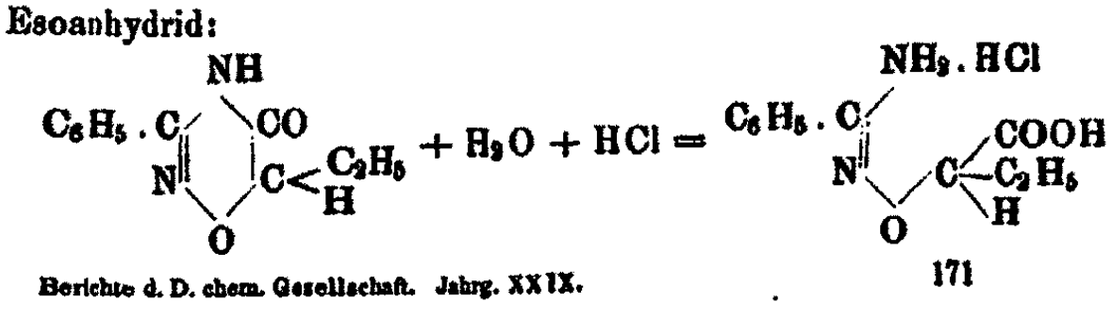


Am leichtesten erhält man diese Verbindung in reinem Zustand, wenn man den oben beschriebenen Ester mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis verseift. Nach mehrstündigem Stehen wird die Säure durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung stellt weisse Krystalle vom Schmp. 81—82° dar; in Wasser äusserst schwer löslich, schwer löslich in Ligroïn und Benzol, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_3$.
Procente N 12.76.
Gef. » » 12.61.

Das salzsaure Salz der Benzenylamidoximbuttersäure erhält man am leichtesten durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf das Esoanhydrid:

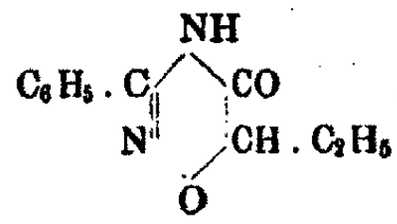


Zu diesem Zweck werden 3—4 g des Esoanhydrids in einer Einschmelzröhre mit etwa 10 ccm concentrirter Salzsäure auf 100—120° erhitzt. Höheres Erhitzen ist unzweckmässig, weil Benzoësäure abgespalten wird. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit wenig Wasser aus der Röhre gespült, zunächst zur Entfernung von Benzoësäure ausgeäthert und dann im Vacuum eingedunstet. Es scheiden sich nach einiger Zeit prismatische Krystalle ab, die aus Wasser umkrystallisirt werden (Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur). Im Schmelzpunktröhrchen schmilzt die salzsaure Benzenylamidoximbuttersäure bei 148°; in Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, in organischen Lösungsmitteln wie Aether, Ligroïn, Benzol u. s. w. unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_2O_3Cl$.

Procente: C 51.06, H 5.80.
Gef. » » 50.84, » 5.94.

Benzenylamidoximbuttersäureanhydrid,



Diese Substanz bildet das Hauptproduct der Einwirkung von α-Brombuttersäureäther auf Benzenylamidoxim. Die Isolirung aus dem Reactionsgemisch wurde in der Einleitung angegeben. Zur Reinigung löst man wiederholt in Alkali und fällt mit Salzsäure, zum Schluss wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält farblose Prismen vom Schmp. 106°. In kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich die Verbindung in ziemlicher Menge in heissem Wasser, leicht ist sie löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

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

Procente: C 64.70, H 5.88, N 13.72.
Gef. » » 64.47, » 6.08, » 13.81.

Benzenylchloroximbuttersäure, $C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . Cl$ / $N . O . CH < \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ COOH \end{smallmatrix}$.

In grösserer Menge, aber in wenig reinem Zustande, erhält man diese Verbindung, wenn man die bei der Isolirung des Esoanhydrids erhältliche salzsaure Lösung mit Natriumnitritlösung versetzt. Zur Darstellung der reinen Verbindung wurde indess von reiner salzsaurer Benzenylamidoximbuttersäure ausgegangen. Man löst dieselbe hierzu in verdünnter Salzsäure und lässt unter Vermeidung von Erwärmung Natriumnitritlösung zufliessen. Es scheidet sich dann der nach folgender Gleichung entstandene Chlorkörper als feste weisse Masse ab.

$$C_6H_5 . \underset{\underset{N}{\vdots}}{C} . NH_2 . HCl \atop N . O . CH < {C_2H_5 \atop COOH} + O : N . OH$$

$$= 2H_2O + N_2 + {C_6H_5 . \underset{\underset{N}{\vdots}}{C} . Cl \atop N . O . CH < {C_2H_5 \atop COOH}} .$$

Um denselben zu reinigen, fällt man ihn aus der filtrirten alkalischen Lösung mit Mineralsäure aus. Durch Lösen in Eisessig und vorsichtigen Zusatz von Wasser zu dieser Lösung erhält man ihn in leichten farblosen Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 77°. In kaltem Wasser ist er fast unlöslich, dagegen löst er sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

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

Procente: C 54.65, H 4.96, N 5.79,

Gef. » » 54.58, » 5.17, » 5.99.

Benzenylbromoximbuttersäure, $${C_6H_5 . \underset{\underset{N}{\vdots}}{C} . Br \atop N . O . CH < {C_2H_5 \atop COOH}} .$$

Diese Verbindung wird, analog wie der Chlorkörper aus der bromwasserstoffsauren Benzenylamidoximbuttersäure, die durch Spaltung des Esoanhydrids mit Bromwasserstoffsäure leicht erhalten werden kann, gewonnen.

Die Reinigung erfolgt genau wie bei der Chlorverbindung; der Schmelzpunkt lag bei 68.5°; in Wasser unlöslich, zeigt sich der Bromkörper leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol und Eisessig.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}O_3NBr$.

Procente: N 4.86.

Gef. » » 4.86.

Aethylbenzhydroximbuttersäure, $${C_6H_5 . \underset{\underset{N}{\vdots}}{C} . OC_2H_5 \atop N . O . CH < {C_2H_5 \atop COOH}} .$$

Als Ausgangsproduct zur Darstellung dieser Verbindung wird Benzenylchloroximbuttersäure verwendet. Man erhitzt die mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzte alkoholische Lösung derselben während 4 bis 5 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Es findet folgender Umsatz statt:

$$C_6H_5 . \underset{\underset{N}{\vdots}}{C} . Cl \atop N . O . CH < {C_2H_5 \atop COONa} + NaOC_2H_5$$

$$= NaCl + {C_6H_5 . \underset{\underset{N}{\vdots}}{C} . OC_2H_5 \atop N . O . CH < {C_2H_5 \atop COONa}} .$$

Man destillirt den Alkohol ab und löst den Rückstand in Wasser. Durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erhält man aus der wässrigen Lösung eine ölige Fällung, die in Aether aufgenommen

wird. Der ölige Körper, der beim Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung zurückbleibt, erstarrt bald zu einer Krystallmasse; durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man farblose Nadeln. Schmp. 72°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{17}NO_4$.

Procente: C 62.15, H 7.77.
Gef. » » 62.25, » 7.60.

In Alkohol, Aether und Benzol ist die Verbindung leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Methylbenzhydroximbuttersäure,

$$C_6H_5 . \underset{\underset{N}{\|}}{C} . OCH_3$$
$$N . O . CH < \begin{matrix} C_2H_5 \\ COOH \end{matrix} .$$

Dieser Körper wird auf analogem Wege gewonnen, wie der soeben beschriebene, auch die Reinigung wird in derselben Weise wie oben durchgeführt. Nach Verdunsten des Aethers bleibt ein Oel zurück, welches nur äusserst langsam fest wird. Die feste Verbindung zeigt den Schmelzpunkt 68°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}NO_4$.

Procente: N 6.00.
Gef. » » 6.15.

Die Substanz zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der entsprechende Aethylkörper.

Salzsaure α-Hydroxylaminbuttersäure,

$$ClH . H_2N . O . CH < \begin{matrix} C_2H_5 \\ COOH \end{matrix} .$$

Dieser Körper wird durch Spaltung der Aethylbenzhydroximbuttersäure gewonnen. Die letztere wird mehrere Mal mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, wobei folgende Spaltung eintritt:

$$C_6H_5 . \underset{\underset{N}{\|}}{C} . OC_2H_5$$
$$N . O . CH < \begin{matrix} C_2H_5 \\ COOH \end{matrix} + H_2O + HCl$$
$$= C_6H_5 . CO . OC_2H_5 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ HOOC \end{matrix} > CH . O . NH_2 . HCl.$$

Der Rückstand wird mit Aether behandelt, und das Ungelöste in Wasser aufgenommen. Beim Eindunsten der wässerigen Lösung scheidet sich die salzsaure Hydroxylaminbuttersäure in weissen Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Die Krystalle zeigen den Schmp. 165.5°, sind in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Aether und andere organische Lösungsmittel lösen sie nicht.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}NO_3Cl$.

Procente: C 30.80, H 6.43.
Gef. » » 30.62, » 6.51.

α-Hydroxylaminbuttersäure, $HOOC>^{C_2H_5}CH.O.NH_2$.

Zur Darstellung der freien α-Hydroxylaminbuttersäure wurde das Silbersalz derselben durch Einwirkung zweier Moleküle Silberoxyd auf das salzsaure Salz dargestellt. Das Silbersalz wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und die erhaltene wässerige Lösung auf dem Wasserbad concentrirt. Man erhält eine weisse Substanz, die bei 156° unter Zersetzung schmilzt. Eine Stickstoffbestimmung stimmte auf die erwartete Verbindung, doch konnte dieselbe wegen Substanzmangel nicht eingehender untersucht werden. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, in Aether und Ligroïn unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_6H_9O_3N$.

Procente: N 11.76.

Gef. » » 11.84.

Universität Zürich, October 1896.

---

501. G. Ciamician und P. Silber: Hrn. Hesse zur Antwort.

(Eingegangen am 9. November.)

Im letzten Hefte dieser Berichte (29, 2322) kommt Hr. Hesse auf die Schmelzpunktsfrage des Phenylcumalins nochmals zurück; jedoch abermals ohne beweisende Thatsachen für die Richtigkeit seiner Behauptungen zu bringen.

Wir hatten für diesen Körper den Schmelzpunkt 68° angegeben[1]), Hr. Hesse fand dagegen 61 — 62° und glaubte unsere Angabe auf einen Gehalt unseres Präparats an Cotoïn zurückführen zu sollen[2]). Wir haben die Unrichtigkeit dieser Vermuthung unlängst durch J. A. Leben[3]) zurückweisen lassen. Statt nun die Reinheit seines Phenylcumalins doch einmal durch die Analyse zu prüfen, hilft sich Hr. Hesse einfach mit der Behauptung, es seien unsere Schmelzpunktsangaben überhaupt um 4° oder 6° zu hoch.

Diese sonderbare Art, immer von der eigentlichen Frage abzulenken und durch allerlei Ausflüchte dieselbe zu umgehen, kennen ja leider zur Genüge alle diejenigen, welche das Unglück hatten, mit Hrn. Hesse das gleiche Gebiet zu bearbeiten; auf die bleibenden Folgen solcher Art, die Polemik zu führen, kommen wir weiter unten nochmals zurück.

Wir wollen nun zunächst bemerken, dass alle Thermometer, die in unserem Laboratorium zu Schmelzpunkts- und Siedepunkts-Bestimmungen dienen, alljährlich mehrere Male auf ihre Richtigkeit geprüft

---

[1]) Diese Berichte 27, 841. [2]) Ebend. 28, 2508. [3]) Ebend. 29, 1673.

werden, und wiederholen hier nochmals, dass für Temperaturen, welche oberhalb 100° liegen, wir immer Thermometer gebrauchen, deren Skala mit 70° beginnt; daher können unsere diesbezüglichen Angaben z. Th. als corrigirt angesehen werden.

Was den Schmelzpunkt des Phenylcumalins anbelangt, so hat schon die Firma E. Merck, als dieselbe im Jahre 1893 diesen Körper in der Cotorinde entdeckte und uns zur Untersuchung übersandte, dafür den Schmelzpunkt 67—68° gefunden. Dieses Präparat wurde von uns zur Analyse durch Krystallisation aus Petroläther gereinigt, und die Reinheit desselben durch Ueberführung in das Hydrobromid erhärtet. Hr. Hesse hat dagegen sein Präparat in etwas ungewöhnlicher Art aus dem sogenannten Dicotoïn gewonnen. Letzteres ist aber eine Verbindung von Cotoïn und Phenylcumalin, die nur in fester Form besteht und durch Abdunsten gleichmolekularer Lösungen der beiden Körper erhältlich ist. Zur Reindarstellung des Phenylcumalins dürfte sie sich wohl schlechter eignen als das Hydrobromid, welches als schwerlösliche, krystallinische Verbindung sich aus der Lösung des Phenylcumalins in gesättigter Bromwasserstoffsäure abscheidet.

Ob die Hesse'sche Methode der Reindarstellung oder dessen Analyse mangelhaft ist, wollen wir nicht entscheiden; sicher ist, dass folgende Vergleichung der Analysen nicht zu Gunsten Hesse's spricht:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8O_3$.	C 76.74,	H 4.65.
Gef. Procente: (Hesse[1])	» 76.08,	» 4.79.
» » (Ciamician und Silber[2])	» 76.56,	» 4.66.

Hr. Hesse[3]) behauptet zwar, dass »die kryoskopische Bestimmung und die sonstige Prüfung (welche?) die absolute Reinheit« seines Präparates ergeben habe, und er deswegen eine Wiederholung der Analyse für überflüssig hielt; doch ist dagegen anzuführen, dass wohl Niemand kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen zur Feststellung der Reinheit eines Körpers verwenden wird. Erstens können dabei die Fehlergrenzen viel weiter sein als bei der Elementaranalyse, und ferner braucht nur die etwaige Beimengung ungefähr das gleiche Molekulargewicht zu besitzen, um diese Prüfungsmethode ganz illusorisch zu machen.

Der hier besprochene Schmelzpunktsunterschied ist an sich so wenig wichtig, dass er kaum dieser langen Auseinandersetzung bedurft hätte; wir hielten es aber für unsere Pflicht, diese Veranlassung zu benutzen, um zu zeigen, wie sehr die Hesse'sche Art, wissenschaftliche Polemik zu führen, die richtige Feststellung der Thatsachen erschwert.

---

[1]) Ann. d. Chem. 282, 198. [2]) Diese Berichte 27, 842.
[3]) Diese Berichte 28, 2507.

Die gegenwärtig erscheinende 3. Auflage des Handbuches von Beilstein giebt uns eine weitere Gelegenheit, dies durch auffallende Beispiele zu beweisen.

Trotz aller unserer Bemühungen, die Constitution der Cotokörper aufzudecken und in dieses scheinbar verwickelte Gebiet Klarheit zu bringen, ist leider in die letzte Auflage des Beilsteinschen Handbuches das Isobenzoylhydrocoton[1]) übergegangen, das sicher kein selbständiges chemisches Individuum darstellt und noch weniger ein wirkliches Isomeres des Benzophloroglucintrimethyläthers sein kann[2]). Im besten Falle könnten die Hesse'schen Beobachtungen[3]) auf Dimorphismus zurückgeführt werden. Hr. Hesse[4]) hat zwar die Bodenlosigkeit seiner ersten Annahme, nachdem wir ihn darauf aufmerksam gemacht hatten, dass dieselbe mit der allgemeinen Benzoltheorie im directen Widerspruch stand, (allerdings nur in einer Fussnote!) zugegeben; doch hat er selbst, nachdem wir den Benzophloroglucintrimethyläther (Benzoylhydrocoton) synthetisch darstellten[5]), seine Angaben nicht einer erneuerten Prüfung und Berichtigung unterzogen.

Fast ebenso schlecht ist es bestellt mit den leider ebenfalls in Beilstein's Handbuch als β-Phenylcumalinsäure, β-Phenylcumalin und Oxyphenylcumalin[6]) übergegangenen Substanzen, die unlängst Hr. Hesse in der Cotorinde entdeckt haben will[7]).

Wir haben in einer im vorigen Jahre erschienenen Arbeit[8]) auf die vielen Widersprüche, welche in dieser Hesse'schen Untersuchung enthalten sind, hingewiesen und haben angedeutet, dass namentlich die β-Phenylcumalinsäure schwerlich diesen Namen verdienen dürfte, wenn sie überhaupt eine neue Verbindung und nicht etwa unreine *p*-Diphenylcarbonsäure ist. Auf unsere, allerdings mit Vorbehalt (wir haben nämlich die von Hesse beschriebenen Körper in dem Cotorindenextract nicht auffinden können) geübte Kritik, die aber zur Nachprüfung im hohen Maasse aufforderte, antwortete Hr. Hesse[9]) einfach, dass J. A. Tod leider inzwischen gestorben sei, und er die Arbeit nicht fortführen könne.

Wir geben gerne zu, dass es mitunter vorkommt, dass man eine Untersuchung unfertig und lückenhaft veröffentlicht, auch wenn es nicht abzusehen ist, ob man im Stande sein wird, dieselbe wieder aufzunehmen; so etwas aber wiederholt und in der Weise zu thun, wie

[1]) 3. Bd. S. 204.
[2]) s. dazu Ciamician u. Silber, diese Berichte 26, 2637.
[3]) Ann. d. Chem. 276, 340.
[4]) Diese Berichte 26, 2792.
[5]) Diese Berichte 27, 1497.
[6]) 2. Band, S. 1680.
[7]) Ann. d. Chem. 282, 199.
[8]) Diese Berichte 28, 1549.
[9]) Diese Berichte 28, 2509.

Hr. Hesse es für passend hält, kann nach unserer Ansicht der Wissenschaft nicht zum Vortheil gereichen. Namentlich rügbar ist es aber, Substanzen mit auf eine bestimmte Constitution hinweisenden Namen zu belegen, wenn deren Natur nicht mit der nöthigen Sicherheit festgestellt ist.

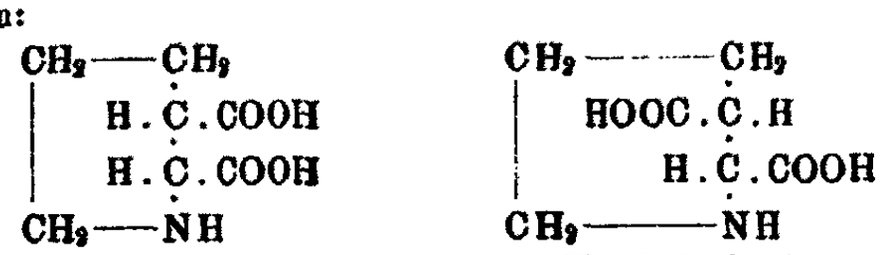
Bologna, 5. November 1896.

502. E. Besthorn: Ueber Hexahydrochinolinsäuren. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. November.)

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte 28, S. 3151) habe ich gezeigt, dass bei der Reduction der Chinolinsäure in äthylalkoholischer Lösung mit Natrium zwei isomere Hexahydrochinolinsäuren gebildet werden. Es wurde dabei auf die Beziehungen der Hexahydrochinolinsäure zur Hexahydro-ortho-phtalsäure hingewiesen, und die dort von v. Baeyer begründete *cis-trans*-Isomerie auch auf die analog constituirte hexahydrirte Chinolinsäure übertragen. v. Baeyer[1]) hat für die in Wasser schwerer lösliche und höher schmelzende Hexahydro-ortho-phtalsäure die *trans*-Configuration und für die leichter lösliche Säure vom niedrigeren Schmelzpunkte die *cis*-Configuration angenommen. In analoger Weise werde ich die höher schmelzende und in Wasser schwerer lösliche Säure als *trans*-Hexahydrochinolinsäure, die niedriger schmelzende, leichter lösliche als *cis*-Säure bezeichnen:



cis-Hexahydrochinolinsäure, Schmp. 227°, in H_2O leichter löslich. *trans*-Hexahydrochinolinsäure, Schmp. 258°, in H_2O schwerer löslich.

Ich berichtete in der oben citirten Abhandlung über die optische Spaltbarkeit der *trans*-Säure und theilte mit, dass mir eine Spaltung der *cis*-Säure vermittelst ihrer Cinchoninsalze nicht gelungen sei. Beim Wiederholen des Versuches mit den Strychninsalzen des Nitrosoderivates dieser Säure habe ich auch hier eine optische Spaltung bewirken können.

Die Nitrosoverbindung der *cis*-Hexahydrochinolinsäure habe ich früher als ein Oel beschrieben. Es ist mir jetzt gelungen, auf fol-

[1]) Ann. d. Chem. 258, 145.

gende Weise diese Säure in festem Zustande zu erhalten. Das reine salzsaure Salz der *cis*-Hexahydrochinolinsäure wurde in concentrirter, wässeriger, mit Salzsäure angesäuerter Lösung nitrosirt und hierauf mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen des Aetherauszuges mit Chlorcalcium wurde der Aether verdampft; das zurückbleibende, hellgelb gefärbte Oel erstarrte beim Reiben mit dem Glasstabe zu einer festen weissen Masse. Umkrystallisirt konnte die Verbindung nicht werden, da sie in allen Lösungsmitteln zu leicht löslich war; sie schmolz bei 138—139° unter starker Zersetzung und Bräunung.

Die optische Spaltung dieser Nitrososäure mit Strychnin habe ich gerade so ausgeführt, wie es bei der isomeren Säure (diese Berichte 28, S. 3156) angegeben ist.

Wird das schwerlösliche Strychninsalz, welches gut krystallisirt, mit Natronlauge zersetzt, so zeigt die vom Strychnin abfiltrirte alkalische Lauge kräftige Rechtsdrehung. Aus den syrupösen Mutterlaugen des schwerlöslichen Strychninsalzes wurde ebenfalls mit Natronlauge das Strychnin ausgefällt. Das alkalisch reagirende Filtrat drehte stark nach links. In demselben Sinne drehten auch die aus den alkalischen Laugen isolirten freien Nitrososäuren [1]). Die optisch activen Componenten der *cis*-Nitrosohexahydrochinolinsäure zeigen ein weit stärkeres Drehungsvermögen als die activen Formen der *trans*-Nitrososäure. Aus den optisch activen Nitrososäuren wurden durch Zersetzen mit gasförmiger Salzsäure die salzsauren Salze der entsprechenden Hexahydrochinolinsäuren dargestellt. Diese zeigten die auffallende Eigenschaft, dass sie in einer 10procentigen Lösung im Decimeterrohr keine Ablenkung der Polarisationsebene hervorriefen [2]).

Wurde aber eine solche, mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Nitrit versetzt und erwärmt, so trat wieder Drehung ein. Diese Eigenthümlichkeit findet vielleicht ihre Erklärung durch die von Gaye [3]) bei Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen aufgefundene Gesetzmässigkeit. Danach wird durch Beschwerung einer mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Atom-

---

[1]) Die linksdrehende Nitrososäure, welche durch Verdampfen ihrer mit Chlorcalcium getrockneten Aetherlösung krystallinisch erhalten wurde, schmolz unter Zersetzung und Bräunung bei 152—153°, also 14° höher als die Nitrosoverbindung der racemischen Säure. Auch durch ihre schwerere Löslichkeit in Aether unterscheidet sich die linksdrehende Säure von der ungespaltenen Nitrososäure.

[2]) Wahrscheinlich war bei den früheren Spaltungsversuchen (siehe diese Berichte 28, 3153) der *cis*-Hexahydrosäure mittels der Cinchoninsalze eine optische Spaltung thatsächlich bewirkt, konnte aber mit Hülfe des Polarisationsapparates aus den angeführten Gründen nicht nachgewiesen werden.

[3]) Ann. Chim. Phys. (6) 25, 145 (1892).

gruppe der Schwerpunkt des ganzen Systems verrückt, und dadurch auch die optische Activität beeinflusst [1]).

Die salzsauren Salze der gespaltenen Formen [2]), wie auch das salzsaure Salz der racemischen *cis*-Hexahydrochinolinsäure, können beim Eindampfen ihrer stark sauren Lösungen in klaren, prächtig ausgebildeten Krystallen erhalten werden, die sich zu einer krystallographischen Untersuchung trefflich eignen würden.

Mit dem Polarisationsmikroskop wurde bei den Krystallen der gespaltenen Formen auf den Hauptflächen ein System von farbigen Ringen beobachtet, während dies bei den Krystallen der ungespaltenen Form nicht sichtbar war.

Ich will hier bemerken, dass ich wegen Mangels an Material die Reindarstellung der optisch activen Componenten der beiden (*cis* und *trans*) Hexahydrochinolinsäuren unterlassen habe. Ich habe mich damit begnügt, den Nachweis erbracht zu haben, dass die beiden Säuren (wie es die Theorie verlangt) thatsächlich spaltbar sind. Auf S. 2665 gebe ich nochmals eine Uebersicht über die bei dieser Arbeit aus der Chinolinsäure dargestellten Verbindungen.

Schliesslich mögen hier noch einige Beobachtungen Erwähnung finden, die ich bei weiteren Versuchen mit den racemischen Hexahydrochinolinsäuren gemacht habe.

Die für die Chinolinsäure so charakteristische Eisenvitriolreaction tritt bei den hexahydrirten Säuren nicht ein und es scheint, dass bei allen hexahydrirten Pyridincarbonsäuren mit α-ständiger Carboxylgruppe diese Reaction ausbleibt [3]).

Beim Erhitzen der salzsauren Hexahydrochinolinsäure (Schmp. 239°) mit Salzsäure (1 Theil Salzsäure spec. Gew. 1.19 + 2 Theile Wasser) im Rohr auf 250° wird keine Kohlensäure abgespalten; beim Oeffnen war kein Druck in der Röhre. Die Wandungen der Röhre waren durch ausgeschiedene Kohle geschwärzt.

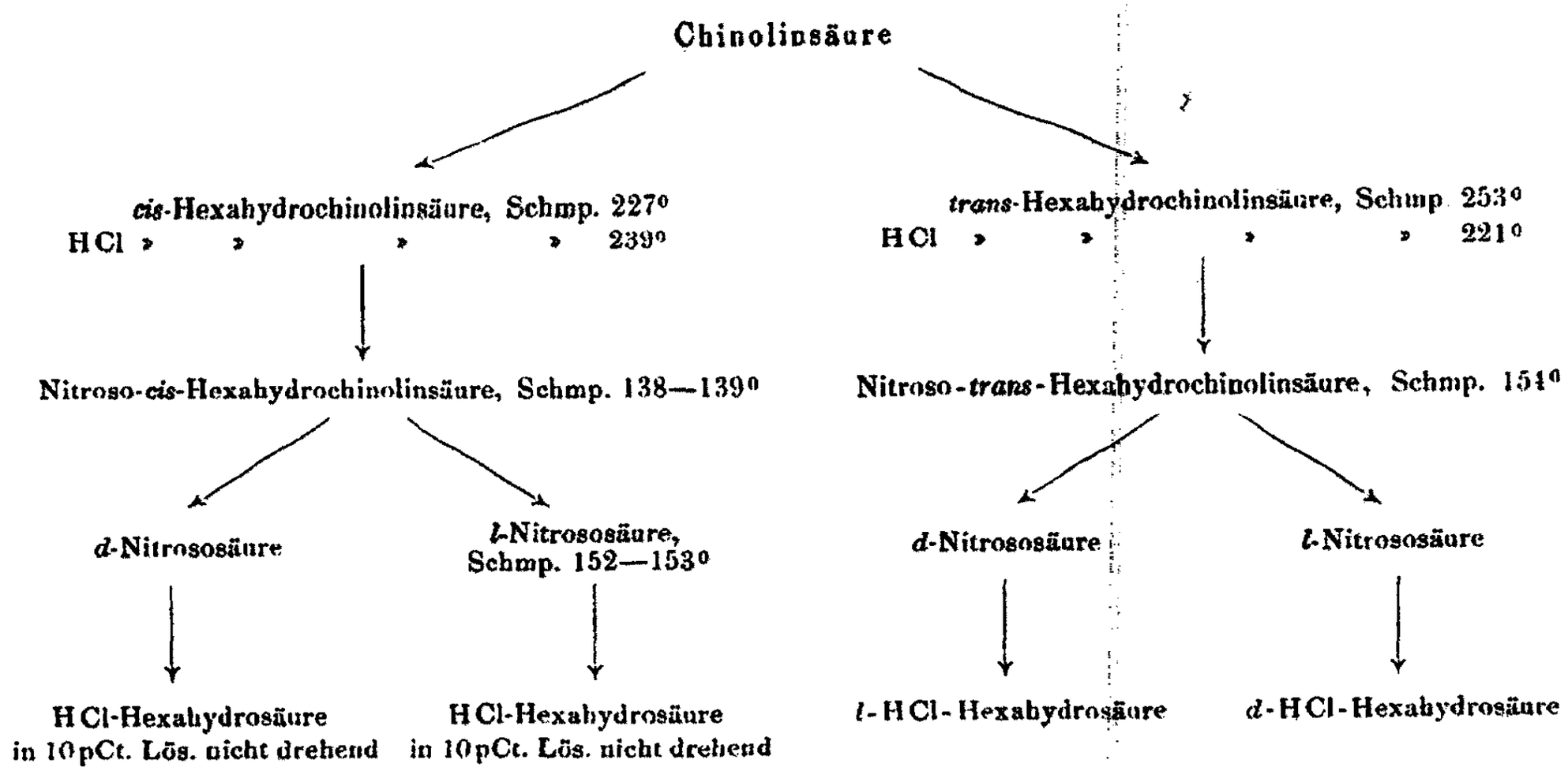
Schmilzt man die freien Hexahydrochinolinsäuren oder ihre salzsauren Salze im Wasserstoffstrom, so entweicht Kohlensäure; die

---

[1]) Ob die gespaltenen Componenten der salzsauren *cis*-Hexahydrochinolinsäure vielleicht in sehr concentrirter Lösung drehen, konnte wegen Mangel an Material nicht constatirt werden.

[2]) Die Schmelzpunkte der gespaltenen salzsauren Salze konnten nicht genau bestimmt werden, da das Schmelzen mit starker Zersetzung verbunden ist; jedenfalls liegen sie sehr nahe beim Schmelzpunkt der racemischen Form (239°).

[3]) Nach Beobachtungen von Hrn. Dr. Willstätter giebt sowohl die Tropinsäure, als auch die α-Pipecolinsäure mit Eisenvitriol keine Färbung.


Chinolinsäure
cis-Hexahydrochinolinsäure, Schmp. 227°
HCl » » » » 239°
trans-Hexahydrochinolinsäure, Schmp. 253°
HCl » » » » 221°
Nitroso-*cis*-Hexahydrochinolinsäure, Schmp. 138—139°
Nitroso-*trans*-Hexahydrochinolinsäure, Schmp. 151°
d-Nitrososäure
l-Nitrososäure, Schmp. 152—153°
d-Nitrososäure
l-Nitrososäure
HCl-Hexahydrosäure in 10pCt. Lös. nicht drehend
HCl-Hexahydrosäure in 10pCt. Lös. nicht drehend
l-HCl-Hexahydrosäure
d-HCl-Hexahydrosäure

zurückbleibenden Zersetzungsproducte luden nicht zur weiteren Untersuchung ein.

Versuche, die ich angestellt habe, um die Anhydridbildung bei beiden Säuren zu studiren, hatten bis jetzt keinen positiven Erfolg. Es wurden, sowohl bei der Einwirkung von Acetylchlorid, wie auch von Essigsäureanhydrid, keine gut fassbaren Producte erhalten. Gegen trocknes Brom ist die salzsaure Hexahydrochinolinsäure (Schmp. 239°) auffallend beständig; sie konnte mit diesem Agens in einer Röhre mehrere Stunden auf 150° erwärmt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Anders verhält sie sich gegen Brom bei Gegenwart von Wasser. Als 0.5 g salzsaures Salz (Schmp. 239°)[1]) mit 5 g Wasser und 3 g Brom die Nacht über in einer Röhre bei Wasserbadtemperatur digerirt wurden, war beim Oeffnen der erkalteten Röhre Druck vorhanden. Unter den entweichenden Gasen konnte Kohlensäure nachgewiesen werden. Das Brom war grösstentheils verschwunden; der Rest desselben wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben. Der Destillationsrückstand wurde mehrere Male mit Aether extrahirt. Beim Verdampfen des Aethers blieb eine geringe Menge eines Oels zurück, das beim Reiben mit dem Glasstab zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrte. Durch Auskochen mit Benzol, in dem er schwer löslich ist, kann der Körper rein weiss erhalten werden. Die neue Verbindung ist bromhaltig; ihr Schmelzpunkt liegt bei 112°, bei 100° beginnt dieselbe schon in schönen Nädelchen zu sublimiren. In Wasser ist die Substanz spielend leicht löslich; sie ist deshalb verschieden von dem bei der Behandlung von Chinolinsäure mit Brom von G. Pfeiffer[2]) erhaltenen $\beta\beta_1$-Dibrompyridin, mit welchem sie in Schmelzpunkt und Sublimationsfähigkeit sonst übereinstimmt. Zu einer Analyse reichte das Material nicht aus. Die Hauptmenge der salzsauren Hexahydrosäure kann bei dieser Behandlung mit Brom und Wasser wieder unverändert zurück erhalten werden.

[1]) Das salzsaure Salz der isomeren Hexahydrosäure verhält sich geradeso.
[2]) Diese Berichte 20, 1351.

503. A. Werner: Berichtigung.

(Eingegangen am 31. October.)

In einer gemeinschaftlich mit H. Buss veröffentlichten Notiz[1]) wurde ein bei der Benzylirung von Acetoxim entstehendes Nebenproduct als Stickstoffäther aufgefasst. Die nähere Untersuchung dieser Verbindung hat jedoch gezeigt, dass dieselbe identisch ist mit dem von Beckmann u. A. Köster[2]) als Nebenproduct bei der Benzylirung von Acetoxim beobachteten Dibenzylhydroxylamin. Unsere frühere Angabe möge hierdurch berichtigt werden.

Universität Zürich, October 1896.

[1]) Diese Berichte 28, 1279. [2]) Ann. d. Chem. 274, 37.

Berichtigungen.

Jahrgang 29, Heft 9, S. 1481, Z. 21 v. o. lies »Krystallkrusten« statt »Krystallkanten«.

» » » » » 1486, Z. 12 v. u. » »Nitrosogruppe« statt »Nitrogruppe«.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 23. November 1896.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende giebt der Versammlung Kunde von dem Tode eines langjährigen Mitgliedes der Gesellschaft,

SIEGFRIED MARASSE
Dr. phil.

und verliest darüber folgende ihm zugegangene Mittheilung:

»Geboren am 29. Juli 1844 in Berlin, erhielt Siegfried Marasse seine wissenschaftliche Ausbildung theils in seiner Vaterstadt, theils in Heidelberg. In Berlin waren seine Lehrer: Baeyer, Finkener und Graebe. Aus dem von Baeyer geleiteten Laboratorium der Gewerbe-Academie veröffentlichte er in den Jahren 1868 und 1869 einige wissenschaftliche Untersuchungen, bei welchen er das Vorkommen der Kresole im Buchenholztheer-Kreosot feststellte und die interessante, erst kürzlich im Laboratorium Liebermann's von Bodenstein weiter verfolgte Beobachtung machte, dass durch die Kalischmelze aus der Stearolsäure ein der Palmitinsäure entsprechendes Glied der Oelsäurereihe — die Hypogaeasäure, $C_{16}H_{30}O_2$ — entsteht. Im Jahre 1873 begründete er in Berlin eine Fabrik für Lederleim, Cyankalium, Rhodansalze und Gallussäure. Seitdem war seine Thätigkeit technischen Zielen zugewandt; als Frucht dieser Arbeiten ist besonders das elegante, ihm patentirte Verfahren der Salicylsäure-Darstellung bekannt geworden, nach welchem man Kohlensäure im geschlossenen Gefäss bei erhöhter Temperatur auf ein Gemisch von Phenol und Potasche wirken lässt und demnach die Bereitung des sonst als Zwischenproduct benutzten Phenolnatriums vermeidet.

Seit zwei Jahren an einem Herzfehler leidend, der sich immer mehr bemerkbar machte, ist Marasse in den Räumen der von ihm begründeten Fabrik am 12. November einem Herzschlage erlegen.«

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren des Verstorbenen.

Der Vorsitzende begrüsst den als Gast der Sitzung beiwohnenden Herrn Tepelmann aus Braunschweig.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet:

Frl. Berneike, M. Louise, Brooklyn;
Hr. Falck, Dr. Richard, Friedberg i. H.;
» Würtz, Carl, Waldhof b. Mannheim.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen:

Frl. Brereton-Evans, Clare de, Central Technical College, Exhibition Road, South Kensington, London SW. (durch H. E. Armstrong und F. Tiemann);
Hr. Löhr, Hans, Ob. Karspüle 10, } Göttingen (durch O.
» Bruns, H., Rotheatr. 16, } Wallach u. W. Kerp);
» Du Bois-Reymond, Percy, Neue Wilhelmstr. 15, Berlin NW. (durch C. Liebermann u. H. Finkenbeiner);
» Escomte, Fergusson, 22 Thorney Hedge Road, Gunnersburg, Middlesex (Engl.) (durch H. T. Brown und H. G. Morris);
» Kerschbaum, Dr. Max, Melanchthonstr. 23 I, Berlin NW. (durch F. Tiemann und G. Lemme);
» Dengler, Dr. Leop., Mühlheim a./M. (durch C. Engler und E. Dieckhoff);
» Wigner, Dr. John, 58 Breakspeare Road, Brockley, London SE. (durch P. Jannasch und K. Auwers);
» Sommer, Dr. Rud., Heiligenstädterstr. 15, Ober-Döbling b. Wien (durch L. Gattermann u. K. Auwers);
» Gartzen, Paul v., Marcusstr. 3, Berlin O. (durch B. Kühn und O. Kühling).

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

661. Meyer, Victor u. Paul Jacobson. Lehrbuch der organischen Chemie. II. Band 2. Abthlg. Leipzig 1896.

Der Vorsitzende: H. Landolt.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

504. Astrid Cleve: Ueber einige Phenyltriazole.

(Eingeg. am 17. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In diesen Berichten hat Prof. Widman unlängst eine Reihe durch Behandeln von α-Acidylphenylsemicarbaziden mit verdünnter Alkalilauge erhaltener Phenyloxytriazole beschrieben [1]). Die Ueberführung dieser Verbindungen in die entsprechenden Phenyltriazole wurde von ihm schon im vorigen Herbst mir gütigst überlassen, und habe ich schon einige dieser Triazole sowohl nach dem Andreocci'schen Verfahren, d. h. durch Reduction mit Phosphorpentasulfid, wie nach einer anderen, unten näher zu besprechenden Methode dargestellt, wenn auch die Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Da indessen Young [2]) neuerdings einen von diesen Körpern, das Diphenyltriazol, beschrieben hat und mit einer Untersuchung in gleicher Richtung beschäftigt ist, sehe ich mich veranlasst, die bisherigen Resultate meiner Untersuchung schon jetzt mitzutheilen.

Bald erwies es sich, dass die Methode Andreocci's viel zu wünschen übrig liess. Sie ergab nämlich eine geringe Ausbeute an sehr unreinen Triazolen, wodurch die Untersuchung speciell einiger hierher gehöriger, nichtkrystallisirender Triazole erschwert wurde. Aus diesem Grunde suchte ich am Beispiel des Diphenyloxytriazols eine andere Methode zur Erreichung des Zieles auszuarbeiten, und zwar durch Chlorsubstitution der Oxytriazole mit Phosphorpentachlorid und Reduction der so gebildeten Chlortriazole.

Indessen blieben die ersten Versuche, die Chlortriazole darzustellen, infolge der grossen Beständigkeit des Diphenyloxytriazols gegenüber dem Phosphorpentachlorid ohne Erfolg. Ein besseres Resultat wurde aber bei Wiederholung der Behandlung im zugeschmolzenen Rohr erhalten. Die Versuche wurden auf andere, aliphatisch substituirte Phenyloxytriazole ausgedehnt, und es erwies sich dann als eine allgemein gültige Regel, dass die fraglichen Oxytriazole durch drei- bis fünfstündiges Erhitzen auf 150—200° mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid sammt etwas Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohr in die entsprechenden Chlortriazole übergeführt werden. Die Umsetzung wird leicht vollständig und liefert eine gute Ausbeute an Chlortriazol. Erst als dunkel gefärbtes Oel durch Zusatz von Wasser abgeschieden,

[1]) Diese Berichte 29, 1946.

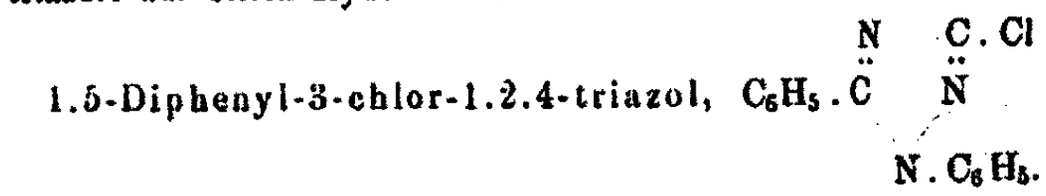
[2]) Diese Berichte 29, 2311; Journ. Chem. Soc. 1895, 1063.

wird das Chlortriazol mit Aether extrahirt, später durch Destillation mit Wasserdampf oder, wenn es krystallisationsfähig ist, durch Umkrystallisation aus Alkohol oder Ligroïn gereinigt.

Die Chloratome sind sehr fest gebunden, und die Chlortriazole lassen sich deshalb nur schwer reduciren. Nachdem Natriumamalgam, Zink und Salzsäure, sowie Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor sich als ganz oder beinahe wirkungslos erwiesen hatten, führte endlich ein ca. dreistündiges Erhitzen des Chlortriazols mit überschüssiger concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) sammt ein wenig rothem Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf 150° bis 160° zum Ziel. Nach beendeter Reaction herrscht ein starker Druck im Rohre, dessen Inhalt entfärbt ist. Die Ausbeute an Triazol ist eine fast quantitative, das Triazol wird nach ein Paar Krystallisationen aus Ligroïn oder nach Destillation mit Wasserdampf völlig rein erhalten.

Die bisher von mir nach der oben beschriebenen Methode dargestellten Phenylchlortriazole sind entweder wohl krystallisirende, niedrig schmelzende Körper, wie die Diphenyl- und Isopropylphenyl-Verbindungen, oder Oele, die es mir wenigstens bisher nicht krystallisirt zu erhalten gelungen ist, wie z. B. *n*-Propylphenylchlortriazol. Die Triazole selbst gleichen in vielen Beziehungen den entsprechenden Chlortriazolen sehr. Die Krytallisationsfähigkeit ist oft dieselbe und die Schmelzpunkte liegen einander sehr nahe.

Den beiden Körper-Kategorien gemeinsam ist ein ziemlich geringer Grad von Flüchtigkeit mit Wasserdampf, die Schwer- bis Unlöslichkeit in Wasser und die Leichtlöslichkeit in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn, worin die Löslichkeit in der Kälte eine geringere ist. Die Körper schmelzen ohne Zersetzung und sind bei höheren Temperaturen flüchtig. Die Triazole haben einen schwachen, etwas anilinartigen Geruch und deutlich, wenn auch schwach basische Eigenschaften, während die Chlortriazole nur selten Hydrochlorate bilden können.

1.5-Diphenyl-3-chlor-1.2.4-triazol, 

5 g Diphenyloxytriazol, nach der Methode Widman's aus Benzoylphenylsemicarbazid dargestellt, wurden mit Phosphorpentachlorid in oben angeführter Weise erhitzt. Um den Angriff auf die hoch schmelzende Oxyverbindung zu erleichtern, wurden circa 10 g Phosphoroxychlorid hinzugefügt. Diphenylchlortriazol krystallisirt aus Alkohol und Ligroïn in langen feinen Prismen oder dicken Rhomboëdern. Oft werden beide Formen gleichzeitig aus einer Lösung ab-

geschieden. Farblos, bei 96° schmelzend, in Wasser und verdünnter Salzsäure unlöslich, in Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_3Cl$.

Procente: N 16.44, Cl 13.90.
Gef. » » 16.52, » 13.92.

Diphenylchlortriazol wird mit Schwierigkeit von kochender, rauchender Salzsäure gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das **Hydrochlorat** in farblosen, wohl ausgebildeten, dünnen, rhombischen oder sechsseitigen Tafeln ab. Das Salz giebt Salzsäure schon im Exsiccator ab, wurde deswegen nicht analysirt.

Diphenylchlortriazolchloroplatinat,

$$(C_{14}H_{10}N_3Cl\,.\,HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O,$$

krystallisirt leicht in rothgelben, schiefen Tafeln oder Prismen aus einer Lösung von Diphenylchlortriazol in heisser, concentrirter Salzsäure nach Zusatz von Platinchloridlösung. Bei 100° getrocknet, enthält das Salz noch zwei Moleküle Krystallwasser. Es wird unter lebhafter Gasentwickelung bei 195° zersetzt.

Analyse (auf bei 100° getrocknetes Salz): Ber. für $(C_{14}H_{10}N_3ClHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Procente: C 35.13, H 2.72, Cl 29.69, Pt 20.33.
Gef. » » 34.95, » 2.73, » 29.62, » 20.33.

Diphenyltriazol, $C_6H_5\,.\,C\overset{N-CH}{\underset{N\,.\,C_6H_5}{}}$,

durch Reduction des Diphenylchlortriazols erhalten, stellte nach Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol weisse Nadeln, aus Ligroïn schiefe Prismen und Schuppen dar. Bei 91° schmelzend, in heissem Wasser etwas, in rauchender Salzsäure leicht löslich. Die Eigenschaften stimmen also mit denen, welche Young[1]) für sein auf anderem Wege erhaltenes Präparat angiebt, gut überein.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3$.

Procente: C 76.02, H 4.97, N 19.01.
Gef. » » 75.86, » 5.01, » 19.25.

Das Diphenyltriazolchloroplatinat soll nach Young mit 4 Mol. Wasser krystallisiren. Ausser diesem Wassergehalt habe ich bei verschiedenen Bereitungen zweimal eine Gewichtsabnahme von 13 pCt. bei 100° constatirt. Hier mag nur erwähnt werden, dass $3H_2O + 2HCl$, auf $(C_{14}H_{11}N_3HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O + 2HCl$ berechnet, 13 pCt. verlangen.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes: Ber. für $(C_{14}H_{11}N_3HCl)_2PtCl_4$.

Procente: C 39.46, H 2.82, Cl 25.02, Pt 22.8.
Gef. » » 39.26, » 3.15, » 25.09, » 22.7, 22.9.

---

[1]) loc. cit. S. 1068.

Diphenyltriazolpikrat, $C_{14}H_{11}N_3, C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in gelbweissen, schräge abgeschnittenen, bei 139° schmelzenden Prismen aus, wenn concentrirte alkoholische Lösungen von Diphenyltriazol und Pikrinsäure gemischt werden. Wurde mit Alkohol gewaschen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{14}N_6O_7$.

Procente: C 53.33, H 3.11.
Gef. » » 53.17, » 3.54.

Diphenylmethoxytriazol, $C_{14}H_{10}N_3 . OCH_3$.

Berechnete Mengen von Diphenyloxytriazol, in Methylalkohol gelöstem Natriummetall und Jodmethyl wurden ca. 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis nichts von der Oxyverbindung übrig war. Nach Abdestillation des Alkohols wurde mittels Natronlauge ein leicht erstarrendes Oel ausgefällt. Dieses Product war nicht einheitlich, durch Auskochen desselben mit Ligroïn wurde indessen eine Fraction erhalten, woraus ein Methoxytriazol der oben erwähnten empirischen Zusammensetzung isolirt werden konnte. Es krystallisirt aus Ligroïn in schönen, dicken, schräge abgeschnittenen farblosen Prismen, die bei 88° schmelzen. Wird von Wasser oder verdünnten Alkalien nicht verseift.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O$.

Procente: C 71.71, H 5.18, N 16.73.
Gef. » » 71.64, » 5.15, » 17.00.

Das Hydrochlorat krystallisirt leicht in dünnen glänzenden Prismen aus einer Lösung des Diphenylmethoxytriazols in rauchender Salzsäure. Schon über Schwefelsäure scheint das Salz Krystallwasser und Chlorwasserstoff zu verlieren. Wird von Wasser zersetzt.

Das Chloroplatinat, ziemlich leicht löslich, scheidet sich langsam in rothgelben Blättern ab. Wie schon erwähnt, machte der eben beschriebene Aether nicht das ganze Reactionsproduct von Diphenyloxytriazol, Natriummethylat und Jodmethyl aus. Es ist mir jedoch noch nicht gelungen, die höher schmelzende, in Ligroïn unlösliche, aber in Benzol lösliche Fraction rein zu erhalten. Sie wird näher untersucht werden.

Ein Versuch, die Methoxyverbindung durch Kochen des Diphenylchlortriazols mit Natriummethylat darzustellen, blieb infolge mangelnder Einwirkung ohne Erfolg.

Young[1]) hat die dem Diphenylmethoxytriazol entsprechende Aethylverbindung dargestellt.

---

[1]) loc. cit. pg. 1066.

Isopropylphenylchlortriazol, $C_3H_7.C\begin{matrix}N-C.Cl\\ \|\quad\ \|\\ N\quad\ N\end{matrix}.$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad N.C_6H_5$

Das durch Behandeln des Isopropylphenyloxytriazols mit Phosphorpentachlorid entstandene Rohproduct, ein braunes Oel, wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Hierbei krystallisirt das farblose Isopropylphenylchlortriazol bei guter Abkühlung schon im Kühlrohr. In heissem Wasser schwer löslich, wird die Verbindung beim langsamen Erkalten in langen, dünnen, glänzenden Nadeln abgeschieden. Aus Ligroïn krystallisirt sie in dicken Prismen oder Rhomboëdern. Der Schmelzpunkt liegt bei 56°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}N_3Cl$.
Procente: C 59.60, H 5.42, N 18.96, Cl 16.03.
Gef. » » 59.19, » 5.43, » 19.32, » 16.19.

Isopropylphenylchlortriazol wird allerdings von heisser, rauchender Salzsäure gelöst, bildet jedoch kein Hydrochlorat, denn die Lösung hinterlässt nach freiwilligem Verdampfen nur das Chlortriazol selbst. Mit Platinchloridlösung wird kein Chloroplatinat erhalten.

Isopropylphenyltriazol, $C_3H_7.C\begin{matrix}N-CH\\ \|\quad\ \|\\ N\quad\ N\end{matrix}.$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad N.C_6H_5$

Nach Reduction des Isopropylphenylchlortriazols erstarrte der Rohrinhalt zu einer blättrig-krystallinischen Masse vom Hydrojodat der gebildeten Base. Mit Natronlauge als schwach gefärbtes, erstarrendes Oel isolirt, stellt das Isopropylphenyltriazol nach einer Umkrystallisation aus Ligroïn dicke, schräg abgeschnittene, farblose Prismen dar, die bei 58° schmelzen. In Alkohol, Aether, Benzol und rauchender Salzsäure sehr leicht, in heissem Wasser etwas löslich.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_3$.
Procente: C 70.59, H 6.95, N 22.46.
Gef. » » 70.69, » 6.93, » 22.54.

Isopropylphenyltriazolhydrochlorat, $C_{11}H_{13}N_3.HCl$, krystallisirt in dünnen, strahligen Blättern, wenn eine concentrirte Lösung des Triazols in rauchender Salzsäure im Vacuum eingedampft wird. Das Salz ist luftbeständig, wird aber von Wasser zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_3.HCl$.
Procente: HCl 16.31.
Gef. » » 16.21.

Isopropylphenyltriazolchloroplatinat, $(C_{11}H_{13}N_3HCl)_2PtCl_4$, wird aus einer concentrirten Lösung in dünnen, schiefen, gelbrothen Tafeln abgeschieden. Im Exsiccator verliert das Salz alles Krystallwasser, während die Farbe sich aufhellt.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{14}N_3Cl)_2PtCl_4$.
Procente: Pt 24.82. Cl 27.19
Gef. » » 24.87, » 27.44.

Isopropylphenyltriazolhydrojodat, $C_{11}H_{13}N_3HJ$, bildet schöne, farblose Blätter oder Prismen, die in kalter Jodwasserstoffsäure, auch ziemlich verdünnter, schwer löslich sind und daraus umkrystallisirt werden können. Luftbeständig, wird von Wasser ein wenig unter Zersetzung gelöst.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_3.HJ$.
Procente: HJ 40.59.
Gef. » » 40.50.

n-Propylphenylchlortriazol, $C_{11}H_{12}N_3Cl$, stellt nach Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf ein farbloses Oel dar, das in keiner Weise zum Erstarren gebracht werden konnte. Wird von rauchender, kochender Salzsäure gelöst; kein Hydrochlorat oder Chlorplatinat konnte aber isolirt werden. In verdünnten Säuren unlöslich.

n-Propylphenyltriazol, $C_{11}H_{13}N_3$, habe ich bisher nach der Methode Andreocci's aus dem *n*-Propylphenyloxytriazol dargestellt. Farbloses, nicht erstarrendes Oel von schwachem Geruch, mit Wasserdampf ziemlich flüchtig, in heissem Wasser nicht unbedeutend, in rauchender Salzsäure leicht löslich.

n-Propylphenyltriazolchloroplatinat, $(C_{11}H_{13}N_3HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbrothe, schiefe Prismen, die in Salzsäure leicht löslich sind. Das Salz enthält 4 Mol. Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{14}N_3Cl)_2PtCl_4 + 4H_2O$.
Procente: $4H_2O$ 8.42, Pt 22.73.
Gef. » » 8.32, » 23.16.

Das *n*-Propylphenyltriazolpikrat krystallisirt in feinen, gelbweissen, strahlig verbundenen, bei 128—130° schmelzenden Nadeln.

n-Butylphenylchlortriazol, $C_{12}H_{14}N_3Cl$, stellt ein farbloses, nicht krystallisirendes Oel dar. Giebt mit Säuren keine Salze.

n-Butylphenyltriazol, $C_{12}H_{15}N_3$, wurde durch Reduction des entsprechenden Oxytriazols erhalten. Farbloses Oel, in rauchender Salzsäure löslich.

n-Butylphenyltriazolchloroplatinat, $(C_{12}H_{15}N_3HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in gelbrothen, büschelig verbundenen Prismen, die nach dem Trocknen im Exsiccator wasserfrei sind.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{16}N_3Cl)_2PtCl_4$.
Procente: Pt 23.97.
Gef. » » 23.75.

Die Untersuchung wird fortgesetzt; besonders werde ich die oben besprochenen öligen Verbindungen analysiren und deren Kochpunkte zu bestimmen suchen. Ausserdem werde ich die öligen Chlortriazole

reduciren und die Chlorirungsversuche auf die übrigen, von Widman dargestellten Oxytriazole ausdehnen.

Schliesslich kann ich nicht umhin, dem Hrn. Professor Widman für seinen werthvollen Rath und Beistand, deren ich mich stets zu erfreuen gehabt, hier meinen tiefsten Dank auszusprechen.

Upsala, Universitätslaboratorium, November 1896.

---

505. Hugo Weil: Die Constitution der Farbbasen der Triphenylmethanreihe.

(Eingeg. am 31. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Erwiderung des Hrn. v. Georgievics[1]) auf meine vor einiger Zeit publicirten[2]) Versuche giebt mir Veranlassung, meinen Standpunkt nochmals kurz zu präcisiren.

1. Der rothe Niederschlag, den man beim Versetzen von concentrirter Fuchsinlösung mit der berechneten Menge Natronlauge in der Kälte erhält, ist keine gefärbte Base[3]), sondern ein Gemenge von Rosanilin mit Fuchsin, gleichgültig ob man sich genau an die Angaben des Hrn. v. Georgievics hält oder dieselben mehr oder minder variirt.

Der Niederschlag enthält um so mehr Fuchsin, je concentrirter die angewandte kalte Fuchsinlösung und je geringer der Ueberschuss an Natronlauge war.

2. Die Anwesenheit von Fuchsin wird leicht daran erkannt, dass der aschefrei gewaschene Niederschlag anfängt sich in Wasser mit Fuchsinfarbe zu lösen und Chlor in direct (nach meinen Angaben[2])) nachweisbarer Form, also als Chlorhydrat enthält. Der Niederschlag lässt reinen Aether ungefärbt. Der Mangel eines Aschengehaltes schliesst die von Hrn. v. Georgievics discutirte Anwesenheit von Chlornatrium wohl genügend beweiskräftig aus, und es muss deshalb dem Chlorgehalt allerdings eine »besondere Bedeutung« beigelegt werden, da er wohl das sicherste Kriterium für die Anwesenheit von Fuchsin im Gegensatz zu einer gefärbten Base ist.

---

[1]) Diese Berichte 29, 2015. [2]) Diese Berichte 29, 1541.

[3]) Anders verhält es sich wohl mit der von Homolka entdeckten und zuerst von Nietzki (Chemie d. org. Farbst. 1894) publicirten ätherlöslichen Fällung aus Neufuchsin (Triamidotri-*o*-tolylcarbinol). Die beim Neufuchsin gewonnenen Beobachtungen dürfen jedoch keineswegs generalisirt werden, da hier die Amidogruppen von den orthoständigen Methylgruppen beeinflusst werden. Versagt ja doch auch hier die für die übrigen Fuchsine so charakteristische Phenylirung der Amidogruppen.

Obgleich sich, im Gegensatz zu der Ansicht des Hrn. v. Georgievics die »rothe Rosanilinbase« mit Leichtigkeit salzfrei waschen lässt, findet es derselbe behufs Prüfung auf Chlor angebracht (vergl. loc. cit. S. 2016 Anmerkung), so lange mit heissem Wasser zu waschen etc., bis nur noch die wasserunlösliche »Imidoxydbase« zurückbleibt[1]), eine Substanz, die nach seinen eigenen Angaben[1]) von der rothen Base »bestimmt« verschieden ist. Wenn die Prüfung dieses Rückstandes für die ursprüngliche Zusammensetzung des Niederschlags wirklich etwas beweisen soll, dann lassen sich auf analogem Wege noch viel sonderbarere Dinge beweisen.

3. Die hervorragende Schwerlöslichkeit des Fuchsins in Salzlösungen sowohl, als auch seine verhältnissmässig grosse Beständigkeit gegen Alkalien[2]) lassen es begreiflich erscheinen, dass ein Theil desselben durch das entstehende Kochsalz und vielleicht durch die Natronlauge selbst einfach unzersetzt ausgesalzen wird. Es ist mir daher *nicht verständlich*, aus welchem Grunde die Annahme »unlöslicher basischer« Rosanilinsalze nothwendig werden sollte.

Für die von Hrn. v. Georgievics bezweifelte (loc. cit. S. 2016 Zeile 4 v. o. u. f.) Alkalibeständigkeit des Fuchsins möge noch ein neuer Versuch deutlicher als die bisherigen sprechen.

Durch Einleiten von Kohlensäure in eine auf 50—60° erwärmte wässrige Suspension von Rosanilin in Wasser erhält man eine Lösung des Carbonats der Base, die, wie man bei einiger Verdünnung deutlich bemerken kann, auf Pflanzenfarben nicht reagirt. Beim Versetzen dieser Lösung mit Kochsalz scheidet sich salzsaures Rosanilin aus, und die entfärbte Flüssigkeit enthält nun kohlensaures Natron, reagirt infolge dessen jetzt stark alkalisch.

4. Ich halte meine thatsächlichen Angaben in jedem Punkte aufrecht, muss mir jedoch aus äusseren Gründen versagen, meine Versuche fortzusetzen und die Discussion weiter zu führen.

Basel, im October 1896.

---

[1]) Monatsh. 17, 10. [2]) Diese Berichte 29, 1542.

506. Br. Pawlewski: Ueber die Einwirkung von Phtalyl- und Succinyl-Chlorid auf R.NH$_2$-Verbindungen.

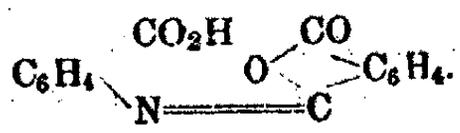
(*Eingegangen am 19. November.*)

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt[1]), dass man mit Phtalylchlorid die beiden Wasserstoffatome aus der Amidogruppe der Nitraniline herausnehmen kann. Wünschenswerth war es, zu ermitteln, wie sich andere Amidoverbindungen in dieser Beziehung verhalten würden. Einen Theil der erhaltenen Resultate theile ich in Folgendem mit.

1. Beim Erwärmen eines molekularen Gemenges von *o*-Amidobenzoësäure und Phtalylchlorid in einem Kölbchen auf dem Drahtnetze löst sich die Masse anfangs auf, später aber entsteht ein fester Körper, die Salzsäureentwickelung lässt nach. Die erhaltene schwarze, theerige Masse wurde mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol von 95° Tr. krystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle schmelzen bei 215—220°; nach zweimaligem Umkrystallisiren derselben aus Eisessig schmelzen sie bei 241—242° unter Zersetzung. Der Körper stellt ein fast weisses Pulver dar.

Analyse: Ber. Procente: H 3.37, C 67.41, N 5.24.
Gef. » » 3.31, » 67.39, » 6.42.

Der Körper ist also Phtalanil-*o*-carbonsäure,

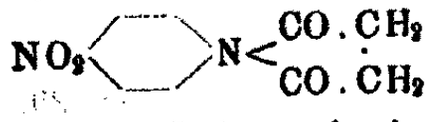


Die Ausbeute an der Säure ist ziemlich gut.

2. Beim Erwärmen von *p*-Nitranilin mit Succinylchlorid entsteht ein fester Körper, welcher nach dem Reinigen mit Ligroïn, Alkohol und nach der Krystallisation aus Eisessig ein schwach gelbliches Pulver darstellt, das bei 175° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: H 3.64, C 54.54, N 12.72.
Gef. » » 3.70, » 54.14, » 13.20.

Der erhaltene Körper ist also Succinyl-*p*-Nitranil,



Lemberg. Chem.-techn. Laborat. der k. k. Techn. Hochschule.

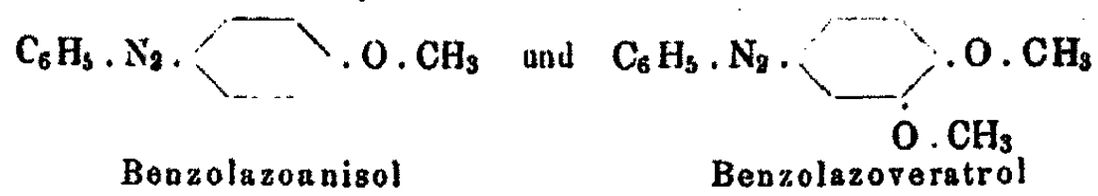
[1]) Diese Berichte 28, 1118.

507. P. Jacobson, M. Jaenicke und Friedr. Meyer: Untersuchungen über Reductionsproducte von Azoverbindungen. VII.

(Eingegangen am 21. November.)

Für die Untersuchungen [1]) »über das Verhalten von Azophenoläthern bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure«, welche sich an die Auffindung der Semidin-Umlagerung [2]) anschlossen, hatten als Material bisher fast ausschliesslich Aethyläther der Azophenole gedient. Da im Verlauf dieser Studien die Berücksichtigung der quantitativen Reactionsverhältnisse in den Vordergrund getreten war, so erschien es nicht überflüssig, auch über die Methyläther einige Erfahrungen zu sammeln. Dass diese den Aethyläthern in qualitativer Hinsicht folgen würden, war allerdings von vornherein höchst wahrscheinlich; allein in den quantitativen Verhältnissen konnte man vielleicht doch Unterschiede finden, die sich von Interesse erweisen würden.

Im Folgenden beschreiben wir Versuche, welche an den beiden methoxylirten Azokörpern:

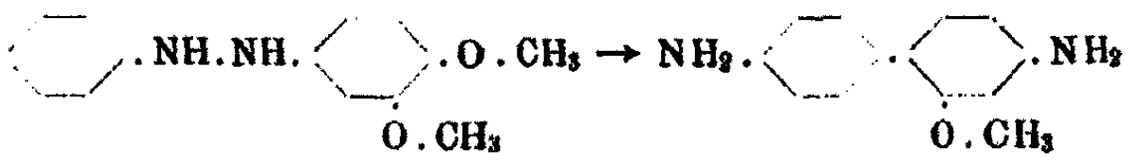


Benzolazoanisol Benzolazoveratrol

aus diesem Grunde im Heidelberger Universitäts-Laboratorium angestellt wurden.

Es sei vorausgeschickt, dass bei dem erstgenannten Körper die quantitative Bestimmung der Reactionsproducte — Ortho-, Para-Semidin und Spaltungsbasen — ein sehr ähnliches Bild ergab, wie die frühere Untersuchung des entsprechenden Aethoxylkörpers (Benzolazophenetol).

Bei dem zweitgenannten Körper gelang die völlig quantitative Aufarbeitung des Reductionsgemisches nicht. Auffallender Weise wurde hier indess — ausser der bei allen Para-Azophenoläthern eintretenden Semidin-Umlagerung und Spaltung — eine Nebenreaction beobachtet, für deren Eintritt bei den zahlreichen früher untersuchten Beispielen niemals Anhaltspunkte sich ergeben hatten; es bildete sich nämlich unter Abspaltung der paraständigen Methoxylgruppe eine Benzidinbase:



[1]) Ann. d. Chem. 287, 97.

[2]) Diese Berichte 25, 992; 26, 681, 688, 699.

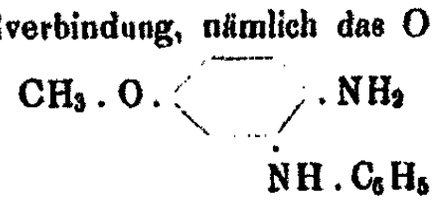
Doch erleidet nur ein sehr geringer Theil des Benzolazoveratrols diese nach den früheren Erfahrungen recht unerwartete Umwandlung; dass sie gerade in diesem Falle erfolgt, dürfte wohl mit der Nachbarstellung zweier Alkoxyl-Gruppen in Zusammenhang stehen.

I. Reduction des Benzolazoanisols [1]).

Das Benzolazoanisol [2]) wurde nach dem Verfahren reducirt, welches bei den analogen Untersuchungen als »normale Reductionsbedingungen« bezeichnet wurde [3]). Nach vollendeter Reduction bringt man das Reductionsgemisch durch Abdampfen des Alkohols auf das ursprüngliche Volum der salzsauren Zinnchlorür-Lösung, lässt erkalten und setzt nach und nach kleine Portionen Wasser hinzu, so lange dadurch noch eine deutliche Trübung entsteht. Nach eintägigem Stehen findet man dann ein Zinndoppelsalz (A) — theils ölig, theils krystallisirt in langen weissen Nadeln — abgeschieden, von welchem man nunmehr die Mutterlauge (B) trennt.

A) Die Base des Zinndoppelsalzes.

Das Zinndoppelsalz enthält die der »Bohn'schen Base« entsprechende Methoxylverbindung, nämlich das Orthosemidin:



2-Amido-5-Methoxy-Diphenylamin.

Man gewinnt zunächst durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen der entzinnten Lösung und Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure sein in Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat, daraus durch Zersetzen mit Soda und Krystallisation aus Ligroïn die freie Base in Form von weissen Rosetten, welche bei 73° schmelzen, sich beim Liegen an der Luft leicht violet färben und sich in heissem Ligroïn und Alkohol leicht lösen. Ihre salzsaure Lösung giebt beim Eintropfen von Natriumnitritlösung [4]) eine rothe bis rothviolette Färbung unter Trübung und Abscheidung eines harzigen, später krystallinisch werdenden Niederschlags; beim Zusatz von Eisenchlorid [5]) erfolgt dunkelviolette bis dunkelblaue Färbung, dann Fällung von haarförmigen Nadeln, die im auffallenden Lichte einen kupferigen Glanz zeigen.

Analyse: Ber. Proc.: N 13.12.
Gef. » » 12.87.

[1]) Ausführlichere Angaben vgl. in der Dissertation von M. Jaenicke: »Ueber Reduction des Benzolazoanisols und der Benzolazoanisolcarbonsäure« (Heidelberg 1896).

[2]) Vgl. Scichilone, Gazz. Chim. 12, 110.

[3]) Ann. d. Chem. 287, 105, 110.

[4]) Ann. d. Chem. 287, 129.

[5]) Ann. d. Chem. 287, 135.

Das Schwefelkohlenstoffderivat[1]) $CH_3.O.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\ N-C_6H_5\end{matrix}\right\rangle C.SH$ dieses Orthosemidins scheidet sich schon während des Kochens von 1 g Base mit 4 g Alkohol und 4 g Schwefelkohlenstoff ab. Man verdampfte nach 6stündigem Kochen den Alkohol und Schwefelkohlenstoff, krystallisirte den Rückstand aus Benzol und erhielt so weisse Nadeln, die bei 208° schmelzen und sich leicht in heissem Benzol und in kalten verdünnten Alkalien lösen.

Analyse: Ber. Procente: N 10.93, S 12.51.
Gef. » » 10.82, » 12.62.

Das Salicylaldehyddderivat $CH_3.O.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}NH\\ N-C_6H_5\end{matrix}\right\rangle CH.C_6H_4.OH$ scheidet sich in fast theoretischer Ausbeute ab, wenn man 0.5 g Base mit 0.3 g Salicylaldehyd in 10 g Alkohol etwa 4 Stunden unter Rückfluss und Durchleiten von Kohlensäure kocht. Es krystallisirt aus Alkohol in langen gelben, glänzenden Nadeln, schmilzt bei 132°, ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn und wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gespalten.

Analyse: Ber. Procente: C 75.43, H 5.67, N 8.83.
Gef. » » 75.34, » 5.83, » 8.92.

Kocht man diese Verbindung in alkoholischer Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem und in Alkohol suspendirtem Quecksilberoxyd, so wird sie oxydirt, wie sich daran zu erkennen giebt, dass das Quecksilberoxyd sich dunkel färbt. Die alkoholische Lösung enthält dann eine Substanz von ausgeprägt basischem Charakter, das entsprechende Salicylsäure-Derivat $CH_3.O.C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\ N-C_6H_5\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_4.OH$, welches man in weissen — gewöhnlich aber etwas röthlich gefärbten — Tafeln vom Schmelzpunkt 123° erhält. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, schwer in Aether und löst sich in verdünnten Mineralsäuren.

Analyse: Ber. Proc.: N 8.89.
Gef. » » 8.97.

Die Stilbazoniumbase $CH_3.O.C_6H_3<\begin{matrix}N:C.C_6H_5\\ N:C.C_6H_5\end{matrix}$ — aus

$$\begin{matrix}\wedge\\ C_6H_5\ OH\end{matrix}$$

dem Orthosemidin in üblicher Weise[2]) durch Condensation mit Benzil erhalten — krystallisirt aus Alkohol in prächtigen, canariengelben, derben Stäbchen, schmilzt bei 163—165°, löst sich leicht in Alkohol

[1]) Vgl. Ann. d. Chem. 287, 133. [2]) Vgl. Ann. d. Chem. 287, 134.

und Aether, schwerer in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn. Sie löst sich in concentrirter Salzsäure orangeroth, in concentrirter Schwefelsäure kirschroth; diese Lösungen werden beim Verdünnen mit Wasser hellgelb. Ihre alkoholische Lösung zeigt starke Fluorescenz, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet.

Analyse: Ber. Proc.: N 7.09.
Gef. » » 6.85.

Durch die im Vorstehenden aufgeführten Reactionen und Derivate ist die Base zur Genüge als Orthosemidin charakterisirt. Um die ihr oben ertheilte Formel sicher zu stellen und die noch mögliche Formel eines 2-Amido-4'-methoxydiphenylamins $CH_3.\overset{4'}{O}.C_6H_4.\overset{1}{N}H.C_6H_4.\overset{2}{N}H_2$ auszuschliessen, bedurfte es endlich des Nachweises, dass sie beim Erhitzen mit Salzsäure Anilin abspaltet [1]). In der That wurde bei diesem Versuch, der unter Anwendung von 2 g Base, 5 ccm concentrirter Salzsäure und 5 ccm Wasser bei 150—160° angestellt wurde, reichlich Anilin erhalten; dasselbe wurde durch seinen Siedepunkt und Ueberführung in Acetanilid identificirt, in letzterer Form analysirt.

Analyse: Ber. Procente: N 10.40.
Gef. » » 10.67.

B) Die Basen der Mutterlauge.

Wenn man aus der Mutterlauge die Basen in Freiheit setzt und darauf der Vacuum-Destillation unterwirft, so gehen zunächst bei 90—165° (unter 25 mm Druck) die Spaltungsbasen — Anilin und Anisidin — über. Darauf folgen bei 260—285° (unter 12 mm Druck) die Umlagerungsbasen; letztere Fraction erwies sich bei der Nitritreaction als ein Gemisch von Ortho- und Para-Semidin und wurde daher der Ameisensäure-Trennung unterworfen [2]).

Man erhält hierbei das Orthosemidin als basische Methenylverbindung $CH_3.O.C_6H_3\langle{}^{N}_{N}\rangle CH.C_6H_5$ zunächst in Form eines Oeles, das durch Verwandlung in das Pikrat gereinigt werden kann. Das Oel wurde nämlich in Alkohol gelöst und mit einer kleinen Quantität gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt. Es schied sich zunächst ein unreines Harz aus, welches abfiltrirt wurde. Als aber zum Filtrat Pikrinsäurelösung im Ueberschuss zugesetzt wurde, schied sich nunmehr das Pikrat als grüner Krystallbrei ab. Dieser wurde nach einigem Stehen abgesogen, mit Wasser angerieben und mit stark verdünntem Ammoniak zersetzt. Die nun zurückbleibende Methenylbase wurde in Aether aufgenommen und nach dem Wiederverjagen des Aethers aus Ligroïn umkrystallisirt. Jetzt krystallisirten derbe, weisse

[1]) Vgl. Ann. d. Chem. 287, 139. [2]) Vgl. Ann. d. Chem. 287, 144.

bis schwach rosa gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 77°. Sie besitzen basische Eigenschaften und sind löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Analyse: Ber. Procente: N 12.53.
Gef. » » 12.38.

Der nicht basische Antheil der Formylirungsproducte ist quantitativ viel unbedeutender; er stellt eine krystallinische, in Aether schwer lösliche Substanz dar, in welcher man nun das Formyl-Derivat eines Para-Semidins vermuthen durfte. In der That liess sich dieselbe durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder auch schon durch längere Berührung mit Salzsäure in der Kälte leicht verseifen und lieferte hierbei eine Base, die aus Ligroïn in feinen, glänzenden, wasserhellen Nadeln krystallisirt, bei 102° schmilzt, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich ist, und deren Para-Semidin-Natur sich aus den folgenden Reactionen ergab:

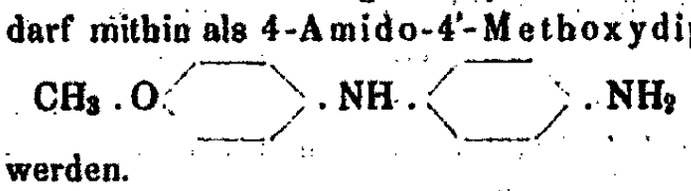
1. Die verdünnte, salzsaure Lösung giebt mit Eisenchlorid [1]) eine intensive Blaufärbung, die auf Zusatz von viel concentrirter Salzsäure verschwindet und in eine hellgelbe übergeht.

2. Auf Zusatz eines Tropfens von Natriumnitritlösung [2]) zur verdünnten, salzsauren Lösung tritt intensive Violett- bis Blaufärbung ein, die auf Zusatz von mehr Nitrit durch Roth in Goldgelb übergeht, während die Lösung vollständig klar bleibt.

3. Die ätherische Lösung der Base, durch Schütteln mit Bleisuperoxyd [3]) in der Kälte oxydirt und vom Bleisuperoxyd abfiltrirt, ist tiefroth gefärbt und giebt durch Verdunsten einen Rückstand, der sich in Eisessig mit tiefblauer, auf Zusatz von Zinkstaub wieder verschwindender Farbe löst. Vom Zinkstaub abfiltrirt, färbte sich die Eisessig-Lösung nach einigem Stehen an der Luft wieder blau.

4. In schwefelsaurer Lösung mit Kaliumbichromat erwärmt, entwickelt die Base intensiven Chinongeruch [4]).

Die Base darf mithin als 4-Amido-4'-Methoxydiphenylamin,



angesprochen werden.

Analyse: Ber. Procente: N 13.12.
Gef. » » 12.99.

C) Quantitative Verhältnisse.

Die quantitative Bestimmung der Reactionsproducte wurde nach demselben Verfahren durchgeführt, wie früher für die Reductionsproducte des Benzolazophenetols [5]). Aus 14 g Benzolanisol wurden zunächst erhalten:

[1]) Ann. d. Chem. 287, 135. [2]) Ebend. 130. [3]) Ebend. 137—138.
[4]) Ebend. 137. [5]) Ebend. 145.

a) aus dem Zinndoppelsalz (A) 0.974 g salzsaures Orthosemidin, entsprechend freiem Orthosemidin . . . . . 0.832 g
b) aus den Mutterlaugen:
Spaltungsbasen . . . . . 4.280 »
Umlagerungsbasen . . . . . 8.188 »

2 g der Umlagerungsbasen ergaben dann bei der Ameisensäuretrennung 1.6606 g Methenylverbindung und 0.5122 g Diformyl-Parasemidin, entsprechend:

Ortho-Semidin . . .	1.587
Para- » . . .	0.406
	1.993

Die hieraus sich berechnenden Procentzahlen mögen mit den entsprechenden Zahlen zusammengestellt werden, welche Schkolnik[1]) früher für das Benzolazophenetol fand:

	Benzolazoanisol	Benzolazophenetol
Ortho-Semidin	52 pCt.	42 pCt.
Para- »	12 »	14 »
Spaltungsbasen . . .	31 »	36 »
	95 pCt.	92 pCt.

Man ersieht hieraus, dass die Aenderung im quantitativen Verhältniss der Reactionsproducte, welche durch die Belastung des Azobenzol-Moleküls mit einer Methoxylgruppe an Stelle einer Aethoxylgruppe bedingt wird, nur unerheblich ist.

II. Reduction des Benzolazoveratrols[2]).

Behufs Gewinnung des Benzolazoveratrols combinirten wir zunächst Diazobenzol mit Guajacol und methylirten das so erhaltene Benzolazoguajacol.

Die Gewinnung des Benzolazoguajacols, $C_6H_5 . N_2 . C_6H_3 (OH)(O.CH_3)$ (Oxy-4-methoxy-3-azobenzol) in reinem krystallisirten Zustand ist nicht ganz leicht und sei daher etwas eingehender beschrieben. Wichtig ist, dass man von dem krystallisirten Guajacol ausgeht und während der in wässrig-alkalischer Lösung unter Einhaltung der üblichen Aequivalent-Verhältnisse und Verdünnung ausgeführten Combination die Temperatur nicht über 0° steigen lässt, sowie gut rührt. Aber auch dann erhält man, wenn man nach der Combination 12 Stunden stehen lässt, die nicht unerhebliche Trübung durch Filtration beseitigt und in die klare dunkelrothe Lösung nun Kohlensäure leitet, anfangs ein dunkel gefärbtes zähes Harz, während erst später ein kleinerer Theil des Benzolazoguajacols als hell-

[1]) Ann. d. Chem. 287, 145.

[2]) Ausführlichere Angaben vergl. in der Dissertation von Friedrich Meyer: »Untersuchungen über Aether der Dioxyazobenzole« (Heidelberg 1895).

roth gefärbter Niederschlag ausfällt. Zur Reinigung jenes Harzes löst man dasselbe in wenig heissem Alkohol und versetzt die erkaltete Lösung zuerst bis zur beginnenden dunkelgrauen Trübung mit Wasser; es scheidet sich hierbei eine dunkle harzige Masse ab, welche nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt; man wiederholt den Zusatz von Wasser so oft, bis er den Eintritt einer hellgelben Trübung hervorruft, fügt dann wieder so viel Alkohol hinzu, dass die zuletzt entstandene hellgelbe Trübung verschwindet, giesst jetzt von der ausgeschiedenen dunklen Krystallmasse (Guajacoldisazobenzol, vergl. unten) ab und fällt endlich die so gereinigte wässrig-alkoholische Lösung durch successiven Zusatz von mässigen Portionen Wasser völlig aus. Nunmehr resultirt der gewünschte Azokörper nach vorübergehender milchiger Abscheidung in kleinen, hellrothen, nadelförmigen Krystallen. Zur völligen Reinigung ist endlich noch die Ueberführung in sein Natriumsalz zweckmässig; man erhält dasselbe leicht, wenn man ihn in wenig verdünnter kalter Natronlauge löst und zu der filtrirten alkalischen Lösung concentrirte Natronlauge hinzufügt, in glänzenden rothen Blättchen, die auf einem Pukall'schen Filter abgesogen und dann auf Thon getrocknet werden; dieses Natriumsalz wurde in einer Ausbeute von 88.5 pCt. der Theorie (auf das angewandte Guajacol berechnet) gewonnen. Zur Herstellung von Analysen-Substanz wurde das Natriumsalz wieder in wässriger Lösung durch Kohlensäure zersetzt, und das so in Freiheit gesetzte Benzolazoguajacol nochmals der fractionirten Fällung aus alkoholischer Lösung durch Wasser, endlich mehrfacher Krystallisation aus Ligroïn unterworfen. Das reine Benzolazoguajacol bildet glänzende, derbe, rothe Prismen und schmilzt bei 70.5—71.5°; es löst sich äusserst leicht in Benzol und Aether, leicht in Alkohol und heissem Ligroïn, schwer in kaltem Ligroïn.

Analyse: Ber. Procente: N 12.31.
Gef. » » 12.43.

Das bei der Combination als Nebenproduct entstehende, aus der alkoholischen Lösung des Rohproductes durch Wasser zuerst ausfallende Guajacoldisazobenzol, $C_6H_2(OH)(O.CH_3)(N_2.C_6H_5)_2$ (vergl. oben) wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus alkoholischer Lösung gereinigt. Es wurde hierbei in dunkelgrauen, violet schimmernden, filzigen Nadeln vom Schmp. 150—150.5° erhalten, die sehr leicht in Benzol, leicht in Aether und heissem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und sehr schwer in Ligroïn löslich sind. In verdünnten ebenso wie in concentrirten wässrigen Alkalien löst es sich auch in der Hitze nur sehr schwer.

Analyse: Ber. Procente: C 68.64, H 4.83, N 16.91.
Gef. » » 68.74, » 5.19, » 17.01.

Das Benzolazoveratrol, $C_6H_5.N_2.C_6H_3(O.CH_3)_2$ (3.4-Dimethoxyazobenzol) wird aus dem oben beschriebenen Natriumsalz des

Benzolazoguajacols leicht erhalten, indem man 1 Theil desselben mit 1.4 Th. Methyljodid in alkoholischer Lösung circa 6 Stunden unter Rückfluss kocht und alsdann nach dem Abdestilliren des nicht in Reaction getretenen Methyljodids die Flüssigkeit in Wasser einträgt. Es krystallisirt aus Petroläther in kleinen, hellrothen, rosettenförmig angeordneten Nadeln, schmilzt bei 44.5 — 45° und ist zerfliesslich in Benzol und Aether, leicht löslich in Alkohol, Ligroïn und heissem Petroläther.

Analyse: Ber. Procente: N 11.61.
Gef. » » 11.58.

Die Reduction des Benzolazoveratrols wurde wieder unter den »normalen Reductionsbedingungen« ausgeführt [1]). Verjagt man nach beendigter Reduction den Alkohol und überlässt das Reductionsgemisch einige Zeit der Ruhe, so scheidet sich zunächst in geringer Menge ein krystallinisches Zinndoppelsalz (*A*) ab; aus der davon filtrirten Lösung kann man durch vorsichtigen Zusatz von Wasser ein harziges Zinndoppelsalz (*B*) fällen. Bewirkt weiterer Zusatz von Wasser keine Fällung mehr, so giesst man von *B* ab, macht die salzsaure Lauge stark alkalisch, äthert aus, trocknet die ätherische Lösung mit Pottasche, verjagt den Aether wieder und erhält nun einen öligen Rückstand (*C*).

Im Folgenden sei nun die Verarbeitung der drei Fractionen *A*, *B* und *C* geschildert.

A) Das krystallinische Zinndoppelsalz.

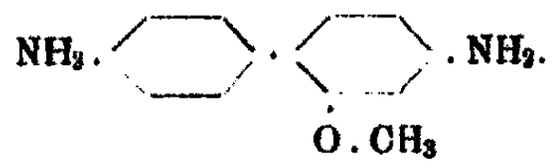
Aus der wässrigen Lösung dieses Zinndoppelsalzes wurde die Base zunächst durch überschüssiges Aetznatron in Freiheit gesetzt, dann in Aether aufgenommen. Beim Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb sie harzig, lieferte aber durch Digeriren mit Salzsäure ein krystallinisches Chlorhydrat, das durch Lösen in Wasser und Fällen mit concentrirter Salzsäure gereinigt wurde. Löst man nunmehr das Chlorhydrat in Wasser, fügt etwas Alkohol hinzu und setzt die Base durch successiven Zusatz kleiner Mengen Sodalösung in Freiheit, so scheidet sie sich zwar anfangs wieder etwas harzig ab; giesst man aber von dieser ersten Fällung ab, so erhält man sie durch weiteren Sodazusatz in schwach rosa gefärbten, mikroskopisch kleinen, sehr schön ausgebildeten Rhomboëdern. Sie schmilzt bei 104°, ist leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol, schwer in Aether und Ligroïn.

Die Analyse ergab, dass die Base durch Abspaltung einer Methoxylgruppe (vergl. S. 2680) entstanden war.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}N_2O$.
Procente: C 72.85, H 6.55, N 13.12.
Gef. » » 72.52, » 6.80, » 13.43.

[1]) Ann. d. Chem. 287, 105, 110.

Die hiernach sich bietende Deutung der Base als Methoxylbenzidin,



4.4'-Diamido-2-Methoxy-Diphenyl

wurde durch ihre, dem Benzidin ähnlichen Reactionen bestätigt:

1. Sie giebt in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung.

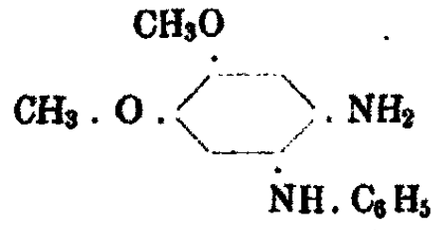
2. Sie lässt sich in salzsaurer Lösung durch Nitrit diazotiren, ohne hierbei irgend welche auffallende Farben-Erscheinung oder Trübung zu zeigen.

3. Schwefelsäure scheidet aus der salzsauren Lösung ein sehr schwer lösliches Sulfat in farblosen, mikroskopisch kleinen, kreuzweis gelagerten Blättchen aus.

Zur Darstellung von Derivaten reichte die geringe, zur Verfügung stehende Menge nicht aus.

B) Das harzige Zinndoppelsalz.

Durch Entzinnen desselben mit Schwefelwasserstoff und Einengen der entzinnten Lösung im Kohlensäurestrom erhält man das Chlorhydrat des Orthosemidins,



2-Amido-4.5-Dimethoxy-Diphenylamin,

in schönen Nadeln, daraus durch Zersetzung mit Soda die freie Base, welche nach der Krystallisation aus Benzol kleine, schwach violet gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 151° darstellt. Sie ist leicht in Benzol und Alkohol, schwer in Aether, sehr schwer in Ligroïn löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 68.82, H 6.57, N 11.51.
Gef. » » 68.57, » 6.78, » 11.45.

Ihre Ortho-Semidin-Natur ergiebt sich aus den folgenden Feststellungen:

1. In salzsaurer Lösung giebt sie mit Eisenchlorid[1]) eine kirschrothe Färbung, die bei Zusatz von concentrirter Salzsäure noch intensiver wird.

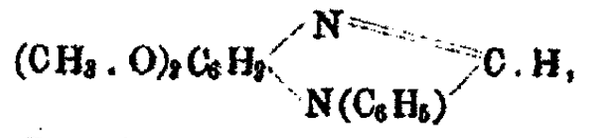
2. In salzsaurer Lösung mit Nitrit[2]) behandelt, giebt sie zunächst eine intensive Rothfärbung und nach kurzer Zeit eine starke Trübung, welche bei längerem Stehen in eine krystallinische Abscheidung übergeht.

[1]) Vgl. Ann. d. Chem. 287, 135. [2]) Ann. d. Chem. 287, 129.

3. Durch Condensation mit Benzil[1]) liefert sie ein Product vom Verhalten der Stilbazoniumbasen.

4. Durch Einwirkung von Ameisensäure[2]) geht sie in eine basische Methenylverbindung über.

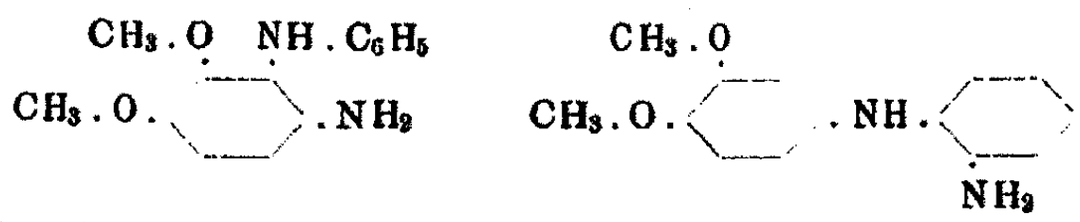
Das eben erwähnte Methenylderivat,



krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in kleinen Nadeln, schmilzt bei 106—107°, ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol, schwer in Ligroïn und Aether. Es löst sich leicht in verdünnter Salzsäure; in dieser Lösung bringt Quecksilberchlorid eine Fällung von kleinen farblosen, prächtig glänzenden Nadeln hervor, während sie durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure zu einem Brei von langen Nadeln des Nitrats gesteht.

Analyse: Ber. Procente: C 70.82, H 5.52, N 11.05.
Gef. » » 71.17, » 5.44, » 11.31.

Für ein Ortho-Semidin aus Benzolazoveratrol können ausser der S. 2688 ihm ertheilten Formel noch zwei weitere Formeln construirt werden:



Von diesen ist die erste wegen der Anhäufung von Orthosubstituenten sehr unwahrscheinlich; die zweite konnte völlig ausgeschlossen werden durch den Nachweis, dass das Orthosemidin bei der Spaltung mit Salzsäure im Rohr sehr reichlich Anilin liefert[3]).

C. Die Basen der Mutterlauge.

Das Basengemisch wurde der Vacuum-Destillation bei 15 mm Druck unterworfen und dadurch in einen niedrig siedenden Theil — Spaltungsbasen — und einen hoch siedenden (250—280°) Theil — Umlagerungsbasen — getrennt. Der hochsiedende Theil zeigte mit Nitrit gemischte Ortho- und Para-Semidin-Reaction. Es gelang leicht, daraus das den Haupttheil bildende, soeben sub B beschriebene Ortho-Semidin zu isoliren, während auf die Reindarstellung des zweifellos darin vorhandenen Para-Semidins weiter keine Mühe verwendet wurde.

Die Fraction der Spaltungsbasen wurde durch nochmalige Vacuum-Destillation in Anilin und Amidoveratrol $(CH_3.O)_2C_6H_3.NH_2$

---

[1]) Vgl. Ann. d. Chem. 287, 134. [2]) Ann. d. Chem. 287, 132.
[3]) Vgl. Ann. d. Chem. 287, 138—140.

(Veratrylamin, *m-p*-Dimethoxyanilin) zerlegt. Diese äusserst krystallisationsfähige Base ist neuerdings auf anderem Wege von Moureu[1]) erhalten worden. Wir können die Angaben des französischen Forschers über ihre Eigenschaften bestätigen und können hinzufügen, dass Eisenchlorid in der salzsauren Lösung des Amidoveratrols eine rothviolette, nach und nach blauer werdende Färbung, Kaliumbichromat in der schwefelsauren Lösung vorübergehend eine Blaufärbung hervorruft, welche sehr bald in Rothbraun übergeht.

Analyse: Ber. Procente: C 62.72, H 7.20, N 9.18.
Gef. » » 62.79, » 7.44, » 9.51.

Ihr Acetylderivat $(CH_3.O)_2C_6H_3.NH.CO.CH_3$ (*m-p*-Dimethoxyacetanilid) krystallisirt aus Benzol in silbergrauen, prächtig glänzenden Blättern und schmilzt bei 132.5—133°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.20.
Gef. » » 7.58.

D. Quantitative Verhältnisse.

Wie schon S. 2680 erwähnt, gelang die quantitative Aufarbeitung des Reductionsgemisches in diesem Falle nicht. Vielmehr wurde beim Ausschütteln der Reductionsproducte mit Aether — auch Benzol wurde ohne wesentlich besseren Erfolg herangezogen — stets nur eine Basenmenge gewonnen, welche hinter der erwarteten erheblich zurückblieb. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass die Reactionsproducte theilweise in kaltem Aether und Benzol verhältnissmässig schwer löslich sind.

Soviel konnte indess festgestellt werden, dass das Orthosemidin weitaus das Hauptproduct der Reaction bildet. Dieser Befund war in Anbetracht der Substituenten-Stellung im Ausgangskörper zu erwarten[2]).

Der Spaltungsbetrag konnte durch Abtreiben des Anilins mit Wasserdampf und Wägung des Chlorhydrats ermittelt werden[3]) und ergab sich zu 15 pCt.

---

[1]) Compt. rend. 122, 478. — Bull. Soc. Chim. [3] 15, 647.
[2]) Vgl. Ann. d. Chem. 287, 103 ff. [3]) Vgl. Ann. d. Chem. 287, 146.

508. F. Haber. Theorie der pyrogenen Reactionen aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

[I. Mittheilung über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.]

(Eingegangen am 10. November.)

Auf Anregung H. Bunte's habe ich mich im Jahre 1895 mit Untersuchungen technologischen Charakters über Vergasung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen befasst. Im Fortgang der Versuche sah ich mich veranlasst, eine Reihe von Fragen von allgemeinem wissenschaftlichen Interesse zu untersuchen. Dieser Theil der Materie ist in den folgenden Mittheilungen kurz dargestellt. Die ausführliche Behandlung, insbesondere alles experimentelle Material, findet sich an anderer Stelle[1]).

Berthelot[2]) hat vor vielen Jahren eine allgemeine Theorie der pyrogenen Reactionen aufgestellt, deren Hauptsätze die folgenden sind:

1. Die pyrogenen Reactionen sind sowohl Aufbau- als Abbau-Reactionen. Die Aufbaureactionen — und nur diese — führen zur Bildung von Kohle, indem unter fortschreitender Wasserstoffabspaltung immer complexere Kohlenwasserstoffe entstehen. Der Zerfall eines Hydrocarbürs in Kohlenstoff und Wasserstoff findet niemals statt.

2. Die Aufbau- und Abbau-Reactionen begrenzen sich gegenseitig, indem die entstehenden höheren Kohlenwasserstoffe wieder zerfallen, die niederen wieder sich zu höheren aufbauen. Das Ergebniss ist ein complicirtes Gleichgewicht zwischen einer grösseren Anzahl von Hydrocarbüren. Für die Zersetzung des Methans z. B. ist der Vorgang durch folgende Gleichungen dargestellt:

1. $2\,CH_4 = C_2H_4 + 2\,H_2$	2. $2\,CH_4 = C_2H_2 + 3\,H_2$
3. $C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$	4. $C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$
5. $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$	6. $2\,C_2H_6 = 2\,CH_4 + C_2H_2 + H_2$.

3. Die Aufbaureactionen bestehen sowohl in Vereinigungen von Kohlenwasserstoffen mit elementarem Wasserstoff als in Vereinigungen mehrerer Kohlenwasserstoffmoleküle zu einem grösseren; von den Abbaureactionen gilt mutatis mutandis das Gleiche.

[1]) Experimental-Untersuchungen über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen von F. Haber, Habilitationsschrift, München 1896 bei R. Oldenbourg. Abdrucke einzelner Theile sind erschienen im Journal für Gasbel. u. Wasserversorgung 1896, Journal de l'éclairage au gaz 1896, Journal of gas lighting 1896.

[2]) Berthelot, Ann. Chim. Phys. 1896 [IV] 9, 413 ff., 1867 [IV] 12, 1 ff., 1869 [IV] 16, 143 ff., 1877 [V] 10, 169; sowie Essai de Mécanique chimique, Paris 1879, an mehreren Stellen, namentlich Bd. II, 119 ff.

In dieser Theorie lässt sich bei näherer Betrachtung ein befriedigender Inhalt nicht finden.

Der erste Satz ist eine willkürliche Deutung des Umstandes, dass bei Vergasungen von Kohlenwasserstoffen mit fortschreitender Temperatur immer graphitartigere Nebenproducte entstehen, dass aber niemals ein wasserstofffreier Koke gewonnen wird.

Der zweite Satz ist überhaupt unklar. Gleichgewichte müssen ihrem Wortsinne nach einen bleibenden Zustand bei bleibenden äusseren Bedingungen darstellen. Die Kohlenwasserstoffgemenge, welche man bei hoher Temperatur aus Methan, Aethylen oder anderen Hydrocarbüren erhält, sind aber bei constanter hoher Temperatur und constantem Druck nicht unverändert beständig. Das Verhältniss der Gleichgewichte ferner zu der Temperatur ist schlechterdings dunkel, auch ist Berthelot's Beispiel, das Methangleichgewicht, unvereinbar mit der Benzolbildung aus Acetylen, die nach Berthelot's eigener Anschauung nicht durch den entgegenlaufenden Process begrenzt ist, und schliesslich umfassen diese Gleichgewichte, wenn man ihre Principien consequent anwendet, eine Unzahl Körper, da auf der einen Seite Koke und Theer, auf der anderen Wasserstoff und Methan die Endglieder bilden: Körper, von denen die Beobachtung so gut wie nichts finden lässt. Aber nicht nur das Gleichgewicht der Reactionen Berthelot's, der einfache Thatbestand ihres Zustandekommens im Sinne von Berthelot's drittem Satz, muss angesichts der Lücke, welche zwischen dem flüssigem hochmolekularen Theer und den einfachen Kohlenwasserstoffen des Gases sich öffnet, angefochten werden. Es ist vollkommen unnatürlich, hier ein System sich begrenzender Reactionen anzunehmen und es ist naheliegend, Reactionen zu präsumiren, welche in entgegengesetzten Richtungen ablaufend, zu diesen heterogenen Endkörpern führen.

Die Begründung der Berthelot'schen Theorie durch experimentelles Material ist mangelhaft. Nur Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe und aliphatische mit ein oder zwei Kohlenstoffatomen[1]) sind studirt und zwar im Wesentlichen nur in qualitativer Weise. Die Versuche sind vielfach mit ruhendem Gas ausgeführt, was zu verwerfen ist, da die Umsetzungsproducte des allmählich zerfallenen Ausgangsmaterials bei dieser Versuchsanordnung weiter erhitzt und weiter verändert werden, sodass verwickelte und unklare Reactionsverhältnisse entstehen.

Von den Versuchen mit Kohlenwasserstoffen im strömenden Zustande wird a priori statuirt, dass sie mit den Ergebnissen, die an ruhendem Gase zu gewinnen sind, übereinstimmende Resultate liefern,

---

[1]) Ein Versuch mit Pentan und Amylen ist gelegentlich erwähnt, aber nur sehr flüchtig behandelt und für die Theorie nicht nutzbar gemacht.

was einmal nicht richtig ist — Aethylen und Wesserstoff liefern z. B. bei andauernder Erhitzung procentuale Mengen von Aethan, die man bei strömenden Gasen nicht erreichen kann — andererseits, so weit es zutrifft, eine schlechte Basis für die Versuche mit strömenden Gasen darstellt, weil es gerade darauf ankommt, die Versuche so zu führen, dass die Mängel der Erhitzung im Ruhezustand vermieden und secundäre Umsetzungen der ersten Reactionsproducte gehindert werden.

Nach Berthelot hat Vivian B. Lewes[1]) die Theorie der pyrogenen Zersetzung behandelt. Lewes beschränkt sich auf die *niedersten Glieder der aliphatischen Reihe*, auf die Kohlenwasserstoffe mit einem bis zwei Kohlenstoffen im Molekül. Er giebt Berthelot's Gleichgewichte auf, betrachtet die Abbaureactionen als Zerfallsreactionen und die Aufbaureactionen als Acetylenpolymerisationen. Die Umsetzung des Aethylens entspricht nach ihm den Gleichungen

$$3\,C_2H_4 = 2\,C_2H_2 + 2\,CH_4 \text{ und}$$
$$2\,CH_4 = C_2H_2 + 3\,H_2.$$

Die Beweisführung leidet an der Schwäche, dass die Acetylenquantitäten, welche diesen Gleichungen entsprechen, nicht entfernt erhalten werden, sondern statt dessen theerige und koksartige Körper, deren Bildung durch Polymerisation von primär gebildetem Acetylen nur vermuthet werden kann. Interessant ist der Nachweis, dass die Acetylenmenge mit wachsender Verdünnung des zersetzten Kohlenwasserstoffs durch indifferentes Gas steigt, für die Richtigkeit der Lewes'schen Formeln aber wird dadurch nur unter der unbewiesenen Voraussetzung etwas ausgemacht, dass die Zersetzungsgleichung für *concentrirtes und verdünntes Gas die gleiche ist*. Die Lewes'schen Darlegungen sind wesentlich bestimmt, seine Flammentheorie zu stützen, nach welcher das Leuchten der Kohlenwasserstoffflamme auf spontanem Zerfall des Acetylens in Kohlenstoff und Wasserstoff in der leuchtenden Flammenzone beruhen soll.

Aus der interessanten Beobachtung, dass von der Flammenbasis bis zur leuchtenden Zone eine beständige Abnahme an »schweren« lichtgebenden Kohlenwasserstoffen, soweit diese nicht Acetylen sind, und eine beständige Zunahme an Acetylen stattfindet, deducirt Lewes, dass nur das Acetylen das Leuchten der Flamme bewirke. Dabei ist vergessen, dass im unteren Flammentheil theerige, in der Hitze dampfförmige Producte entstehen, deren Uebergang in koksartige Producte jedenfalls den grösseren Theil des in der leuchtenden Zone glühenden Kohlenstoffs liefert.

---

[1]) Proceedings Royal Society 1894, Bd. 55 S. 91, und 1895, Bd. 57 S. 450, Journ. Chem. Soc. 61, 322, sowie nach Abschluss der vorliegenden Untersuchung erschienen im Journ. Chem. Soc. 1896, S. 226.

Die Versuche, welche ich unternahm, betrafen wesentlich die Zersetzung aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen im Molekül.

Für ihre Ausführung maassgebend waren folgende Gesichtspunkte:

Es musste ein Kohlenwasserstoff gewählt werden, der einigermaassen stabile Zersetzungsproducte erwarten liess; seine Zersetzung musste im strömenden Zustande bei genau bekannter Temperatur erfolgen, die Reaction auf der ersten Stufe festgehalten, und alle Zersetzungsproducte mussten quantitativ bestimmt werden. Das Normal-Hexan schien geeignet und wurde vor anderen Hydrocarbüren bevorzugt, um gleichzeitig die von Armstrong u. Miller[1]) aufgeworfene Frage zur Entscheidung zu bringen, ob Hexan unter dem Einfluss höher Temperaturen unter Wasserstoffabspaltung in Benzol übergeht.

Diese Frage war von technologischem Interesse und wurde meiner Beachtung insbesondere von H. Bunte nahegelegt.

H. Bunte[2]) hat bei seinen Studien über Carburation von Leuchtgas festgestellt, dass Benzol das vorzüglichste Aufbesserungsmittel für Leuchtgas ist. Von geringerer Wirksamkeit, aber gleichfalls werthvoll, ist für diesen Zweck der Petroläther. Es konnte sein, dass die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, welche den Petroläther bilden, im unteren Flammentheil unter dem Einfluss der Hitze in aromatische Producte übergingen. In diesem Falle besässe also trotz der Verschiedenartigkeit der dem Gas einverleibten Substanz der Vorgang der Leuchtkraftaufbesserung bei Benzol und Petroläther die gleiche Ursache.

Aus den Versuchen mit Hexan ergab sich Veranlassung, das Verhalten des Trimethyläthylens, Acetylens und Benzols zu studiren.

Diese Versuche haben mich zu den folgenden Anschauungen über die pyrogenen Reactionen höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe geführt, welche von denen Berthelot's wesentlich abweichen.

Wenn aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen im Molekül wenige Secunden auf 600—800° erhitzt werden, so unterliegen sie einer typischen Reaction: sie spalten sich in kleinere Moleküle. Bei dieser Spaltung wird weder Wasserstoff noch Kohlenstoff in elementarer Form frei. Es verschiebt sich vielmehr ein Wasserstoffatom von seiner Bindungsstelle zum benachbarten Kohlenstoffatom, während die Bindung zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen gelöst wird. So liefert Hexan Amylen und Methan. Während in der aromatischen Reihe die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung gegen Hitze fester als die Kohlenstoff-Wasserstoffbindung ist, ist in der alipha-

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1886, 74 ff.

[2]) Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1893, 442.

tischen Reihe das Umgekehrte der Fall. Benzol zerfällt viel schwerer durch Hitze als Hexan; und, wenn es zerfällt, entstehen nicht zwei kleinere Kohlenwasserstoffmoleküle, sondern Diphenyl und freier Wasserstoff. Die Gruppe der Kohlenwasserstoffe mit 1 und 2 Kohlenstoffatomen im Molekül stellt einen isolirten Specialfall unter den aliphatischen Kohlenwasserstoffen dar, weil bei ihren Gliedern der Zerfall in zwei kleinere Kohlenwasserstoffmoleküle ohne Freiwerden von Kohlenstoff und Wasserstoff nicht möglich ist. Diese Gesetzmässigkeit verknüpft die pyrogenen Reactionen bei beginnender Rothgluth mit den Beobachtungen, welche man über Zersetzungen aliphatischer höherer Körper bei etwas niederer Temperatur gemacht hat. Vohl[1]) merkt an, dass beim Ueberhitzen der Dämpfe höherer Kohlenwasserstoffe, die er aus amerikanischem Petroleum herausfractionirt hatte, Wasserstoff nur auftrat, wenn die Temperatur des Zersetzungsrohres sehr hoch und die Gasgeschwindigkeit klein war. Thorpe und Young[2]) erzielen das gleiche Ergebniss bei ihren schönen Versuchen über die Paraffindestillation, und Engler[3]), der vielfach in Gemeinschaft mit seinen Schülern Braunkohlentheeröle und Petroleumfractionen in derselben Weise wie Thorpe und Young das Paraffin unter Druck überhitzte, machte dieselbe Beobachtung. Auch die Analyse der Gase, welche beim Druckdestillationsverfahren der Riebeck'schen Montanwerke entstehen, lehrt das Gleiche. Sehr kleine Mengen Wasserstoff, entsprechend einer ihrem Umfang nach unerheblichen Nebenreaction, treten indessen aus später zu erörternder Ursache stets neben den Kohlenwasserstoffen auf.

Der Charakter des Zerfalls als Spaltung unter Wasserstoffverschiebung ist also bei beginnender Rothgluth derselbe wie bei etwas niederen Temperaturen. Die Stelle, an welcher er eingreift, ist aber eine andere. Bei Thorpe und Young finden wir Zerfall in zwei Moleküle von annähernd gleicher Grösse, während bei den pyrogenen Reactionen Zerfall in Moleküle von durchaus ungleicher Grösse stattfindet. Es werden stets Moleküle mit ein und zwei Kohlenstoffatomen bei beginnender Rothgluth abgesprengt, dabei gilt weiter die Gesetzmässigkeit, dass beim Zerfall gesättigter Kohlenwasserstoffe das kleinere Sprengstück paraffinisch, das grössere olefinisch ist. Die Entstehung von Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen im Molekül, sowie die von Acetylen und Acetylenhomologen findet schwer statt. Die Bildung von Aethan als Sprengstück tritt stets gegen diejenige von Methan zurück, falls überhaupt Aethan gebildet wird. Die Sprengung der Kohlenstoffkette am Ende unter Entstehung einer Doppelbindung im Molekül des grösseren Sprengstücks bestätigt

[1]) Dingler's polytechn. Journ. 1865, Bd. 177, S. 69.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 165, 1. [3]) Privatmittheilung.

sich an den Arbeiten von H. E. Armstrong und Miller, welche in Oelgascondensaten von aliphatischen Producten nur Spuren einiger höherer Paraffine neben einem Reichthum an Olefinen der fünften bis siebenten Reihe entdeckten. Die geringe Neigung zur Bildung zweifach ungesättigter Sprengstücke leuchtet aus einer Angabe Pruniers[1]) ein, der als günstigste Bedingungen für die Crotonylenbildung aus Gasolin rasches Durchleiten des Dampfstromes durch ein merklich unter Rothgluth gehaltenes Rohr empfiehlt und unter diesen als besonders vortheilhaft erkannten Verhältnissen noch »une dizaine de grammes« Ausgangsmaterial benöthigt, um durch das leicht erkennbare Tetrabromid des Crotonylens die Entstehung dieses Kohlenwasserstoffs darzuthun.

Die Angaben von Andrews und Norton[2]) lehren dasselbe.

Es wäre erfreulich, wenn diese Reaction thermodynamisch sich betrachten liesse. Leider ist dies nicht möglich, da die freie Energie der Kohlenwasserstoffe unbekannt ist. Man muss deshalb sich genügen lassen, zu constatiren, dass sie unter Wärmeverbrauch verläuft, da aus einem Kohlenwasserstoff mit der Verbrennungswärme V_n[3])

$$V_n = A + B_n$$

worin $_n$ die Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül angiebt, zwei Kohlenwasserstoffe mit einer Summe der Verbrennungswärmen

$$V_{n-a} + V_a = A_1 + A_2 + B_n$$

entstehen, wobei

$$A_1 + A_2 > A,$$

da die Constante A (bezw. A_1 und A_2) für Paraffine + 532 K, für Olefine + 160 K, für Acetylene — 70 K beträgt.

Man kann, wenn man will, darin einen Ausdruck jenes allgemeinen Naturprincipes sehen, welches lehrt, dass überall, wo das *Gleichgewicht eines Systems durch Energiezufuhr einseitig geändert* wird, Vorgänge bestrebt sind zu Stande zu kommen, welche dieser Aenderung des Gleichgewichts entgegenlaufen.

Diese Spaltungen machen die eine Seite der pyrogenen Reactionen aus. Sie führen zur Bildung der niedrig molekularen gasförmigen Körper. In ganz abweichender Richtung verläuft eine andere Reihe von Reactionen, welche die Entstehung von Theer und Koke veranlassen.

Die bei der Sprengung entstehenden, grösseren, ungesättigten Moleküle treten unter Bildung complexerer Substanzen zusammen. Polymerisirung ungesättigter Kohlenwasserstoffe wird bekanntlich durch mannigfache, häufig ganz geringfügige Einflüsse hervorgerufen und verläuft um so leichter, je kohlenstoffreicher die Hydrocarbüre

[1]) Compt. rend. 76, 1410. [2]) Amer. Chem. Journ., Bd. 8, S. 1.
[3]) Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. II, S. 380.

sind. Die hohe Temperatur löst also hier nur eine Reaction aus, deren Zustandekommen durch die chemische Natur der Körper sehr begünstigt ist.

Condensation und Sprengung lassen sich nur in seltenen Fällen reinlich auseinanderhalten. Ein höherer ungesättigter Kohlenwasserstoff wird je nach den Bedingungen erst Condensation und alsdann Spaltung erleiden oder umgekehrt, bei Kohlenwasserstoffen, bei welchen die Abspaltung eines Endgliedes einen sehr instabilen Rest hinterlässt, wird die Absprengung mit der Vereinigung der Reste in eine Reaction zusammenlaufen. Bei der Vereinigungsreaction finden offenbar auch Verschiebungen im Kohlenstoffgerüst statt. Trimethyläthylen z. B. erscheint nach seiner Constitution ausschliesslich befähigt, eine Methylgruppe als Methan abzusprengen, Aethylen, dessen Entstehung bei dem olefinischen Charakter des Körpers begünstigt wäre, kann ohne tiefgreifende Veränderung des Kohlenstoffgerüstes nicht gebildet werden. Die Beobachtung lehrt indessen, dass viel Aethylen entsteht.

Zu den möglichen Veränderungen im Bau der ungesättigten Reste gehört auch der Uebergang in aliphatische ringförmige Gebilde (Trimethylen, Tetramethylen etc.). Das Auftreten solcher Körper bedingt bei der Gasanalyse eine grosse Schwierigkeit. Sie lassen sich nämlich von den höheren Paraffinen nicht trennen. Ihr Vorhandensein ist bislang immer übersehen worden; es lässt sich indessen mit Hülfe einer einfachen Betrachtung feststellen. Wenn man ein Gemenge von Paraffinen mit Wasserstoff gasanalytisch verbrennt, so ergiebt sich, wenn man mit

C die Contraction bei der Verbrennung;
K die gebildete Kohlensäure;
V_0 den für die Verbrennung verbrauchten Sauerstoff;
x die Sauerstoffmenge, welche von demjenigen Volumen des Kohlenwasserstoffgemenges verbraucht wird, welches 1 ccm CO_2 liefert;
a die mittlere Anzahl Kohlenstoffatome im Molekül der Kohlenwasserstoffe;
H den elementaren Wasserstoff, welcher neben den Kohlenwasserstoffen vorhanden ist

— sämmtlich dem Volumen nach — bezeichnet,

$$H = {}^2/_3 \left(C + K - xK - \frac{K}{a} \right)$$

$$H = 2\ (V_0 - x\,K),$$

$$ax = 1.5a + 0.5,$$

(für Olefine ist $ax = 1.5\ a$, für Acetylene $ax = 1.5\ a - 0.5$), sonach

$$H = {}^2/_3\ (C + K - xK - 2xK + 3K) = {}^2/_3\ (C + 4K - 3xK),$$

$$3\ V_0 - 3xK = C + 4K - 3xK,$$

$$3\ V_0 = C + 4K,$$

während für Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}

$$3\,V_0 = C + 4K - \frac{K}{\alpha},$$

für Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}

$$3\,V_0 = C + 4K - \frac{K}{2\alpha}$$

sich ergiebt.

Man kann also mit Schärfe feststellen, ob nur Paraffine neben Wasserstoff vorhanden sind, oder ob noch andere Kohlenwasserstoffe zugegen sind, indem man beobachtet, ob

$$3\,V_0 = C + 4K \quad \text{oder}$$
$$3\,V_0 > C + 4K$$

ist. Nimmt man die Bestimmung dieser Beziehung an einem Gasrest vor, dem durch Behandlung mit Kalilauge, Pyrogallol, Bromwasser und Kupferchlorür alle absorbirbaren Gasbestandtheile entzogen sind, so können neben den Paraffinen nur Glieder einer Kohlenwasserstoffreihe vorhanden sein, welche durch die absorbirenden Agentien nicht entfernt werden können. Hat man weiterhin Sorge getragen, Benzol und seine Homologen auszuschliessen, so bleibt keine andere Wahl, als die regelmässig wiederholte Erfüllung der Ungleichheit

$$3V_0 > C + 4K$$

auf das Vorhandensein von ringförmigen Kohlenwasserstoffen der Gruppe C_nH_{2n} zu deuten, deren Widerstandsfähigkeit gegen Brom bekannt, und deren Entfernung mit rauchender Schwefelsäure nicht möglich ist, da diese höhere Paraffine in einem sehr erheblichen Umfange aufnimmt und dem Gase entzieht[1][2].

Dies sind die Vorgänge bei 600—800°. Oberhalb dieses Intervalls bei kurzdauernder Erhitzung auf 900—1000° gelingt es nicht mehr die erste Stufe der Reaction festzuhalten; die Condensationsproducte spalten von Neuem Endglieder ab und liefern auf der anderen Seite weitere complexere Condensate; es entstehen Koke und Theer. Ringförmige Kohlenwasserstoffe finden sich nicht mehr im Gasrest, von Paraffinen tritt nur Methan, von Olefinen nur Aethylen auf. Gleichzeitig kommt eine neue Reaction hinzu: Die Kohlenstoff-Wasserstoffbindung ist nicht mehr stabil, und elementarer Wasserstoff tritt als Sprengstück auf. Damit ist auch der Beginn des Zerfalls jener einfachen Gase gegeben, welche nicht über zwei Kohlenstoff-

[1]) Auf dieses Verhalten der Paraffine gegen Schwefelsäure wurde ich vor längerer Zeit von C. Engler aufmerksam gemacht.

[2]) Die Untersuchung, ob ein Gasrest der Bedingung

$$3\,V_0 = C + 4K$$

genügt oder nicht, ist, wie ich meine, sehr wichtig für zahlreiche Fälle, in welchen man bisher die Kohlenwasserstoffe des Gasrestes schlankweg als Paraffine angesehen hat.

atome im Molekül enthalten. Das Reactionsbild wird dadurch ein höchst verwickeltes. Nur Methan ist noch vollständig beständig. In wieweit Additionen von elementarem Wasserstoff statthaben, ist schwer zu sagen. Aethylen und Wasserstoff bilden kein Aethan, da dieses im Gas nicht nachweisbar ist; ob Acetylen und Wasserstoff Aethylen in merklichem Umfange ergeben, steht dahin. Ich habe bei 800° aus Acetylen nur ganz kleine Mengen Aethylen neben viel Wasserstoff und viel unverändertem Ausgangsmaterial erhalten. Lewes will bei 1000° procentual erhebliche Aethylenbildung gefunden haben. Ob bei der Bildung der theerigen Producte Wasserstoffaddition mit stattfindet, darüber lässt sich nichts ermitteln.

Jedenfalls findet keinerlei Gleichgewicht oder Begrenzung von Reactionen statt, wie es Berthelot annimmt, sondern in allen wesentlichen Punkten striktes Auseinanderlaufen der Reactionen nach entgegengesetzten Endkörpern zu.

Rückwärtsblickend wird man erklärlich finden, dass die Reaction der Wasserstoffabspaltung bei 600°—800° nicht vollständig ausbleibt, sondern nur sehr geringfügig ist. Auf dem Boden der kinetischen Gastheorie stehend, wird man in jenen bei 600—800° Wasserstoff liefernden Molekülen diejenigen sehen, deren Geschwindigkeit wesentlich über die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle hinausgeht. Geht man mit der Temperatur über 1000° hinaus, so ändern sich gegenüber den Verhältnissen bei 900—1000° nur die relativen Mengen von Wasserstoff zu Methan und Aethylen im Gase — indem die Wasserstoffmenge procentual stark wächst, die procentuale Menge der Hydrocarbüre abnimmt — und die Consistenz der festen Vergasungsproducte, da in dem Gemenge von Theer und Kohle der Theer fast vollständig zurücktritt: beides Erscheinungen, die auf dem Boden der vorstehend entwickelten Anschauungen als naturgemäss und leicht verständlich erscheinen.

Es erübrigt auf die Frage der Aromatisirung von Grenzkohlenwasserstoffen und auf die Rolle des Acetylens einzugehen.

Ein unmittelbarer Uebergang von Hexan in Benzol findet nicht statt, weil die Kohlenstoff-Wasserstoffbindung fester als die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung ist. Indessen wird sowohl bei 600—800° als bei 900—1000° etwas Benzol, entsprechend einer Nebenreaction, gebildet. Diese Bildung findet aber im gleichen Umfang beim Trimethyläthylen statt, hat also nichts zu thun mit der geradlinigen sechsgliedrigen Hexankette, sondern ist eine Aufbaureaction aus einem Spaltstück, welches sowohl dem Hexan als dem Trimethyläthylen zukommt. Dies Spaltstück ist jedenfalls das Acetylen. Acetylen nimmt eine Sonderstellung unter den Kohlenwasserstoffen ein, insofern es bei allen Vergasungen und bei allen Temperaturen und zwar stets in kleiner procentualer Menge auftritt. Es ist auf der einen Seite in

concentrirtem Zustande sehr labil, indem es bei 630° sich leicht und energisch polymerisirt, bei 800° schon grosse Mengen Wasserstoff abspaltet; aber auf der anderen Seite ist es in starker Verdünnung jedem anderen Kohlenwasserstoff an Beständigkeit überlegen, ja es bildet sich nach Berthelot bis zu einem Partialdrucke, mit welchem es bei 600—1000° nicht beständig ist, in der Zone des Lichtbogens. Nach Lewes ist dies Anwachsen des Partialdruckes, bis zu welchem Acetylen im Gase beständig ist, aber kein stetiges, sondern es findet ein Minimum bei den Temperaturen statt, welche im leuchtenden Flammentheil einer Leuchtgasflamme bestehen. Diese eigenthümlichen Verhältnisse bedürfen weiterer Erforschung. Jedenfalls steht fest, dass bei 600—800° die Summe von Acetylen und aromatischen Producten, deren Entstehung aus Acetylen, wie gesagt, sehr wahrscheinlich ist, schlechterdings einer unerheblichen Nebenreaction entspricht, und dass auch zwischen 900° und 1000° die Summe gegenüber dem Betrage der Körper, die nach den früher geschilderten Umsetzungsverhältnissen entstehen, vernachlässigt werden kann.

Den Herren G. Samoylowicz und H. Oechelhäuser, welche mich bei der experimentellen Bearbeitung dieser Dinge auf das Wirksamste unterstützt haben, danke ich herzlich.

Karlsruhe. Chem.-Techn. Labor. der Techn. Hochschule.

---

509. F. Haber und H. Oechelhäuser: Ueber die Bestimmung von Aethylen neben Benzoldampf.

[II. Mittheilung über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenstoffen].

(Eingegangen am 11. November.)

In der ersten Mittheilung ist bemerkt, dass rauchende Schwefelsäure höhere Paraffine vom Aethan aufwärts löst, sodass eine Trennung des Aethylens vom Methan durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure zwar anstandslos zu bewerkstelligen, eine Trennung des Aethylens von einem Gemenge von Grenzkohlenwasserstoffen aber gasanalytisch quantitativ nicht durchführbar ist. Man ist also für diesen Fall auf die Benutzung des Bromwassers oder einer Lösung von Brom in Bromkalium angewiesen.

Die Absorption des Aethylens mit Bromwasser ist nach Treadwell und Stokes[1]) eine quantitative, nach Cl. Winkler[2]) nicht. Besteht Winkler's Ansicht zu Recht, so ist eine saubere Trennung

[1]) Diese Berichte 21, 1331.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1889, 281.

von Olefinen und Paraffinen, sobald Methanhomologe vorhanden sind, unmöglich. Indessen ergab eine nähere Prüfung, dass Treadwell und Stokes gegenüber Cl. Winkler im Rechte sind und dass Aethylen mit Bromwasser quantitativ aus Gasgemengen entfernt wird.

Wir verwandten ein Aethylen, das aus Aethylenbromid mit Zinkstaub erzeugt war, und stellten verschiedene Mischungen desselben mit Luft dar. In diesen fanden wir durch intensive Behandlung mit rauchender Schwefelsäure 94.0, 77.0, 10 pCt., mit gesättigtem Bromwasser 94.2, 77.0, 10 pCt. Aethylen. Der nach der Absorption mit Bromwasser und Nachbehandlung mit Kalilauge verbleibende Gasrest, welcher neben Luft etwa unabsorbirt gebliebenes Aethylen enthalten musste, wurde über glühenden Platinasbest geleitet und darauf mit Kalilauge behandelt. Bei dieser empfindlichen Prüfung, bei welcher 1 ccm Aethylen eine Volumenänderung von 4 ccm bedingt, war nicht die mindeste Volumenabnahme zu bemerken. Schliesslich wurde der Aethylengehalt des Gasgemenges noch titrimetrisch mit Bromwasser bestimmt, wie dies im Folgenden beschrieben ist, und genau ebenso gross gefunden wie bei den volumetrischen Versuchen mit Schwefelsäure und mit Bromwasser. Der Winkler'sche Einspruch ist also nicht aufrecht zu erhalten.

Bei dieser Gelegenheit lag es nahe, auf das Verhalten des Benzols gegen Bromdampf einzugehen, welches sowohl Treadwell und Stokes als Winkler in Gemeinschaft mit dem des Aethylens behandeln. Benzoldampf wird nach Winkler sehr unvollständig, nach Treadwell und Stokes vollständig von Brom absorbirt. Unentschieden blieb bei beiden Forschern, inwieweit das Benzol dabei bromirt wird, bezw. ob es nur bei der Niederreissung des Bromdampfes mechanisch aus dem Gase entfernt wird. Dies liess sich sicherstellen, wenn Benzoldampf mit einem gemessenen Quantum Bromwasser von bekanntem Bromgehalt in Berührung gebracht wurde, so dass Bromdampf mit dem Gase sich mischte, und der Titer dieses Bromwassers darauf von Neuem festgestellt wurde. Es ergab sich auf diese Weise, dass eine Berührung von Benzoldampf und Bromdampf im zerstreuten Lichte während 2 Minuten keinen Bromverbrauch veranlasste. Das Verfahren war das folgende. Es wurde durch Schütteln von käuflichem Brom mit Wasser ein halbgesättigtes Bromwasser bereitet. Der Titer dieses Bromwassers wurde mit Thiosulfat und Jodkalium[1]) ermittelt. Diese Lösung wurde in einer grossen Flasche aufbewahrt, und der Titer vor und nach jedem Ver-

[1]) Die directe Titration von Bromwasser mit Thiosulfat liefert nicht die der Formel $Na_2S_2O_3 + 8\,Br + 5\,H_2O = 2\,NaHSO_4 + 8\,BrH$ entsprechenden, sondern etwas niedere Werthe, während gleichzeitig eine schwache milchige Ausscheidung von Schwefel eintritt.

suche von Neuem festgestellt. Es ist zweckmässig, ein grosses Quantum dieser Lösung herzustellen und ein grosses Gefäss zur Aufbewahrung zu nehmen, damit der Verlust an Brom, welchen die Flüssigkeit jedesmal erleidet, wenn durch Abgiessen eines Bruchtheils und entsprechendes Eindringen von Luft in die Flasche ein weiteres Abdunsten eintritt, nicht erheblich ist.

Es wurde sodann durch Auswägung der Inhalt des untersten Theils einer Bunte-Bürette vom letzten Theilstrich abwärts bis zum Hahn ermittelt[1]). In diese Bürette wurden sodann in üblicher Weise ca. 90 ccm des zu untersuchenden Gases gebracht und das Volumen abgelesen; darauf wurde die Bürette genau bis an den Hahn leergesogen und einige Minuten sich selbst überlassen, bis das an den Wänden nachlaufende Wasser sich von Neuem zu einem Tropfen in der Capillare über dem Hahn gesammelt hatte; dieser Tropfen wurde durch erneutes Abnutschen entfernt. Alsdann wurden ca. 35 ccm Bromwasser aus der Flasche in ein Porzellannäpfchen gegossen, 10 bis 15 ccm in die Bürette eingesogen und der Stand abgelesen; nach erfolgter Ablesung wurden von unten her einige Tropfen Wasser nachgesogen, welche die in der abwärts vom Hahn befindlichen Capillare noch vorhandenen Antheile Bromwasser in die Bürette spülen. Darauf wurde die Bürette neigend hin und her bewegt, so dass das Bromwasser an den Wänden entlang lief. Das Verhältniss des zur Absorption gelangenden Gases zum verwendeten Bromwasser muss ein solches sein, dass Brom in erheblichem Ueberschusse bleibt. Nach 2 bis 3 Minuten lässt man starke Jodkaliumlösung eintreten, schüttelt mit dieser kräftig durch und entleert durch Ausspülen mit destillirtem Wasser den Inhalt der Bürette quantitativ in ein Becherglas, um den Gehalt an freiem Jod durch Thiosulfat zurückzumessen. Gleichzeitig wird der herrschende Druck und die Temperatur des Gases bezw. die Zimmertemperatur beobachtet. Vor und nach der Bestimmung entnimmt man in gleicher Weise, um den Einfluss des Abdunstens beim Ausgiessen aufzuheben, aus einem Porzellannäpfchen, in das man 30 bis 40 ccm Bromwasser abgegossen hat, sofort nach dem Abgiessen mittels einer mit Bromwasser ausgespülten Pipette 10 ccm, die man in Jodkalium einlaufen lässt und wie üblich titrirt. Die Pipette muss zur Entfernung des Broms ausgeblasen werden; man bedarf deshalb zu dieser Manipulation solcher Pipetten, deren Gehalt unter Berücksichtigung des Ausblasens calibrirt ist. Das Aufsaugen des Bromwassers kann ohne merkliche Belästigung direct mit dem Munde geschehen. Für die Berechnung der Gasanalyse wird das

[1]) Geschieht das Auswägen mit Wasser, so muss berücksichtigt werden, dass stets noch etwas Wasser nach dem ersten Auslaufen, von den Wänden ablaufend, sich sammelt, das nicht vernachlässigt werden darf.

Mittel aus den beiden Titrationen des Bromwassers vor und nach der Analyse des Gases, die bei Beobachtung der beschriebenen Vorsichten nur sehr wenig differiren, benutzt.

Die Berechnung geschieht in folgender Weise:

Angewandtes Gas = Aethylenluft (1 : 10).

Ablesung des Standes des eingesogenen Bromwassers . . . . . 9.9 ccm Temp. $22^1/_2{}^0$ C.
Ungetheilter Raum der Bürette . . . . 5.63 » Druck 758 mm

Angewandtes Bromwasser . . . . . 15.53 ccm

Titer des Bromwassers: 10 ccm Bromwasser = 11.78 ccm Thiosulfat, fgl. 15.53 Bromwasser = 18.29 Thiosulfat.

Zur Rückmessung verbraucht Thiosulfat 11.09:

18.29
— 11.09

Verbraucht Thiosulfat = 7.2 ccm.

1 L Thiosulfat entspricht 12.7814 g Jod = 8.0768 g Brom;
1 L Bromdampf bei $22^1/_2{}^0$C. u. 758mm Druck, feucht, wiegt = 6.4112 g;
fgl. 6.4112 g Brom = 1 L Aethylen unter $22^1/_2{}^0$ C., 758 mm, feucht;
fgl. 7.2 ccm Thiosulfat = 9.07 ccm = 9.98 pCt. Aethylen.

Von den Einzelbestimmungen seien eine Anzahl hier angeführt.

Untersuchtes Gas = Benzolluft:

Gehalt an Benzol darin, ermittelt durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure = 2.5 pCt.
2.6 »

Ausgewogener Untertheil der Bürette = 6.834 g Wasser bei 20°.

Titer der Thiosulfatlösung:

1 L = 12.7814 g Jod = 8.0768 g Brom.

Titer des Bromwassers: 10 ccm Bromwasser verlangen:

1. Vor der Berührung mit Benzolluft	2. Nach der Berührung mit Benzolluft
8.43 ccm	8.43 ccm Thiosulfat
8.40 »	
8.42 »	8.45 » »
8.45 »	8.50 » »
8.51 »	

Für die unter 2. angeführten Bestimmungen wurden jedesmal nahezu 10 ccm in die Bürette eingesogen, und das Ergebniss auf 10 ccm umgerechnet.

Angewandt = Aethylenluft:

Gehalt an Aethylen, mit Brom und Kalilauge bestimmt 9.9, 10.0 pCt.;
Mit Bromwasser titrirt 9.97, 9.88 pCt.;
Bromtiter: 10 ccm Bromwasser = 11.67 Thiosulfat;
Gehalt an Aethylen, mit Brom und Kalilauge bei einer Reihe von Bestimmungen gefunden 10.7 bis 11 pCt.;

mit Bromwasser titrirt: 1. 10.93 pCt.
2. 10.77 »
3. 10.82 »

Bromtiter bei 1. 10 ccm Bromwasser = 8.42
2. » » = 8.40 } Thiosulfat.
3. » » = 8.00

Diese Bestimmungen erschlossen die werthvolle Möglichkeit, die bislang technisch-gasanalytisch nicht trennbaren Leuchtgasbestandtheile Benzol und Aethylen, welche zusammen die »schweren« Kohlenwasserstoffe ausmachen, in einfacher Weise neben einander zu bestimmen[1]).

Karlsruher Leuchtgas ergab folgende Zahlen:

Angewandte Gasmenge	Temp. °C.	Druck mm	Angewandte Bromwassermenge, ausgedrückt in Aequivalenten Thiosulfat	Verbrauchte ccm Bromwasser, ausgedrückt in Aequivalenten Thiosulfat	Aethylen
1. 88.4 ccm	23.5°	757.5	13.17 ccm	2.68 ccm	3.84 pCt.
2. 92.0 »	»	»	13.85 »	2.80 »	3.86 »
3. 90.8 »	»	»	12.71 »	2.76 »	3.85 »

Drei Bestimmungen des Gehaltes an schweren Kohlenwasserstoffen mittels Brom und Kalilauge ergaben:

C_nH_{2n} 4.5 pCt.
4.3 »
4.4 »

[1]) Das Verfahren von Hempel und Dennis (diese Berichte 24, 1162) ist kein technisch-gasanalytisches, da es die Verwendung einer Quecksilberpipette erfordert. Die Modification, welche Noyes u. Blincks (Am. Chem. Soc J. October 1894) beschreiben, giebt fehlerhafte Zahlen. Ich habe gemeinsam mit Hrn. Dr. C. Schmidt den Benzolgehalt (6.8 pCt.) einer Benzolluft gleichzeitig mit rauchender Schwefelsäure und mit Alkohol ermittelt. Wurde genau nach den Angaben von Noyes und Blincks verfahren, so waren die mit Alkohol ermittelten Werthe stets zu klein. Erst als nach vollständigem Absaugen des Alkohols dreimal mit je 5 ccm Wasser intensiv durchgeschüttelt wurde, ergaben sich brauchbare Werthe, und es verblieben im Gase keine merklichen Mengen brennbarer Bestandtheile. Leuchtgas kann man aber nicht in dieser Weise waschen, ohne ihm gleichzeitig einen Theil seines Aethylens zu entziehen. Haber.

Die unmittelbar gemessenen Zahlen waren in diesem Falle die folgenden:

1. Gas 88.4 ccm; angewandte Menge Bromwasser 11.43 ccm; verbrauchtes Thiosulfat 10.49 ccm; 10 ccm Bromwasser = 11.52 ccm Thiosulfat, Temp. 23½°; Bar. 757.5. 1 L Thiosulfat = 8.0768 g Brom.

2. Gas 92.0 ccm; angewandte Menge Bromwasser 11.38 ccm; verbraucht Thiosulfat 11.05; 10 ccm Bromwasser = 11.56 ccm Thiosulfat. Temp. 23½°; Bar. 757.5. 1 L Thiosulfat = 8.0768 g Brom.

3. Gas 90.8 ccm; angewandte Menge Bromwasser 11.43 ccm; verbraucht Thiosulfat = 9.95; 10 ccm Bromwasser = 11.12 ccm Thiosulfat. Temp. 23½°; Druck 757.5. 1 L Thiosulfat = 8.0768 g Brom.

Bei 2. und 3. wurde auch der Stand des Gases in der Bürette beobachtet, nachdem mit Jodkalium durchgeschüttelt und durch Oeffnen des oberen Hahnes Druckausgleich bewirkt war. Es ergaben sich bei 2. 4.3 pCt. absorbirt, bei 3. 4.45 pCt., also genau übereinstimmend mit dem durch Brom und Kalilauge ermittelten Gesammtgehalt an schweren Kohlenwasserstoffen. Offenbar war beim Niederreissen des Bromdampfes durch die Jodkalium-Lösung Benzol ebenso mitgerissen worden, wie beim Behandeln mit Kalilauge.

Die Frage, ob Benzol bei der Aethylenabsorption durch Bromwasser und Kalilauge quantitativ mit niedergerissen wird, haben wir nicht von Neuem geprüft. Unzweifelhaft ist, dass Spuren Benzol zurückbleiben; denn es gelingt stets, riechbare Mengen Nitrobenzol durch Nitriren des mit Bromwasser und Kalilauge behandelten Leuchtgases zu erzeugen. Andererseits haben seit Jahren von H. Bunte und seinen Schülern ausgeführte Leuchtgasanalysen gelehrt, dass die Unterschiede, welche man erhält, wenn man die schweren Kohlenwasserstoffe des Leuchtgases mit Bromwasser und Kalilauge, oder wenn man sie mit rauchender Schwefelsäure bestimmt, in die zulässige Fehlergrenze technischer Gasanalysen hineinfallen. Für technische Gasanalysen halten wir deshalb an der Bestimmung mit Bromwasser fest.

Für Präcisionsbestimmungen wird man die Summe von Benzol und Aethylen stets mit rauchender Schwefelsäure bestimmen, wofern, wie beim Leuchtgas, höhere Paraffine nicht zugegen sind. Hat man Gemenge von Aethylen, Benzoldampf und mehreren Paraffinen gasanalytisch zu bestimmen, so empfiehlt es sich, durch einen besonderen Kunstgriff das Benzol aus dem Gase herauszunehmen und auf anderem Wege zu bestimmen. Bei den Untersuchungen, deren Ergebnisse in der ersten Mittheilung dargestellt sind, geschah dies durch mehrmaliges Waschen der Gase im strömenden Zustand mit nullgrädigem Paraffinöl, welches nach zahlreichen Versuchen H. Bunte's diesen Zweck sehr befriedigend erfüllt.

Karlsruhe i. B., Chemisch-Techn. Labor. d. Techn. Hochschule.

510. A. Ladenburg: Ueber den asymmetrischen Stickstoff.

[4. Abhandlung.]

(Eingegangen am 28. November.)

Ueber das Isoconiin[1]).

Schon in meiner ersten Mittheilung habe ich darauf hingewiesen, dass es mir nicht möglich wurde, das Isoconiin in reinem Zustand zu erhalten, dass ihm stets *d*-Coniin beigemengt sei. Eine Bestätigung für diese Thatsache fand Wolffenstein, indem er zeigte, dass das eine von mir aus dem Isoconiin isolirte Platinsalz mit *d*-Coniinplatin identisch ist. Neuerdings hat nun derselbe dargethan, dass das zweite damals von mir isolirte Platinsalz mit dem Platinsalz des racemischen Coniins identisch ist, eine Thatsache, die ich inzwischen bestätigen konnte.

Wenn nun aber Wolffenstein daraus folgert, dass das Isoconiin nicht existire, und ich nur ein Gemenge von *d*- und *r*-Coniin in Händen hatte, so ist dies ganz unrichtig, wie ich im Folgenden zeigen werde[2]).

Ich habe die Existenz des Isoconiins durch eine Reihe von Thatsachen gestützt, deren Richtigkeit ich neuerdings z. Th. controllirt habe und die mir unzweifelhaft sicher erscheinen. Diesen Thatsachen habe ich neuerdings noch andere derselben Kategorie hinzufügen können; und aus der Gesamtheit dieser Thatsachen geht, wie ich meine, die Existenz des Isoconiins als eines selbstständigen Individuums zur Evidenz hervor.

Ich werde diese Thatsachen einzeln hier aufführen und ihre Beweiskraft besprechen.

1) Die Platinsalze von *d*- und *r*-Coniin, wenn man ihre wässrigen Lösungen bei Gegenwart von viel freier Salzsäure auf dem Wasserbad bis zur fast völligen Verjagung des Wassers verdampft, so dass sie alsbald beim Abkühlen unter Rühren vollständig krystallinisch erstarren, lösen sich spielend in Aether-Alkohol (2 Vol. Aether auf 1 Vol. 96procentigen Alkohol. Spec. Gew. 0.752 bei 15°). Auch wenn man *d*- und *r*-Coniin mengt, so dass man eine Base erhält, deren Drehungswinkel im Decimeterrohr 7° beträgt, und daraus das Platinsalz herstellt, so verhält sich dieses ebenso.

Ist bei der Behandlung mit Aether-Alkohol keine oder nur wenig freie Salzsäure vorhanden, so scheidet sich ein öliges Platinsalz ab, das aber durch Behandlung mit Salzsäure leicht in Lösung gebracht werden kann.

---

[1]) Vergl. diese Berichte 26, 854; 27, 853 und 859.

[2]) Auch in meiner ersten Mittheilung habe ich diese Möglichkeit sehr eingehend behandelt und als unbegründet zurückgewiesen.

Wird nun *d*-Coniinchlorhydrat, wie in der ersten Abhandlung beschrieben, mit Zinkstaub destillirt, und das Destillat in der früher beschriebenen Weise weiter behandelt[1]) und schliesslich in Platinsalz verwandelt, so erhält man wenigstens vielfach[2]) beim Abdampfen und Behandeln mit Aether-Alkohol wie oben beschrieben, selbst bei Anwesenheit von viel freier Salzsäure einen krystallinischen Rückstand, den ich als das Platinsalz des Isoconiins betrachte.

Vorläufig sehe ich keine Möglichkeit, diese Thatsachen in anderer Weise, als durch die Annahme des Isoconiins, d. h. durch die Existenz einer stereoisomeren Form des Coniins zu erklären; denn es ist schon in der 1. Abhandlung gezeigt worden, dass die Zusammensetzung dieses Platinsalzes, sowie der daraus dargestellten Base und des Chlorhydrats mit der des Coniins und seiner Derivate identisch ist, und dass keine Structurisomerie vorliegt.

2) Ich habe früher gezeigt (s. diese Berichte 27, 858), dass natürliches Coniin durch Verwandlung in Bitartrat und Umkrystallisiren desselben in seinem Drehungsvermögen erhöht werden kann, und dass man schliesslich zu einer Base gelangt, deren Drehungsvermögen + 15.6° beträgt. Später hat Wolffenstein diese Versuche mit demselben Resultat wiederholt: das Drehungsvermögen fand er zu 15.7°. Daraus kann man schliessen, dass es nicht möglich ist, wenigstens nicht durch die Weinsäuremethode, ein höher drehendes Coniin aus der natürlichen Base abzuscheiden.

Nun habe ich aber einige Zeit nachher nachgewiesen[3]), dass aus synthetischem Coniin, indem man dasselbe auch in Bitartrat verwandelt und dieses umkrystallisirt u. s. w., eine Base erhalten wird, deren Drehungsvermögen + 18.3°, also wesentlich höher ist.

Diese Thatsache ist, worauf ich auch schon früher hingewiesen habe, nur durch die Existenz eines dem natürlichen Coniin

[1]) Ich habe jetzt, wo ich die Darstellung des Isoconiins sehr häufig wiederholt habe, die Trennung der secundären Basen von dem gleichzeitig in sehr geringer Menge gebildeten Conyrin statt durch das Nitrosamin, wie früher, dadurch vorgenommen, dass ich die neutrale Lösung der Chlorhydrate längere Zeit mit Wasser oder Wasserdampf destillirte, wobei das Conyrin vollständig übergeht.

[2]) Trotz energischster Bemühungen kann ich doch keine absolut sichere Methode der Darstellung für Isoconiin geben. Bisweilen bleibt die Bildung des in Aether-Alkohol unlöslichen Platinsalzes aus, ohne dass ich dafür einen bestimmten Grund angeben kann, obgleich ich jede einzelne Phase der Darstellung einer gründlichen Untersuchung und Variation unterzogen habe. Mit ziemlicher Sicherheit gelingt die Darstellung des Isoconiins, wenn man das Product der Destillation mit Zinkstaub nach genügender Reinigung (s. oben) in Chlorhydrat verwandelt und von Neuem mit Zinkstaub destillirt.

[3]) Diese Berichte 27, 3062.

beigemengten Stereoisomeren mit niedrigerem Drehungsvermögen zu erklären. Dieses Isoconiin muss danach ein Bitartrat bilden, das leichter löslich ist, als das des *d*-Coniins, aber sich doch nur unvollständig von ihm trennen lässt.

3. Schon in meiner ersten Mittheilung habe ich auf das sehr grosse Drehungsvermögen des Benzoylisoconiins im Vergleich zu dem des Benzoylconiins hingewiesen und daraus gefolgert, dass das Isoconiin kein blosses Gemenge von *d*- und *r*-Coniin sein könne. Ich habe dies auch rechnerisch zu begründen gesucht, indem ich annahm, dass das Drehungsvermögen der Benzoylverbindung proportional dem des Coniins sein müsse. Diese Annahme, die a priori wahrscheinlich erschien, war in keiner Weise erwiesen. Darunter musste die Sicherheit der ganzen Beweisführung leiden.

Ich habe deshalb jetzt die Sache thatsächlich zu entscheiden gesucht und dabei gefunden, dass jene Annahme nicht genau den Thatsachen entspricht, die Beweisführung aber durchaus aufrecht erhalten werden kann.

Ich habe durch Mengen von *r*- und *d*-Coniin Basen dargestellt, deren Drehungsvermögen 7.81° und 8.48° waren, während für das Drehungsvermögen des Isoconiins früher 8.2° gefunden worden war. Beide Basen wurden in Benzoylverbindungen übergeführt, und ihr Drehungsvermögen bei 16° (wie früher) aus den beobachteten Drehungswinkeln (27° und 30.1°) und dem spec. Gewicht 1.059 zu 25.5° und 28.4° festgestellt. Das früher für Benzoylisoconiin gefundene Drehungsvermögen von 29.1° liegt noch jenseits dieser beiden Werthe und zeigt also mit grosser Bestimmtheit, dass das Isoconiin als ein selbstständiges Individuum aufgefasst werden muss.

4. Schliesslich habe ich neuerdings, indem ich einen Gedankengang verwerthete, der in der 2. Mittheilung auseinandergesetzt ist, eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die auch wieder die Existenz des Isoconiins feststellen.

Wäre nämlich das Isoconiin ein blosses Gemenge von *d*- und *r*-Coniin, so müsste es noch leichter als das synthetische *r*-Coniin durch Weinsäure reines *d*-Coniin vom Drehungsvermögen 18.3° liefern.

Es wurde also nach der früher beschriebenen Methode (s. auch oben) Isoconiin dargestellt. Dasselbe zeigte diesmal einen höheren Drehungswinkel als früher, nämlich 8.18° bei 16°. Dasselbe wurde in Bitartrat verwandelt und zum Syrup eingedampft und dann mit einer Spur *d*-Coniinbitartrat inficirt. Die Krystallisation begann sofort, und nach einer Viertelstunde war das Ganze zu einem Krystallkuchen erstarrt. Derselbe wurde noch etwas gerührt und stehen gelassen. Nach 24 Stunden wurde er wiederholt und stark abgepresst, das Presspapier mit Kali destillirt und die übergegangene Base mit Salz-

säure neutralisirt und zur Trockne gedampft. Es blieben 0.2 g Chlorhydrat, die 0.33 g Bitartrat entsprechen, während 2.8 g hätten erhalten werden müssen, wenn die zum Versuch benutzten 5.0 g Base ein blosses Gemenge von *d*- und *r*-Coniin gewesen wären.

Andererseits wurde der Presskuchen von Bitartrat in Base verwandelt, und diese nach dem Trocknen und Destilliren (Sdp. 165°) auf ihren Drehungswinkel untersucht. Derselbe wurde bei 16° zu 8.8° gefunden.

Bedenkt man, dass nach meinen früheren Versuchen[1]) aus racemischem inactiven Coniin durch dieselben Operationen direct eine Base vom Drehungswinkel 11.46° gefunden wurde, so ist das hier erhaltene Resultat nur verständlich, wenn man das Isoconiin nicht als blosses Gemenge von *d*- und *r*-Coniin ansieht.

Nun wurde die erhaltene Base von Neuem in Bitartrat verwandelt und dessen Lösung nur mässig eingedampft, so dass beim Abkühlen einzelne gut ausgebildete Krystalle entstanden, die abgesaugt, abgepresst und getrocknet einen Schmelzpunkt von 50—53° zeigten, während reines *d*-Coniinbitartrat bei 56—57° schmolz. Die daraus dargestellte Base sott bei 164.5—165° und zeigte im halben Decimeterrohr eine Drehung von 5.7°. Sie wurde von Neuem in Bitartrat verwandelt, dies abermals umkrystallisirt, worauf es wieder bei etwa 53° schmolz, während die daraus dargestellte Base im halben Decimeterrohr eine Rechtsdrehung von 5.6° ergab.

Hieraus folgt, dass man aus Isoconiin durch die Weinsäurespaltung eine Base von höchstens 13.5° Drehungsvermögen darstellen kann, während nach früheren Versuchen das natürliche Coniin in derselben Weise eine Base mit 15.6° und synthetisches Coniin eine Base mit 18.3° Drehungsvermögen liefert.

Auch hierin finde ich eine weitere Bestätigung für die Existenz des Isoconiins.

[1]) Ann. d. Chem. 247.

511. A. Ladenburg: Ueber den asymmetrischen Stickstoff.

[V. Abhandlung.]

(Eingegangen am 23. November.)

Die Imide der Weinsäure und Benzoylweinsäure.

Nachdem ich, wie in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt wurde, die Existenz des Isoconiins sichergestellt habe, und nachdem schon in der I. Abhandlung über diesen Gegenstand nachgewiesen worden war, dass diese nur durch die Hypothese eines asymmetrischen Stickstoffs zu erklären sei, musste ich bemüht sein, weitere Thatsachen zu Gunsten dieser Hypothese beizubringen, um sie in den Rang einer Theorie zu erheben.

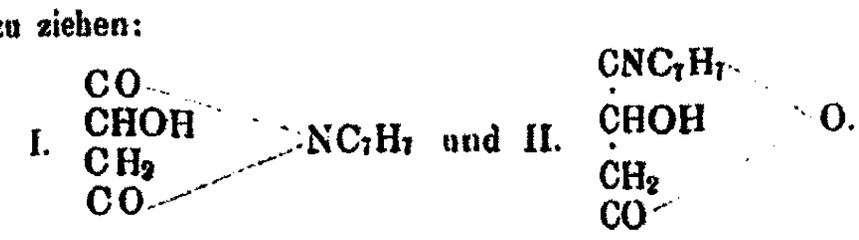
Wenn man sich nach passenden Objecten für derartige Studien umsieht, so wird der Blick sehr bald auf die Säureimide gelenkt und zwar, da es sich hier um optisch-active Körper handelt, auf die Imide der Aepfelsäure und Weinsäure.

Nun sind die Imide der Aepfelsäure neuerdings von Giustiniani einer ziemlich eingehenden Untersuchung unterzogen worden [1]), bei der er zwei isomere Benzylmalimide entdeckte, die sich namentlich durch ihr ungleich grosses optisches Drehungsvermögen unterscheiden. Er selbst hat für diese interessante Isomerie verschiedene Structur angenommen, und erst van't Hoff hat auf diese Erscheinung meine Hypothese des asymmetrischen Stickstoffs angewendet [2]).

Mir erschien von Wichtigkeit, zunächst die von Giustiniani aufgefundenen Thatsachen zu controlliren, und ich habe daher gemeinschaftlich mit cand. chem. Herz eine erneute Untersuchung der Aepfelsäureimide begonnen, über die ich später berichten werde.

Sind die Thatsachen von Giustiniani sicher gestellt, so bieten sich zu ihrer Erklärung zwei Wege dar: man kann entweder Structurisomerie oder Stereoisomerie annehmen.

Im ersteren Fall hätte man die zwei Formeln I und II in Betracht zu ziehen:



Beide Formeln sind schon für die Imide in Vorschlag gekommen, indem man die Imide der Tautomerie fähig ansah, doch ist es a priori nicht ausgeschlossen, dass die Imide in zwei verschiedenen Formen auftreten könnten, welche diesen Formeln entsprechen. Das hat auch Giustiniani angenommen.

---

[1]) Gazz. chim. 33, 168.

[2]) Die Lagerung der Atome im Raume. 2. Aufl., S. 131.

Derartige Isomerien sind aber meines Wissens bei inactiven Säuren bisher niemals beobachtet worden. Doch war damit die Frage noch nicht entschieden, da überhaupt die Imide noch nicht sehr genau untersucht sind. Ich habe deshalb durch meine Schüler eine eingehende Untersuchung der Imide zweibasischer Säuren vornehmen lassen, namentlich der Bernsteinsäure, der inactiven Aepfelsäure, der Mesoweinsäure und der Traubensäure. Von diesen ist die letztere beendigt und hat ergeben, wie weiter unten ausführlich mitgetheilt wird, dass von jedem Imid nur eine Form auftritt und keinerlei Isomerie beobachtet wird.

Ich glaube daher vorläufig berechtigt zu sein, die Möglichkeit der Structurisomerie zu verneinen und nur Stereoisomerie in Betracht zu ziehen.

Dann aber bildet die Isomerie der Benzylmalimide ein zweites Beispiel für die Existenz des asymmetrischen Stickstoffs und kann ganz in derselben Weise erklärt werden, wie ich das Isoconiin gedeutet habe. Deshalb behalte ich mir auch vor, die andern substituirten Malimide näher zu studiren, um eventuell auch dort ähnliche Isomerien zu finden.

Einstweilen aber habe ich eine Untersuchung der Weinsäureimide begonnen und will heute über einige dabei gewonnene Resultate berichten.

Die Imide der Weinsäure sind bisher fast unbekannt, nur das Benzyltartrimid ist von Giustiniani beschrieben worden (diese Berichte 27, Ref. 394). Dies mag daher rühren, dass das Imid selbst, wenigstens nach der gewöhnlichen Methode, nicht erhalten werden kann. Dagegen lassen sich die substituirten Imide sehr leicht darstellen, indem man das Bitartrat eines organischen primären Amins bis zur Zersetzung, deren Temperatur meist nahe beim Schmelzpunkt liegt, erhitzt.

Methyltartrimid.

Das Bitartrat des Methylamins krystallisirt in Tafeln vom Schmelzpunkt 170°. Bei dieser Temperatur findet gleichzeitig Zersetzung unter Wasserabspaltung statt. Zur Darstellung wird im Metallbad bis auf diese Temperatur so lange erhitzt, als noch Wasser entsteht. Der dunkelroth gefärbte Rückstand wird mit Alkohol ausgelaugt und lange mit Thierkohle gekocht.

Nach Absaugen und Erkalten krystallisirt ein Körper in farblosen Nadeln aus, der durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein ist, d. h. seinen Schmelzpunkt nicht mehr ändert. Dieser Körper hat die Zusammensetzung eines Methyltartrimids.

Analyse[1]: Ber. für $C_5H_7NO_4$.

	Procente:	C 41.38,	H 4.82, N 9.65.
Gef.	» »	41.8,	» 5.09, » 9.7.

[1]) Die Abweichungen im Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt rühren von einer Verunreinigung des Sauerstoffs her, der von Elkan bezogen worden war.

Dies Methyltartrimid schmilzt bei 178°, ist in Wasser ziemlich leicht, in Aether so gut wie unlöslich. In 100 Th. absoluten Alkohols lösen sich 2.37 Th. bei 17°, in 100 Th. Alkohol von 95 pCt. 4.03 Th. bei 19°. Aus Wasser erhält man beim langsamen Verdunsten grosse Krystalle, deren Bestimmung ich Hrn. cand. chem. Herz verdanke:

Krystallsystem: Rhombisch.

Optische Axenebene: Basis.

Axenverhältniss.

$a : b : c = 0.7247 : 1 : 0.2569$.

Auftretende Flächen: b (010), m (110), n (210), d (011).

Winkeltabelle:

	gefunden	berechnet
$(0\bar{1}0) : (0\bar{1}1)$	75° 34′	75° 35½′
$(011) : (0\bar{1}1)$	28° 49′	—
$(0\bar{1}0) : (1\bar{1}0)$	54° 7′	54° 4′
$(110) : (1\bar{1}0)$	71° 52′	—
$(010) : (2\bar{1}0)$	70° 8′	70° 8′
$(2\bar{1}0) : (\bar{2}\bar{1}0)$	39° 44′	—
$(110) : (011)$	81° 29′	81° 35⅔′
$(2\bar{1}0) : (011)$	84° 59′	85° 8⅔′

Habitus der Krystalle lang säulenförmig. Von jedem Prisma sind gewöhnlich nur zwei Flächen entwickelt. Spaltbarkeit wahrnehmbar nach b (010).

Das Molekulargewicht wurde aus der Gefrierpunktserniedrigung einer wässrigen Lösung bestimmt und ergab 140.6, während die Formel 145 verlangt.

Zur Bestimmung des Drehungsvermögens dienten folgende Daten:

	Procentgehalt in wässriger Lösung	α_D	d	$[\alpha_D]$
I	7.31	14.54	1.0242	194.2°
II	9.04	18.02	1.0291	193.6°
III	12.94	26.04	1.0445	192.58°.

Aus I und III ergeben sich für die Gleichung:

$$[\alpha_D] = A + Bq$$

$$A = 167.53^\circ \text{ und } B = 0.2877.$$

Setzt man $q = 90.96$, so findet man übereinstimmend mit der Beobachtung II für $[\alpha_D] = 193.69^\circ$.

Aus den Mutterlaugen dieses Methylimids krystallisirte nach starkem Eindampfen ein zweiter Körper aus, der durch Kochen mit Thierkohle und mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 152—153° und änderte sich bei

weiterem Umkrystallisiren nicht, und auch sonst machte der Körper einen durchaus einheitlichen Eindruck. Er wurde allerdings nur in kleinen, nicht messbaren Krystallen erhalten, die aber einen homogenen Charakter hatten. Die Zusammensetzung entsprach dem Methyltartrimid.

Analyse[1]: Ber. für $C_5H_7NO_4$.

	Procente:	C 41.38	H 4.82	N 9.65.
Gef.	»	» 41.83	» 5.2	» 9.8.

Das Molekulargewicht, in wässriger Lösung bestimmt, ergab 138.4, während die Theorie 145 verlangt.

Die Löslichkeit in Wasser und Aether ist etwas grösser als die des bei 178° schmelzenden Imids. In 100 Th. absoluten Alkohols lösen sich 2.86 Th. bei 17°, in 100 Th. 95procentigen Alkohols 4.84 Th. bei 19°.

Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens, das in wässriger Lösung bestimmt wurde, ergaben sich folgende Werthe:

Procentgehalt	Drehungswinkel	Dichte	Drehvermögen
7.73	8.39°	1.0236	106°
9.15	9.89°	1.0301	105°
16.96	18.3°	1.0607	101.7°.

Diese Werthe lassen sich durch die Gleichung:

$$[\alpha_D] = A + Bq$$

darstellen, worin

$$A = 63.02^\circ \text{ und } B = 0.4659.$$

Der Drehungswinkel wurde bei absolut alkoholischer Lösung in 1.71procentiger Lösung im Zweidecimeterrohr zu 2.7° beobachtet.

Von diesem niedriger schmelzenden Körper wurden sehr verschiedene Ausbeuten erhalten und zwar um so mehr, je höher die Zersetzungstemperatur des Bitartrats getrieben wurde.

Wurde dieselbe im luftverdünnten Raum bei möglichst niederer Temperatur ausgeführt, so wurde fast ausschliesslich das bei 178° schmelzende Imid erhalten. Dieses aber ging beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wenigstens theilweise in den niedriger schmelzenden Körper über.

Bei der grossen Wichtigkeit, die eine Isomerie bei den Methyltartrimiden darbietet, lag mir natürlich Alles daran, die Thatsachen möglichst sicher zu stellen, und ich habe deshalb die Darstellung dieser Imide häufig wiederholt. Dabei hat sich nun gezeigt, dass der bei 152°—154° schmelzende Körper nicht immer das gleiche Drehungsvermögen zeigte, selbst wenn man unter denselben Bedingungen untersucht. Ich habe deshalb diesen Punkt einer näheren Prüfung unter-

[1]) Die Analyse war mit demselben Sauerstoff wie oben ausgeführt, und die Differenzen zwischen den theoretischen und gefundenen Werthen haben denselben Grund wie oben.

zogen, indem ich die Drehung einer 1.71procentigen absolut alkoholischen Lösung im Zweidecimeterrohr feststellte, dann den Körper aus Alkohol umkrystallisirte und von Neuem den Ablenkungswinkel bestimmte.

So wurden einmal folgende Werthe erhalten:

Drehungswinkel:	2.7°	2.43°	2.15°	1.78°
Schmelzpunkte:	151—153°	151—153°	152—153°	152—153°.

Bei Anwendung grosser Mengen Substanz fand ich:

Drehungswinkel:	2.45°	2.33°	2.15.
Schmelzpunkte:	152—153°	153—154°	153—154°

Diese Beobachtungen liessen mir die Einheitlichkeit des bei 153° schmelzenden Imids verdächtig erscheinen, und ich beschloss, diese Frage definitiv zu erledigen. Die Möglichkeit dazu erkannte ich in der Darstellung der in den Imiden enthaltenen Weinsäuren und Bestimmung des Drehungsvermögen derselben.

Es handelte sich dabei um eine Zerlegungsmethode der Imide, bei der die optische Activität der Weinsäure in keiner Weise verändert wird. Eine solche zu finden machte Schwierigkeiten, da weder Alkali, noch Kalk, noch Wasser bei 120°, noch unterbromigsaures Natron, noch Chlorkalk, noch verdünnte Schwefelsäure sich geeignet erwiesen.

Schliesslich wurde im Baryt das richtige Reagenz gefunden.

0.6 g des Imids werden 8 Stunden mit 10 g Barythydrat und 70 ccm Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Dann setzt man 6 g Kaliumcarbonat zu und schüttelt, bis eine Probe des Filtrats keine Spur von Baryum mehr enthält. Da dies meist eine Stunde dauert, so bedient man sich zweckmässig der Schüttelmaschine. Dann wird abgesaugt, das Filtrat mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleiacetat gefällt. Das weinsaure Blei wird sorgfältig ausgewaschen, dann in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Eindampfen reine Weinsäure.

Das Imid vom Schmp. 178° ergab so unveränderte *d*-Weinsäure, die in 10procentiger wässriger Lösung einen Drehungswinkel von 1.38° im Decimeterrohr zeigt.

Nun wurde das Imid vom Schmp. 152—154°, das in 1.71proc. alkoholischer Lösung im Zweidecimeterrohr eine Ablenkung der Polarisationsebene um 3.21° zeigte, in derselben Weise behandelt und lieferte eine Weinsäure, die in 10proc. Lösung einen Drehungswinkel von 0.81° ergab. Daraus folgt, dass diese Weinsäure mit *m*- oder *r*-Weinsäure gemengt ist, und dies wieder führt dazu, das bei 153° schmelzende Imid als ein Gemenge eines *d*-Weinsäureimids mit Traubensäure- oder Mesoweinsäure-Imid anzusehen. Eine solche Auffassung wird um so

berechtigter, wenn man die Drehungswinkel der Imide mit den Drehungswinkeln der daraus dargestellten Weinsäuren in Proportion stellt.

Das bei 178° schmelzende Imid dreht nämlich im Zweidecimeterrohr in 1.71 procentiger absolut alkoholischer Lösung 5.68° nach rechts, und man hat

$$5.68^0 : 3.21^0 = 1.38 : x,$$

wo x zu 0.78 berechnet wird, während die Beobachtung 0.81 ergab.

Jeder Zweifel an der Richtigkeit der Auffassung, wonach das bei 153° schmelzende Imid ein Gemenge von *d*- und *r*-Weinsäure-Methylimid darstellt, wurde durch Herstellung eines solchen Gemenges gehoben.

Das Traubensäuremethylimid, das in ähnlicher Weise, wie die Weinsäureimide, dargestellt werden kann, schmilzt bei 157.5—158°.

Mengt man 1.7106 g *d*- mit 1.2897 g *r*-Weinsäuremethylimid, löst sie und verdampft zur Trockne, so schmilzt das Product bei 152 bis 153°, zeigt im 2-Decimeterrohr in 1.71 procentiger, absolut alkoholischer Lösung eine Drehung von 3.05°. Durch Umkrystallisiren fällt die Drehung auf 2.77° usw.

Aethyltartrimid.

Dasselbe wurde genau wie das Methylimid dargestellt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt zuerst ein Körper, dessen Schmelzpunkt nach gehöriger Reinigung bei 171—174° liegt, und der zweifellos das *d*-Aethyltartrimid darstellt. Die Analyse ergab mit der Formel $C_6H_9NO_4$ übereinstimmende Zahlen:

Ber. Procente:	C 45.28,	H 5.7,	N 8.8.
Gef. »	» 45.4,	» 6.02,	» 9.1.

Das Molekulargewicht wurde zu 150 gefunden, während 159 von der Formel gefordert wird. Das spec. Drehungsvermögen wurde in wässriger Lösung

bei 5.74	procentiger	Lösung	zu 164.9°
» 7.32	»	»	» 165.6°
» 8.57	»	»	» 166.2°

gefunden.

Neben diesem Imid findet sich in den Lösungen ein Körper, der auch dieselbe Zusammensetzung, den Schmelzpunkt 160—162° und ein niedrigeres Drehungsvermögen besitzt. Offenbar muss derselbe auch wieder als ein Gemenge aufgefasst werden, was nicht weiter nachgewiesen wurde.

Benzoylmethyltartrimide.

Zunächst wurde versucht, derartige Körper aus Benzoylweinsäure darzustellen. Eine solche beschreibt bereits Dessaignes, der sie

aus Benzoësäure und Weinsäure erhalten haben will[1]). Es war mir jedoch nicht möglich, nach dieser Methode etwas gut Charakterisirtes zu erhalten. Dagegen gelingt die Darstellung der Benzoylweinsäure leicht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Weinsäure. Die so gewonnene Benzoylweinsäure hat sehr merkwürdige Eigenschaften, die mir eine nähere Untersuchung wünschenswerth erscheinen lassen. Doch verschiebe ich die Besprechung auf später, da sich die betr. Imide viel leichter durch Benzoylirung des oben beschriebenen Methyltartrimids darstellen lassen.

Benzoylchlorid wirkt schon bei Wasserbadtemperatur auf Methyltartrimid unter Salzsäureabspaltung ein. Es entsteht dabei aber, selbst wenn man weit weniger als 1 Molekül Chlorid auf 1 Molekül Imid anwendet, vorzugsweise die Dibenzoylverbindung, während das Monobenzoyltartrimid nur in untergeordneten Mengen auftritt. Dieses wurde daher nur flüchtig untersucht. Es lässt sich von der Dibenzoylverbindung durch Aether, worin es ganz unlöslich ist, trennen, bildet hübsche Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisirt werden können, und schmilzt bei 160—161°. Die Analyse gab auf die Formel $C_{19}H_{11}NO_5$ stimmende Zahlen:

Ber. Procente:	C 57.84,	H 4.42.	
Gef. »	» 58.19,	» 4.9.	

Dibenzoylmethyltartrimid erhält man ausschliesslich, wenn man Methyltartrimid mit 2 Molekülen Benzoylchlorid im kochenden Wasserbad mehrere Stunden erhitzt. So entsteht ein flüssiges Product, das man mit heissem Wasser mehrfach behandelt, um alles unveränderte Methylimid und alle Benzoësäure zu entfernen. Der Rückstand wird dann aus Alkohol 2—3 Mal umkrystallisirt, wobei man farblose glänzende Prismen erhält, die lufttrocken bei etwa 68° schmelzen oder doch wenigstens sofort zu einer durchsichtigen Flüssigkeit schmelzen, wenn man sie in einen vorher auf 68° erhitzten Schmelzpunktsapparat hineinbringt. Diese Substanz enthält Krystallalkohol, aber kein ganzes Molekül, ihre Analysen stimmen am besten zur Formel

$$4\,C_{19}H_{15}NO_6\,,\,3\,C_2H_6O.$$

Ber. Procente:	Alkohol 8.9,	C 63.48,		H 5.03.
Gef. »	» 8.64,	» 63.72,	63.46,	» 5.57, 5.48.

Der Alkohol wird schon bei wenig erhöhter Temperatur abgegeben. In einigen Stunden bei 60°, in noch kürzerer Zeit bei 100°. Auffallender Weise entsteht dabei aber nicht derselbe Körper, sondern es entstehen zwei isomere Verbindungen, je nach der Temperatur, bei der die Zersetzung vorgenommen wird. Vertreibt man den Alkohol im Trockenapparat bei 100°, so schmilzt die Substanz und bleibt geschmolzen. Bei Anwendung kleiner Mengen sind nur 1—2 Stunden

[1]) Jahresber. 1857. 307.

bis zur völligen Vertreibung des Alkohols nöthig, und beim Erkalten erstarrt die Substanz zu einer durchsichtigen, glasartigen, spröden Masse, die sich zu einem weissen Pulver zerreiben lässt. Dieses α-Dibenzoyltartrmethylimid schmilzt bei 56°, d. h. es schmilzt rasch und vollständig, sobald man es in einen auf diese Temperatur erhitzten Raum bringt. Seine Zusammensetzung entspricht dem Dibenzoylmethyltartrimid, d. h. der Formel $C_{19}H_{15}NO_6$.

Ber. Procente: C 64.59, H 4.25, N 3.99.
Gef. » » 64.59, » 4.6, » 4.61.

Das Molekulargewicht wurde in Benzol, worin es sich leicht löst, nach der kryoskopischen Methode bestimmt und ergab in 1.12 procentiger Lösung 304.9, in 2.21 procentiger Lösung 307.4, während die Theorie 353 verlangt.

Dieses α-Dibenzoylmethyltartrimid geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei etwas erhöhter Temperatur, die aber unter dem Schmelzpunkte liegen muss, rascher in die β-Verbindung, die bei 106—108° schmilzt, über.

Zur Darstellung des β-Dibenzoylmethyltartrimids geht man zweckmässig von der oben beschriebenen Krystallalkoholverbindung aus und erwärmt sie etwa 6—10 Stunden auf 60°, so dass der Alkohol vollständig ohne Schmelzung vertrieben wird. Der Rückstand, der bei weiterem Erwärmen keine Gewichtsabnahme mehr zeigen darf, schmilzt glatt bei 106—107°. Er hat auch die Zusammensetzung $C_{19}H_{15}NO_6$, wie aus der Analyse hervorgeht:

Analyse: Ber. Procente: C 64.59, H 4.25.
Gef. » » 64.66, » 4.74.

Auch das Molekulargewicht, das durch Gefrierpunktserniedrigung im Benzol bestimmt wurde, stimmt annähernd mit der Formel $C_{19}H_{15}NO_6$. Gefunden wurde bei 2.2 pCt. M = 301, bei 3.3 pCt. M = 315.8, bei 3.8 pCt. M = 327, während M = 353 berechnet ist. Beim Schmelzen verwandelt sich die β-Verbindung wieder in die isomere α-Verbindung. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gehen beide in den ursprünglichen, Krystallalkohol enthaltenden Körper über. In anderen Lösungsmitteln scheinen aber die Unterschiede bestehen zu bleiben. So ist z. B. in Aether die β-Verbindung schwerer löslich und bleibt beim Verdunsten sofort gut krystallisirt zurück, während die α-Verbindung in öligen Tropfen bleibt, die allmählich erhärten und undurchsichtig werden. Auch das optische Drehungsvermögen der β-Verbindung in Aether ist etwas grösser, als das der α-Verbindung; doch habe ich dies wegen der Fehler, die durch die grosse Flüchtigkeit des Aethers entstehen können, nicht genau verfolgt. Dagegen habe ich die Lösungen in Essigester einer näheren optischen Prüfung unterzogen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

	α-Verbindung.			β-Verbindung.		
	Procentgehalt	Drehungswinkel	Spec. Gew.	Procentgehalt	Drehungswinkel	Spec. Gew.
I.	6.20	10.1°	—	6.30	10.6°	—
II.	7.93	13.2	0.9057	7.93	13.56	0.9059
III.	9.28	15.287	—	9.34	16.0	—
IV.	9.33	15.16	—	9.38	16.1	—
V.	14.31	24.20	—	14.35	25.0	—
VI.	15.83	27.38	0.9325	15.84	28.1	0.9349

Aus II. und VI. wurden die Drehungsvermögen berechnet und gefunden für

	α	β
II.	183.9	188.8.
VI.	185.7	189.8.

Wenn auch die Unterschiede nicht bedeutend sind, so treten sie doch zu constant auf, um sie als Versuchsfehler betrachten zu können. Es erscheint mir daher vorläufig angezeigt, die Isomerie als Stereomerie zu deuten, wenn auch weitere Versuche ausgeführt werden sollen, um eine endgültige Entscheidung zu treffen. Wenn hier aber, wie doch immerhin sehr wahrscheinlich ist, Stereoisomerie vorliegt, so ist sie zweifellos nur durch einen asymmetrischen Stickstoff zu erklären.

Theoretisches.

Es sind jetzt drei Reihen von Thatsachen bekannt, bei denen höchst wahrscheinlich optische Isomerie vorliegt, die nicht durch den asymmetrischen Kohlenstoff erklärt werden kann, und bei der ich, wie schon in meiner ersten Mittheilung besprochen, einen asymmetrischen Stickstoff annahm.

Es scheint mir aber jetzt an der Zeit, meine Auffassung des asymmetrischen Stickstoffs etwas präciser darzulegen.

Nachdem eine grosse Zahl von Versuchen, die von verschiedenen Forschern, aber namentlich auch von mir, mit rein negativem Erfolg ausgeführt wurden, um optisch active Stickstoffverbindungen herzustellen, die kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, glaube ich vorläufig von der Idee eines asymmetrischen Stickstoffs, in dem Sinne des asymmetrischen Kohlenstoffs, absehen zu sollen, d. h. ich glaube nicht mehr, dass es möglich sein wird, Stickstoffverbindungen herzustellen, die den polarisirten Lichtstrahl abzulenken vermögen, wenn sie nicht ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Dagegen verstehe ich unter asymmetrischem Stickstoff ein solches Atom, das die durch die asymmetrischen Kohlenstoffatome hervorgerufene optische Activität zu modificiren vermag, wie es einstweilen constatirt

ist bei dem Isoconiin, bei den Benzylmalimiden und den Dibenzoylmethyltartrimiden[1]).

Ein asymmetrisches Stickstoffatom definire ich weiter dahin, dass zwei Valenzen desselben einer ringförmigen Verbindung angehören müssen, während die dritte in anderer Weise gebunden ist, und zwar darf der Ring weder eine Symmetrie noch eine Pseudosymmetrie besitzen, wird also im Allgemeinen optisch activ sein[2]).

Dadurch nun, dass die dritte Stickstoffbindung dem Ring gegenüber zwei, bei manchen Ringen vielleicht auch vier, Gleichgewichtslagen anzunehmen vermag, wird der optische Schwerpunkt des Moleküls verrückt, und es entstehen Stereoisomere, wie sie in den besprochenen Fällen thatsächlich beobachtet wurden.

Ich behalte mir vor, diese Gedanken weiter auszuführen, sobald das Thatsachenmaterial ein grösseres geworden ist, um derartige Speculationen zu rechtfertigen.

Hrn. Dr. Klingenstein, der mich bei diesen und den in der vorausgehenden Abhandlung beschriebenen Versuchen in ausgezeichneter Weise unterstützte, sage ich besten Dank.

---

512. Hermann Wende: Die Imide der Traubensäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau; mitgetheilt von A. Ladenburg.]

(Eingegangen am 23. November.)

Die Imide der Traubensäure entstehen nach der bekannten Methode. Man stellt zunächst das Biracemat des Alkylamins dar und erhitzt dasselbe im Oel- oder Metallbad bis über den Schmelzpunkt, und zwar so lange, bis sich keine Wasserdämpfe mehr entwickeln.

Das Imid selbst ist in dieser Art nicht zu erhalten, wenigstens war es nicht möglich, aus dem Reactionsproduct einen charakterisirten Körper zu gewinnen.

Methylimid. Das Biracemat des Methylamins krystallisirt aus Alkohol in derben Krystallen, die bei 188° schmelzen. Bei 190° beginnt die Zersetzung, die auch bei dieser Temperatur zu Ende geführt wurde. Das Reactionsproduct wurde durch Thierkohle entfärbt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet glänzende Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind und bei 157—158° schmelzen.

---

[1]) Ich sehe hier absichtlich von dem Isopipecolin ab, auf das ich in einer späteren Abhandlung zurückkommen werde.

[2]) Bei racemischen Körpern ist die Asymmetrie des Stickstoffs noch nicht erwiesen, doch halte ich sie für wahrscheinlich.

Analyse: Ber. für $C_6H_7NO_4 = C_2H_2(OH)_2(CO)_2NCH_3$.
Procente: C 41.38, H 4.83, N 9.66.
Gef. » » 41.61, » 5.28, » 9.93.

Aethylimid. Das Biracemat des Aethylamins krystallisirt in kleinen farblosen Krystallen und schmilzt bei 142—143°. Die Zersetzung beginnt bei 150°, wird aber erst bei 160—162° vollständig. Das Imid schmilzt bei 179°.

Analyse: Ber. für $C_8H_9NO_4$.
Procente: C 45.28, H 5.66, N 8.8.
Gef. » » 45.66, » 6, » 8.99.

Propylimid. Das Propylaminsalz schmilzt bei 147°. Die Zersetzungstemperatur liegt bei 162—165°. Man erhält eine nur schwach braun gefärbte Schmelze, aus der das Imid leicht in guter Ausbeute gewonnen wird. Dieses bildet glasglänzende Nadeln von der Formel $C_7H_{11}NO_4$.

Procente: C 48.56, H 6.36, N 8.09.
Gef. » » 48.86, » 6.67, » 8.15.

Anilinbiracemat scheidet sich sofort aus, wenn molekulare Mengen von Traubensäurelösungen mit Anilin gemengt werden. Es krystallisirt bei langsamer Verdunstung in grossen säulenförmigen Krystallen mit glänzenden Flächen. Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das sie beim Trocknen über Schwefelsäure und bei 100° verlieren.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NO_6 . H_2O$.
Procente: H_2O 6.90.
Gef. » » 7.03, 6.90.

Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 173°, musste aber zur vollständigen Zersetzung bis auf 190° erhitzt werden.

Phenylimid entsteht nur in kleiner Menge: es bildet glänzende Blättchen, die bei 235—236° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9NO_4$.
Procente: C 57.97, H 4.35, N 6.76.
Gef. » » 58.22, » 4.46, » 7.03.

Benzylimid. Das Biracemat des Benzylamins schmilzt bei 178° und zersetzt sich bei 180°. Das dabei gewonnene Benzylimid krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, aus Eisessig in glimmerartigen Blättchen; es schmilzt bei 168°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NO_4$.
Procente: C 59.73, H 4.98, N 6.33.
Gef. » » 59.88, » 5.27, » 6.44.

Beim Erhitzen des schwer löslichen Biracemates des α-Naphtylamins auf 190—195° wurde eine gelbbraune Schmelze erhalten, die mit Alkohol ausgekocht und dann in Chloroformlösung mit Thierkohle behandelt wurde. Der so erhaltene gelbe krystallinische Körper wurde durch Umkrystallisiren aus Aceton in gelben, glasglänzenden Nadeln

erhalten, die bei 330° noch nicht schmolzen, und deren Analyse nahezu auf die Formel $C_{24}H_{18}N_2O_3$ stimmt.

Procente:	C 75.39,	H 4.71,	N 7.33.
Gef. »	» 76.01,	» 4.65,	» 7.26.

Vielleicht hat der Körper die Constitution

$$\begin{array}{l} CNC_{10}H_7 \\ (CHOH)_2 \quad NC_{10}H_7 \\ CO \end{array}$$

518. O. Emmerling: Beitrag zur Kenntniss der Eiweissfäulniss.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Ueber Eiweissfäulniss liegen bereits zahlreiche Arbeiten vor, welche sich theils auf chemischem, theils auf physiologischem Gebiete bewegen. Da die angewandten Materialien sowohl wie die Versuchsbedingungen verschieden waren, so kann es nicht Wunder nehmen, dass die Resultate ebenfalls von einander abweichen; in den wenigsten Fällen ist mit einheitlichen Stoffen gearbeitet worden; die nähere Bestimmung der Fäulnisserreger ist früher fast stets unterlassen worden. Nencki und Brieger waren die Ersten, welche hierin eine dankenswerthe andere Richtung einschlugen, indem sie sich bei ihren zahlreichen Arbeiten über Fäulnissproducte einheitlicher Organismen bedienten, wodurch Nebenwirkungen und Zufälligkeiten ausgeschlossen wurden.

Die im Nachstehenden angeführten Versuche erstrecken sich auf zwei Eiweisskörper, welche allerdings, vom chemischen Standpunkte betrachtet, sicher nicht einheitlich sind, deren Trennung in mehrere Bestandtheile indessen nicht oder sehr unvollkommen gelungen ist. Als Fäulnisserreger wurden zwei Mikroorganismen verwendet, welche in Reincultur vorlagen. Es sei gleich hier bemerkt, dass das Eindringen fremder Organismen während der Versuche auf das Sorgfältigste vermieden, und nach Beendigung derselben stets die Abwesenheit fremder Eindringlinge bacteriologisch festgestellt wurde. Bei den zahlreichen Einzelversuchen wurde nur ein einziges Mal eine Verunreinigung solcher Art bemerkt, und das gewonnene Material von der Weiterverarbeitung ausgeschlossen.

Die Fäulniss von Weizenkleber durch Proteus vulgaris.

Der Kleber wurde durch Auskneten von Weizenmehlteig in rohem Zustande gewonnen. Da sich nicht alle Stärke auf diese Weise entfernen lässt, wurde die zähe Masse mit einem Malzauszuge versetzt

und so alle Stärke verzuckert. Nach wiederholtem Waschen war von Letzterer nichts mehr bemerkbar. Es folgte mehrmaliges Waschen mit Alkohol und Aether, wodurch auch Fette entfernt wurden. Das so möglichst gereinigte Material kam in Kolben von 3 Liter Inhalt in Portionen von je 200 g mit 2 Liter Wasser, 50 g Calciumcarbonat, etwas Kaliumphosphat und Magnesiumsulfat in den Koch'schen Dampfsterilisator, worin es 3 Tage hintereinander je ½ Stunde dem strömenden Dampfe ausgesetzt wurde. Darauf erfolgte Einsaat des Proteus, dessen Reincultur ich Herrn Dr. Günther vom Berliner hygienischen Institut verdanke.

Es kamen im Ganzen 600 g feuchten Klebers zur Verwendung; die Kolben blieben bei 37° im Brutschrank. Nach 4 Tagen machte sich ein säuerlich brotartiger Geruch bemerkbar, während gleichzeitig starke Gasentwickelung eintrat. Die Gase waren quantitativ nicht immer gleich zusammengesetzt, durchschnittlich bestanden sie aus 46 pCt. Kohlensäure, 38 pCt. Wasserstoff und 16 pCt. Stickstoff.

Vom 6. Tage an beruhigte sich die Flüssigkeit und entwickelte einen starken Fäulnissgeruch. Die Reaction wurde immer alkalischer, die zähe Masse des Klebers wurde bröcklich und verschwand allmählich ganz; auch war zu bemerken, dass ein Theil des Calciumcarbonats in Lösung gegangen war. Nach 14 Tagen resultirte endlich eine braune, übelriechende Flüssigkeit mit geringem Bodensatz.

Die stark alkalische Flüssigkeit wurde im Dampfstrom destillirt, das Destillat (A) auf flüchtige Basen und Phenole, der Rückstand (B) auf Säuren und nicht flüchtige Basen untersucht.

Das Destillat A.

Dasselbe war etwas getrübt, ohne feste Substanzen abzuscheiden. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde ihm durch Ausäthern Phenol entzogen. Dasselbe wurde durch Fällen mit Bromwasser und Umkrystallisiren des gelben flockigen Niederschlags aus Chloroform identificirt. Die so erhaltenen hellgelben Nadeln von Tribromphenolbrom schmolzen bei 118°.

0.2500 g gaben 0.4578 AgBr = 77.88 pCt. Br.
Berechnet für $C_6H_2Br_4O$ = 78.04 » »

Die aus 600 g Kleber gewonnene Menge Phenol betrug, abgesehen von unvermeidlichen Verlusten, 0.65 g.

Höhere Phenole konnten nicht nachgewiesen werden.

Aus der Menge der zur Neutralisation erforderlichen Salzsäure war auf nicht unbedeutende Quantitäten flüchtiger Basen zu schliessen. Die eingedampfte Lösung derselben hinterliess 17.5 g trockene salzsaure Salze, welchen durch wiederholtes Ausziehen mit absolutem Alkohol die organischen Basen entzogen wurden. Es ergaben sich so 15.5 g reines Chlorammonium und 1.05 g salzsaure organische

Basen, welche in absolutem Alkohol leicht löslich waren. Mit Natronlauge erwärmt, entwickelten sie starken Amingeruch; die Isonitrilreaction blieb aus. Mit Platinchlorid entstand in sehr concentrirter Lösung ein krystallinischer Niederschlag, welcher aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die orangefarbigen Krystalle bestanden aus dem Platindoppelsalze des Trimethylamins.

0.2131 g gaben 0.0791 g Platin = 37.11 pCt.
Berechnet für $[(CH_3)_3NHCl]_2PtCl_4$ = 37.2 «

Dimethylamin und andere flüchtige Basen konnten nicht aufgefunden werden.

Der Destillationsrückstand B.

In diesem Rückstand waren die entstandenen Säuren als Calciumsalze, ferner nicht flüchtige Basen. Da sich bei einem Vorversuch zeigte, dass Amylalkohol aus der braunen Lösung viel gefärbte Substanz, aber auch einen basischen Körper aufnahm, so wurde mit grösseren Mengen Amylalkohol ausgeschüttelt, und diesem durch salzsäurehaltiges Wasser die basische Substanz wieder entzogen; dieselbe hinterblieb als salzsaures Salz beim Verdampfen der wässrigen Lösung; Behandeln mit Thierkohle genügte, sie rein zu gewinnen. An der Luft zerfloss das Salz rasch; mit Platinchlorid entstand erst beim Verdampfen ein leicht lösliches Doppelsalz, wogegen Goldchlorid eine schwer lösliche, in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung erzeugte, welche nicht ganz scharf bei 227° (uncorr.) schmolz; die Menge des Goldsalzes betrug 0.305 g.

0.0929 g gaben beim Glühen 0.0401 g Gold = 43.16 pCt.

Aus diesem Befunde, sowie aus verschiedenen dafür als charakteristisch angegebenen Reactionen und endlich aus dem Vergleich mit einem künstlichen Präparate ging hervor, dass hier Betaïn vorlag, dessen Goldsalz $C_5H_{12}NO_2AuCl_4$ 43.07 pCt. Gold enthält.

Brieger[1]), welcher Betaïn aus zersetzten Miesmuscheln gewann, giebt den Schmelzpunkt des Goldsalzes zu 209° an. Dagegen fand E. Fischer[2]) 230—235°, was meinem Befunde weit näher liegt.

Es ist nicht unmöglich, dass in einer früheren Phase der Kleberfäulniss die Menge des Betaïns grösser ist, dass es sich aber im weiteren Verlaufe wieder zersetzt und zur Quelle für das Trimethylamin wird.

Beim Destilliren der mit Amylalkohol erschöpften und dann angesäuerten Flüssigkeit erhielt man eine reichliche Menge flüchtiger, stark nach Käse riechender Säuren, welche in Form ihrer Calciumsalze 36.5 g wogen. Die Säuren wurden durch fractionirte Fällung ihrer Silbersalze getrennt. Nach vielfachem Wiederholen dieser

[1]) Brieger, Ueber Ptomaïne. [2]) B. 1894, I, 167.

Manipulation und zahlreichen Krystallisationen gelang schliesslich die Trennung in mehrere wohlcharakterisirte Säuren. An der starken und lange andauernden Reduction der Silbersalze beim Erwärmen gab sich die Anwesenheit nicht unbedeutender Mengen Ameisensäure kund.

Ferner wurde Essigsäure isolirt.

0.2050 g gaben 0.1321 g Ag = 64.4 pCt.
Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$ = 64.6 »

Das Silbersalz der in grösster Menge entstandenen Säure enthielt 55.2 pCt. Silber.

0.3122 g gaben 0.1726 g Ag = 55.2 pCt.
Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$ = 55.3 »

Es lag hier also Buttersäure vor und zwar, aus der Ausscheidung reichlicher Krystalle beim Erwärmen einer gesättigten Lösung des Calciumsalzes zu schliessen, normale Buttersäure. Die aus dem Silbersalze abgeschiedene Säure siedete bei 162–163°.

Die Menge der gewonnenen Buttersäure betrug 18 g.

Die zwischen Essigsäure und Buttersäure liegende Propionsäure war nicht entstanden; aus den Analysen allerdings sehr geringer Mengen anderer Fractionen, welche 49.2 pCt. Silber aufwiesen, muss geschlossen werden, dass etwas höhere Fettsäuren vorhanden waren.

Da bei der Fäulniss eiweisshaltiger Körper so häufig giftige Ptomaïne entstehen, so wurde ein besonderer Versuch nach dieser Richtung hin angestellt. Die Methode war die von Brieger (l. c.) angegebene. In ganz geringer Menge erhielt ich einen krystallinischen Körper, welcher keine charakteristischen Reactionen gab und, einem Meerschweinchen subcutan eingespritzt, ohne jede sichtbare Wirkung war. Es ist dies um so auffallender, als nach den Angaben Hauser's[1], des Entdeckers der Proteusarten, mehrere dieser Mikroben bei ihrem Wachsthum auf thierischem Eiweiss giftige Stoffwechselproducte hervorbringen sollen.

Fäulniss von Eieralbumin durch Staphylococcus pyogenes aureus.

Ueber Eiweisszersetzung durch obigen Eitererreger liegen Arbeiten von Buchner, Leber, C. Fränkel, Brieger, Lübbert u. A. vor. Die Angaben widersprechen sich zum Theil, namentlich was die Bildung giftiger Producte betrifft. Brieger konnte kein Toxin isoliren; Lübbert[2]) fand, dass Eiweiss überhaupt schwer von dem Mikroben angegriffen wird, dass sich dann wohl Peptone, aber keine Amidosäuren bilden. Dass die Wirkung der Eiterbacterien nicht auf Erzeugung giftiger Stoffwechselproducte zurückzuführen sei, hat H. Buchner wahrscheinlich gemacht; welcher sie einem »positiv chemo-

[1]) Ueber die Fäulnissbacterien und deren Beziehung zur Septicaemie.
[2]) Biologische Spaltpilzuntersuchungen.

taktischen« Einfluss, d. h. einer Ansammlung der Leukocyten aus der Blutbahn zuschreibt.

Ich fand, dass Eieralbumin, welches unter den nöthigen Cautelen steril in Kolben gefüllt war, bei 37° vom Staphylococcus rasch angegriffen wird. Die Kolben enthielten ausserdem Nährsalze und kohlensauren Kalk. Die Luft war vor Beginn des Versuches vollständig durch Wasserstoff verdrängt. Nach 4 Tagen entwickelten sich wenig, aber sehr übelriechende Gase; nach 14 Tagen war eine dünne Flüssigkeit entstanden, welche beim Erwärmen starke Jodolreaction gab.

Bezüglich der weiteren Verarbeitung kann ich auf das bei Proteus Gesagte verweisen, sie war im Ganzen dieselbe. Ausser Phenol wurde hier im wässrigen Destillat noch Indol und Scatol gefunden, welche durch heisses Wasser getrennt und an ihrem Schmelzpunkte, beziehungsweise ihrer Pikrinsäureverbindung, erkannt wurden.

Von flüchtigen Säuren, welche diesmal durch Ausäthern des sauren Destillats gewonnen und durch Fractioniren getrennt wurden, waren vorhanden:

Ameisensäure:	starke Reaction	aus 860 g Eiweiss.
Essigsäure:	2.5 g	
Propionsäure:	0.6 »	
Buttersäure:	10.8 »	
Höhere Fettsäuren:	0.5 »	

Die Säuren wurden als Silbersalze analysirt. Die flüchtigen Basen bestanden, neben einer Spur einer an der Isonitrilreaction erkennbaren primären Base, aus 3.3 g Trimethylamin und sehr viel Ammoniak.

Durch Ausschütteln mit Amylalkohol konnte weder Betaïn, noch eine andere Base gewonnen werden.

Die nicht flüchtigen Säuren bestanden aus Oxalsäure und Bernsteinsäure. Von ersterer waren reichliche Mengen (ca. 2 g) vorhanden, Bernsteinsäure nur 0.3 g. Ich habe gefunden, dass auch in peptonhaltigen Bouillonculturen des Staphylococcus aureus Oxalsäure in grösserer Menge entsteht.

Da ich den Staphylococcus in reichlicher Menge in Händen hatte, so habe ich mit ihm noch einige Versuche unternommen, um festzustellen, ob dieser Pilz Enzyme enthält, welche gewisse Polysaccharide spalten können. Es war eine Kultur von ca. 1 Liter Bouillon vorhanden, worin ein reichlicher Schlamm des Mikroben entstanden war. Derselbe wurde auf einem Kitasato'schen Filter gesammelt, gewaschen und nach dem Abschaben gewogen. Mittels einer Aufschwemmung in Wasser wurde der Pilz annähernd in gleicher Menge auf verschiedene Polysaccharidlösungen vertheilt und zwar so, dass auf 25 ccm jeder solchen 2 procentigen Lösung 0.05 g des Pilzes kamen. Nach Zusatz von

Toluol gelangten die in Fläschchen befindlichen Flüssigkeiten 24 Stunden in den Brutschrank bei 35°. Weder Rohrzucker, noch Stärke, Glycogen, Maltose und Milchzucker waren gespalten worden. Bei Stärke war bereits Fermi[1]) zu demselben Resultat gekommen.

514. O. Emmerling: Ueber einen neuen aus Glycerin Buttersäure erzeugenden Bacillus.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei der Wiederholung der so interessanten Versuche von Albert Fitz[2]) über Spaltpilzgährungen wollte es mir nie gelingen, des Mikroorganismus habhaft zu werden, welcher aus Glycerin Butylalkohol erzeugt, welchen Fitz aus Kuhexcrementen gezüchtet und Bacillus butylicus genannt hat. Spätere Autoren, welche zwischen einer grösseren Anzahl unter sich und dem Fitz'schen ähnlicher Bacterien zu unterscheiden hatten, haben die Existenz des letzteren als Individuum geleugnet; doch wird er neuerdings wieder in den Classificationen der Buttersäurebacterien aufgeführt, und speciell Bejerinck[3]) identificirt ihn mit dem von ihm auf Getreide gefundenen Granulobacter saccharobutyricum.

Fitz gewann, wie erwähnt, seinen Bacillus aus Kuhexcrementen, welche in verdünnter Glycerinlösung in kurzer Zeit stürmische Gährung hervorriefen.

Die Fütterung der Kühe ist ohne Zweifel auf das Vorhandensein gewisser Mikroorganismen in deren Dünger von Einfluss, und dies mag der Grund sein, dass der von Fitz bei Elsässer Kühen gefundene erwähnte Gährungserreger bei anderen nicht vorkommt. Im Kuhdünger aus Berliner Ställen, aus Thüringen, dem Harz und Oldenburg konnte ich die charakteristischen Formen des Fitz'schen Bacillus nicht finden. Bei diesen Versuchen stiess ich jedoch häufig auf zahlreiche Bacterien, aus denen ich durch Plattenculturen ein Individuum isoliren und rein züchten konnte, welches von den ihm sonst nahestehenden Buttersäure- und Heu-Bacterien deutlich unterschieden werden kann.

Diese Bacillen wurden durch Eintragen von Kuhexcrementen in Wasser mit 5 Procent Glycerin und stickstoffhaltigen und mineralischen Nährstoffen, genau nach der Angabe von Fitz, und Stehenlassen bei 37° gewonnen. Es trat zwar Gährung ein, doch war sie

[1]) Centralbl. Bact. 12, 714.
[2]) Diese Berichte 8 und folgende.
[3]) Centralbl. Bact. 15, 171.

in kurzer Zeit vorüber. Nach 3 Tagen fanden sich in der Flüssigkeit zahlreiche Sporen, aus denen in bekannter Weise vermittelst Plattenculturen einheitliche Mikroorganismen gezüchtet wurden.

Der erhaltene Bacillus, den ich seiner Herkunft entsprechend bacillus boocopricus nennen will, bildet ziemlich lange, an den Enden abgerundete Stäbchen von etwas wechselnder Länge. In der Mitte der Bacillen sitzen die Sporen; oft bilden zwei Individuen eine Kette. Hierin und in ihrer Bewegung sind sie dem bacillus subtilis sehr ähnlich, sodass eine mikroskopische Unterscheidung ohne Weiteres schwierig sein dürfte, doch unterscheidet er sich von dem Heubacillus durch das Fehlen von Geisseln und dadurch, dass er Gelatine nicht verflüssigt. Clostrydriumformen wurden nie gefunden. Der Pilz wächst gut auf Gelatine; auf Agar-Agar bildet er grauweisse Beläge; auch Kartoffel ist ein gutes Nährsubstrat. Das Wachsthum ist bereits bei gewöhnlicher Temperatur ein schnelles, das Temperaturoptimum liegt jedoch bei 34—37°. Luftabschluss bedingt zwar kein Absterben des Organismus, hemmt aber das Wachsthum, sodass er zu den ausgesprochenen Aerobiern zu zählen ist.

Nach den gewönlichen Methoden lässt sich der Bacillus leicht färben, dagegen gelingt die Sporenfärbung ziemlich schwierig.

In Bouillon erzeugt der Bacillus kein Indol. Aus Glycerin bilden sich bei 36° in Gegenwart von kohlensaurem Kalk, als Hauptproducte Methylalkohol, Essigsäure und Buttersäure; daneben Spuren von Ameisensäure und Bernsteinsäure. Von Butylalkohol findet sich keine Spur. Die Versuche wurden bei Gegenwart und in Abwesenheit von Sauerstoff ausgeführt; in letzterem Falle hörte die Thätigkeit des Bacillus schnell auf. Bei der Gährung bleibt das meiste Glycerin unverändert; aus 200 g wurden nur 6 g Alkohol, 4.5 g Essigsäure und 7 g Buttersäure (normal) gewonnen.

Aus Traubenzucker erzeugt der Bacillus Aethylalkohol und Milchsäure neben Spuren Bernsteinsäure. Die Milchsäure wurde als Zinksalz analysirt. Die Lösung derselben drehte die Ebene des polarisirten Lichtes nach links; es lag demnach Rechtsmilchsäure vor.

0.3410 g Zinksalz gaben 0.1010 g ZnO = 27.7 pCt.
Berechnet für $C_3H_5O_3)_2Zn + 2\,H_2O$ = 27.0 pCt.

Aus Milchzucker entsteht unter gleichen Bedingungen ebenfalls Alkohol und Rechtsmilchsäure und mehr Bernsteinsäure: aus 20 g Milchzucker 0.75 g Bernsteinsäure.

Rohrzucker, Stärke, Amygdalin spaltende Enzyme bildet der Bacillus nicht.

515. O. Emmerling: Zur Frage, wodurch die Giftigkeit arsenhaltiger Tapeten bewirkt wird.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Trotz mancher Versuche liegt die Frage über die Ursache von Vergiftungserscheinungen in Räumen mit arsenhaltigen Tapeten immer noch offen. Die Einen schieben dieselbe auf einen mechanischen Verstäubungsprocess, andere auf die Wirkung von Organismen, welche Arsenwasserstoff erzeugen sollen.

Es schien mir daher nicht ohne Nutzen, eine Reihe von Versuchen zur Lösung der Frage auszuführen. Zunächst wurden Bouillonculturen verschiedener Bacterien, und zwar von: bacillus prodigiosus, violaceus, subtilis, anthracis, fluorescens liquefaciens, proteus vulgaris, mehreren Sarcinen und Mikrococcen, mit 0.5 pCt. arseniger Säure versetzt, und ein langsamer Luftstrom durch die Kolben geleitet, welcher darauf mehrere Röhren mit Silbernitrat-Lösung passirte. Die Temperatur schwankte je nach der Eigenart der Bacterien von 18—37°. Arsenwasserstoff wurde nicht erzeugt.

Dann kamen Schimmelpilze an die Reihe, und zwar: Penicillium glaucum, mucor mucedo und corymbifer, Aspergillus glaucus und fumigatus. Dieselben wuchsen auf Brotbrei mit 0.2 pCt. arseniger Säure sehr gut, erzeugten aber auch nach mehrwöchentlichem Wachsthum keine Spur von Arsenwasserstoff.

Gewöhnliche Bierhefe gährt in arsenhaltiger Traubenzucker-Lösung gut, erzeugt aber keinen Arsenwasserstoff.

Endlich wurde noch ein Versuch angestellt, welcher sich den wirklichen Verhältnissen möglichst anpasste. Grössere Streifen Filtrirpapier wurden mit Stärkekleister und Schweinfurter Grün überzogen und mehrere Tage der Luft ausgesetzt. Nachheriges Einbringen in einen stets feucht gehaltenen Cylinder, durch den Luft gesaugt wurde, bewirkte das Heranwachsen zahlreicher Colonien von Schimmelpilzen, Hefearten und Bacterien, ohne dass auch in diesem Falle Arsenwasserstoff nachgewiesen werden konnte.

Diese Versuche machen die Annahme, dass Mikroorganismen aus arsenhaltigen Tapeten Arsenwasserstoff entwickeln, sehr unwahrscheinlich. Vorgekommene Vergiftungserscheinungen sind jedenfalls auf Verstäubung zurückzuführen.

516. Wilhelm Traube und E. Hoffa: Ueber die Hydrazinoessigsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 30. November.)

Durch Reduction mit Natriumamalgam haben vor Kurzem W. Traube und G. G. Longinescu die Isonitramin-Fettsäuren in die entsprechenden Hydrazinosäuren übergeführt [1]); und zwar haben sie auf diesem Wege die Hydrazino-Propionsäure, -Buttersäure und -Valeriansäure erhalten.

Durch eine kleine Abänderung des von Traube und Longinescu zur Gewinnung dieser Hydrazinosäuren benutzten Verfahrens ist es uns neuerdings auch gelungen, das damals nicht dargestellte einfachste Glied der Reihe, die Hydrazinoessigsäure, zu gewinnen.

Zu ihrer Darstellung wurde eine Lösung von Isonitraminessigsäure mit Natriumamalgam bei ungefähr 0° behandelt, während zweckmässig durch zeitweisen Zusatz von Schwefelsäure die Lösung schwach sauer erhalten wurde.

Die sich hierbei bildende Hydrazinoessigsäure kann man nicht, wie ihre Homologen, durch Ausschütteln mit Benzaldehyd aus der Lösung isoliren. Auf Zusatz dieses Aldehyds entsteht weder ein Niederschlag in der Flüssigkeit, noch lässt sich durch Ausäthern derselben die gesuchte Benzaldehydverbindung der Hydrazinosäure gewinnen.

Wendet man jedoch Salicylaldehyd an Stelle des Bittermandelöls an, so scheidet sich aus der Lösung sehr bald das Condensationsproduct der Hydrazinoessigsäure mit jenem Aldehyd als krystallinischer Niederschlag aus.

Diese Oxybenzalverbindung ist in reinem Zustande fast farblos, nimmt aber an der Luft bald gelbe Farbe an. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Von Benzol wird sie in der Hitze reichlich, viel weniger in der Kälte aufgenommen, weshalb man sie zweckmässig durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel reinigt. In Wasser ist die Säure kaum löslich; leicht jedoch in Ammoniak und Alkalien.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(OH)CH{:}N.NHCH_2COOH$.

Procente: C 55.67, H 5.15, N 14.44.

Gef. » » 55.45, » 5.52, » 14.62.

Die Oxybenzal-Hydrazinoessigsäure kann in zwei — vermuthlich raum-isomeren — Modificationen erhalten werden, von denen die eine bei 78°, die andere bei 105° schmilzt.

[1]) Diese Berichte 29, 670.

Durch Abspaltung von Salicylaldehyd entsteht aus ihr die freie Hydrazinoessigsäure, welche in reinem Zustande farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 145° bildet.

Dieselben lösen sich äusserst leicht in Wasser, kaum in absolutem Alkohol und Aether. Fehling'sche Lösung wird durch sie schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt.

Von den Salzen der Säure wurde das schön krystallisirende, bei 156° schmelzende Jodhydrat analysirt.

Analyse: Ber. für $HJ . H_2NNHCH_2COOH$.

Procente: C 10.95, H 3.20, N 12.79, J 58.45.

Gef. » » 11.19, » 3.46, » 12.81, » 58.17.

Die weitere Untersuchung der Hydrazinoessigsäure behalten wir uns vor[1]).

---

517. C. Harries: Stereochemische Untersuchungen in der Piperidinreihe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen vom Verfasser. Vorläufige Mittheilung.)

Zu Anfang dieses Jahres habe ich der Gesellschaft Mittheilung über die leichte Bildung von Oximen der cyclischen Acetonbasen[2]) gemacht. Eines derselben, das Vinyldiacetonaminoxim hatte ich mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure in der Kälte zu dem *p*-Aminotrimethylpiperidin reducirt. Im Verlauf meiner weiteren Untersuchung fand ich, dass dasselbe Oxim mit Natrium und Amylalkohol in der Wärme in ein isomeres *p*-Aminotrimethylpiperidin übergeführt wird. Diese beiden Amine unterscheiden sich besonders durch ihre Chlorhydrate, von denen sich das erstere für gewöhnlich in öliger, letzteres dagegen in schön krystallinischer Form bildet. Bei der Zersetzung dieser beiden Basen mit salpetriger Säure erzeugt man zweierlei

[1]) Hydrazinoessigsäure entsteht auch durch Reduction der Methyl-Isonitraminessigsäure. Man erhält letztere in Gestalt ihres schön krystallisirenden Kaliumsalzes, $H_3CO_2N_2 . CH_2COOK$, wenn man den durch Behandlung des isonitraminessigsauren Silbers mit Jodmethyl gebildeten Dimethylester, $H_3CO_2N_2 . CH_2COOCH_3$ durch Kali verseift.

Wie aus diesem Uebergange der Methylisonitraminessigsäure in Hydrazinoessigsäure hervorgeht, haftet in jener das Methyl nicht am Stickstoff, sondern am Sauerstoff. Die Verbindung ist hiernach wohl als ein Analogon des kürzlich von Bamberger (diese Berichte 29, 2411) vermittelst Diazomethan dargestellten Methylesters des Nitrosophenylhydroxylamins anzusehen.

W. Traube.

[2]) Diese Berichte 29, 521.

Alkamine. Von E. Fischer[1]) ist früher schon ein Vinyldiacetonalkamin vom Schmp. 123° beschrieben worden, welches durch directe Reduction des Vinyldiacetonamins entsteht. Dieses erhält man aus dem ersten Aminopiperidin, aus dem anderen gewinnt man ein solches vom Schmp. 160—161°. Bei der näheren Untersuchung stellte sich heraus, dass auch bei der Reduction des Vinyldiacetonamins mit Natriumamalgam zweierlei Alkamine entstehen: das vom Schmp. 160—161° und das vom Schmp. 123°, welche durch fractionirte Krystallisation getrennt werden können. Indessen ist letzteres kein einheitlicher Körper, obwohl es beim Umkrystallisiren den Schmp. 123° nicht verändert, sondern ein Gemisch von der Base vom Schmp. 160—161° und einem neuen Alkamin vom Schmp. 137—138°. Das Gemisch der beiden Substanzen lässt sich ebenfalls leicht vermittelst der Chlorhydrate trennen, indem das eine Alkamin ein öliges, das andere ein gut krystallisirendes Salz liefert. Den Anstoss zu dieser Entdeckung gab die Mittheilung R. Willstätter's[2]), dass das Tropin in das ψ-Tropin mittels Natriumamylat umgelagert werden kann. Das Alkamingemisch vom Schmp. 123°, wie das Alkamin vom Schmp. 160—161°, wird bei gleicher Behandlung quantitativ in die bei 137—138° schmelzende stabile Base umgewandelt. Die nahen Beziehungen der isomeren Vinyldiacetonalkamine zu den Tropinbasen treten noch deutlicher in ihren Derivaten hervor. So besitzt das methylirte Mandelsäurealkaloïd des labilen, bei 160—161° schmelzenden Alkamins überaus ähnliche physiologische Eigenschaften wie das Homatropin, während das entsprechende Alkaloïd der stabilen Base vom Schmp. 137—138° den ψ-Tropeïnen gleichende Wirkungen zeigt. Die Vinyldiacetonalkamine sind also die niederen Homologen des Tropins und ψ-Tropins.

Ich habe noch besonders die beiden *p*-Aminotrimethylpiperidine auf ihr Verhalten gegenüber Schwefelkohlenstoff geprüft und dabei eigenthümliche Unterschiede gefunden, die sich vielleicht auf sterischem Wege erklären lassen. Das Nähere darüber findet sich in einer ausführlichen Abhandlung, die ich der Redaction von Liebig's Annalen eingesandt habe.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass sich durch die Entdeckung der beiden isomeren Aminopiperidine, welche unter verschiedenartig geleiteten Reductionsbedingungen aus dem unsymmetrischen Vinyldiacetonaminoxim entstehen, ein neuer Gesichtspunkt für die Reduction von Oximen unsymmetrischer cyclischer Ketone im Allgemeinen ergeben hat. Ich gedenke diese Untersuchung besonders in der Campherreihe auszuführen.

[1]) Diese Berichte 16, 2237 und 17, 1797. [2]) Diese Berichte 29, 944.

518. J. Traube: Lichtbrechung und Dichte.

[XV. Abhandlung[1]].

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Hermann Kopp, dessen grundlegende Arbeiten auf dem Gebiete des Molekularvolumens hinlänglich bekannt sind, war der erste, welcher die Begriffe: wahres und scheinbares Molekularvolumen in die Wissenschaft einführte.

Das wahre Molekularvolumen ist nach ihm der von der Materie einer Molekel wirklich eingenommene Raum; als scheinbares Molekularvolumen wird von Kopp der Raum bezeichnet, welcher von der Masse der Molekel eingenommen wird, vermehrt um den Zwischenraum, in welchem die Molekel sich bewegt.

Die hier gewählten Bezeichnungen sind, wie mir scheint, nicht sehr treffend gewählt, sodass ich mir gestatten möchte, die folgenden, etwas anschaulicheren, Bezeichnungsweisen in Vorschlag zu bringen.

Kernvolumen des Atoms oder Atomkernvolumen nenne ich den von der Materie eines Atoms wirklich eingenommenen Raum.

Schwingungsvolumen des Atoms sei der Raum genannt, in welchem das Atom selbstständig seine Schwingungen ausführt. Das Schwingungsvolumen ist gleich dem Kernvolumen vermehrt um die Energiehülle des Atoms.

Molekulares Kernvolumen ist demnach der Raum, welcher der Summe der Atomkernräume entspricht.

Molekulares Schwingungsvolumen sei der Gesammtraum, in welchem die Molekel ihre Schwingungen ausführt.

Für dieses letztere Volumen fanden wir[2]) die Beziehung

$$V_m = \frac{m}{d} = \Sigma n C + Cov.,$$

d. h. das durch den Quotienten aus Molekulargewicht und Dichte gegebene Molekularvolumen oder molekulare Schwingungsvolumen ist gleich der Summe der Schwingungsvolumina der Atome, vermehrt um das molekulare Covolumen, d. i. den Raum — die Aetherhülle —, in welchem die Molekel als Ganzes ihre Schwingungen ausführt.

Die Schwingungsvolumina von Atom und Molekel lassen sich, wie wir dies bisher gezeigt haben, in einfacher Weise aus der Dichte der Stoffe und ihrer Lösungen bestimmen, aber auch für die Grösse der Kernvolumina von Molekel und Atom giebt uns zunächst die Clausius-Mosotti'sche Theorie der Dielektrica[3]) einen Ausdruck, wel-

[1]) Vergl. diese Berichte 25, 2524; 27, 3173, 3179; 28, 410, 2722, 2728, 2924, 3292; 29, 1394. Z. anorgan. Chem. 3, 1, 1892; 8, 12, 77, 323, 338. Ann. d. Chem. 290, 43.

[2]) Diese Berichte 28, 3293.

[3]) Vergl. Brühl, diese Berichte 19, 2756.

cher uns eine wenigstens annähernde Bestimmung dieser wichtigen Grössen gestattet.

Nach dieser Theorie ist, unter der Annahme, dass die Molekeln kugelförmig seien, $v = \frac{k-1}{k+2}$.

Hier ist k die Dielektricitätsconstante und v der Bruchtheil der Raumeinheit, welcher wirklich von Materie erfüllt ist.

Nach der elektromagnetischen Lichttheorie ist nun die Dielektricitätsconstante $k = \mu^2$, d. h. gleich dem Quadrate des Brechungsindex für Wellen von sehr grosser Wellenlänge; es wird demnach, worauf zuerst Exner hinwies, $v = \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$, d. i. die bekannte Lorenz-Lorentz'sche Constante, welche Grösse, auf das Molekularvolumen bezogen, als Molekularrefraction $\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} \cdot \frac{m}{d}$ den Chemikern in stöchiometrischer Hinsicht so werthvolle Dienste geleistet hat.

Obwohl es noch der Aufklärung bedarf, weshalb die Beziehung $k = \mu^2$ häufig nicht[1]) erfüllt ist, auch die Gestalt der Molekeln gewiss mehr oder weniger von derjenigen der Kugel abweicht, ferner Cauchy's Constante A nur ein recht unzuverlässiges Maass[2]) der hier in Betracht kommenden Wellenlängen ist, so kann doch annähernd die Molekularrefraction als Maass des molekularen Kernvolumens oder des wahren Molekularvolumens nach Kopp angesehen werden.

Es drängt sich uns nun die Frage auf: in welcher Beziehung steht die ΣnC, d. h. die Summe der atomaren Schwingungsvolumina zu der Summe der atomaren Kernvolumina?

Dass das Schwingungsvolumen grösser sein muss, als das Kernvolumen, folgt schon daraus, dass für eine Verbindung, welche mehr als 2 Benzolringe enthält, das molekulare Covolumen negativ werden würde[3]), folglich die Volumverkleinerung infolge der Ringschliessung auf Kosten der Schwingungsräume der Atome vor sich gehen muss.

Die von Landolt und Brühl berechneten Atomrefractionen und die von mir aus der Dichte berechneten Schwingungsvolumina der Atome schienen mir aber auf eine sehr einfache Beziehung beider Grössen hinzuweisen.

$\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$ ist der Bruchtheil der Raumeinheit, welcher von Materie erfüllt ist. Hiermit zu vergleichen wäre die Grösse $\frac{\Sigma nC}{V_m}$, d. i. die auf die Raumeinheit bezogene Summe der atomaren Schwingungsräume.

[1]) Landolt und Jahn, Zeitschr. f. physik. Chem. 10, 303; Ratz, ibid. 19, 95. [2]) Brühl, diese Berichte 19, 2749.

[3]) Nach meinen früheren Mittheilungen ist das molekulare Covolumen für eine normale Verbindung bei 15° = 25.9 ccm. Für jeden Benzolring sind 13.2 ccm vom Molekularvolumen zu subtrahiren.

	m	μ	d	t	V_m	Σ_n C	$\frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}$
Pentan, C_5H_{12} . . .	72.09	1.3581	0.62513	15.7	115.3	86.7	0.2196
Hexan, C_6H_{14} . . .	86.11	1.3761	0.66447	14.8	129.6	102.8	0.2295
Oktan, C_8H_{18} . . .	114.14	1.3987	0.70743	15.1	161.3	135.0	0.2417
Dekan, $C_{10}H_{22}$ . . .	142.17	1.4088	0.72784	14.9	195.3	167.2	0.2470
Methylalkohol, CH_4O	32.03	1.3281	0.79451	17.4	40.3	27.8	0.2030
Aethylalkohol, C_2H_6O	46.05	1.3601	0.80197	17.5	57.4	43.9	0.2207
Propylalkohol, C_3H_8O	60.06	1.3842	0.80742	17.8	74.4	60.0	0.2339
Isobutylalkohol, $C_4H_{10}O$	74.08	1.3948	0.80457	17.5	92.1	76.1	0.2397
Amylalkohol, $C_5H_{12}O$	88.10	1.4064	0.81340	17.8	108.3	92.2	0.2458
Essigsäure, $C_2H_4O_2$.	60.03	1.3702	1.0507	20	57.1	43.2	0.2263
Propionsäure, $C_3H_6O_2$	74.05	1.3846	0.9946	20	74.5	59.3	0.2341
Buttersäure, $C_4H_8O_2$	88.06	1.3958	0.9587	20	91.8	75.4	0.2402
Isocapronsäure, $C_6H_{12}O_2$	116.1	1.4116	0.9237	20	125.7	107.6	0.2486
Aethylformiat, $C_3H_6O_2$	74.05	1.3580	0.9064	20	81.7	59.3	0.2196
Methylbutyrat, $C_5H_{10}O_2$	102.08	1.3869	0.8962	20	113.9	91.5	0.2354
Amylformiat, $C_6H_{12}O_2$	116.10	1.3959	0.8802	20	131.9	107.6	0.2402
Aethylvalerat, $C_7H_{14}O_2$	130.11	1.3950	0.8661	20	150.2	123.7	0.2397
Amylacetat, $C_7H_{14}O_2$	130.11	1.4017	0.8561	20	152.0	123.7	0.2433
Amylvalerat, $C_{10}H_{20}O_2$	172.16	1.4098	0.8568	20	200.9	172.0	0.2477
Aceton, C_3H_6O . .	58.05	1.3578	0.7948	20	73.0	53.8	0.2197
Glycerin, $C_3H_8O_3$.	94.06	1.4706	1.2590	20	74.7	71.8	0.2793
Milchsäure, $C_3H_6O_3$.	90.05	1.3492	1.2403	20	72.6	64.8	0.2631
Aethylcarbonat, $C_5H_{10}O_3$	118.08	1.3834	0.9762	20	121.0	97.0	0.2335
Essigsäureanhydrid, $C_4H_6O_3$	102.05	1.3883	1.0816	20	94.3	74.7	0.2361
Propyläthyläther, $C_5H_{12}O$	88.09	1.3676	0.7386	20	119.3	92.2	0.2249
Oenanthol, $C_7H_{14}O$.	114.11	1.4234	0.8495	20	134.3	118.2	0.2549
Naphten, $C_{10}H_{20}$ . .	140.16	1.4307	0.7798	17.4	179.7	161.0	0.2587
Bornyläthyläther, $C_{12}H_{22}O$	182.17	1.4533	0.8969	24.7	203.1	192.5	0.2704
Camphersäureäthyläther, $C_{14}H_{24}O_4$	256.2	1.4513	1.0244	26.2	250.1	235.0	0.2694
Menthyläthyläther, $C_{12}H_{24}O$	184.19	1.4412	0.8535	17.1	215.8	198.7	0.2642
Tetrahydroterpen, $C_{10}H_{20}$	140.16	1.4353	0.7943	17.4	176.5	161.0	0.2611

$\frac{\Sigma_n C}{V_m}$	$\frac{\Sigma_n C}{V_m \frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}}$	$\frac{\Sigma_n C}{V_m(\mu-1)}$	$\frac{m}{d}\frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}$ beob.	d	ber. n. Traube	d	ber. n. Brühl
0.7520	3.43	2.10	25.32	−0.22	25.10	−0.26	25.06
0.7932	3.46	2.11	29.74	+0.02	29.76	−0.13	29.63
0.8370	3.46	2.10	38.99	−0.09	39.08	−0.22	38.77
0.8561	3.46	2.10	48.24	+0.16	48.40	−0.32	47.92
0.6898	3.40	2.10	8.18	−0.13	8.05	+0.10	8.28
0.7648	3.46	2.12	12.67	+0.04	12.71	+0.18	12.85
0.8065	3.45	2.10	17.40	−0.03	17.37	+0.03	17.43
0.8262	3.45	2.09	22.08	−0.05	22.03	−0.08	22.00
0.8513	3.46	2.10	26.62	+0.07	26.69	−0.05	26.57
0.7566	3.34	2.04	12.92	−0.42	12.50	+0.06	12.98
0.7960	3.40	2.07	17.44	−0.28	17.16	+0.11	17.55
0.8213	3.42	2.07	22.05	−0.23	21.82	+0.07	22.12
0.8560	3.44	2.08	31.25	−0.11	31.14	+0.01	31.26
0.7258	3.31	2.03	17.94	−0.78	17.16	−0.24	17.70
0.8033	3.41	2.07	26.81	−0.33	26.48	+0.03	26.84
0.8158	3.39	2.06	31.68	−0.54	31.14	−0.27	31.41
0.8235	3.44	2.08	36.00	−0.20	35.80	−0.02	35.98
0.8138	3.34	2.02	36.98	−1.18	35.80	−1.00	35.98
0.8561	3.45	2.09	49.76	+0.02	49.78	−0.07	49.69
0.7370	3.36	2.06	16.02	−0.45	15.57	+0.02	16.04
0.9504	3.40	2.02	20.88	−0.33	20.55	−0.44	20.44
0.8925	3.39	2.03	19.10	−0.35	18.75	−0.06	19.04
0.8016	3.43	2.08	28.25	−0.14	28.11	+0.24	28.49
0.7922	3.36	2.04	22.26	−0.65	21.61	+0.13	22.39
0.7730	3.44	2.10	26.83	−0.14	26.69	−0.08	26.75
0.8801	3.45	2.08	34.23	−0.02	34.21	+0.10	34.33
0.8959	3.46	2.08	46.49	+0.11	46.60	−0.78	45.71
0.9478	3.50	2.09	54.92	+0.79	55.71	−0.62	54.30
0.9396	3.49	2.08	67.38	+0.62	68.00	+0.17	67.55
0.9208	3.49	2.08	57.01	+0.50	57.51	−0.50	56.51
0.9122	3.49	2.09	46.08	+0.52	46.60	−0.37	45.71

In vorstehender Tabelle findet sich für eine Reihe sehr verschiedenartiger Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoffhaltiger Stoffe unter m das Molekulargewicht, unter μ der Brechungsindex[1]) für die Wasserstofflinien C des Sonnenspectrums, d die Dichte, t die Temperatur bei der Bestimmung von μ und d. V_m ist das Molekularvolumen $= \frac{m}{d}$; ΣnC die Summe der Schwingungsvolumina, welche mit Hülfe der 3 Constanten C = 9.9; H = 3.1 und O = 5.5[2]) abgeleitet wurden. Es folgen dann die entsprechenden Grössen $\frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}$ sowie $\frac{\Sigma nC}{V_m}$ und alsdann unter $\frac{\Sigma nC}{V_m \frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}}$ der Quotient beider Grössen.

Die Wasserstofflinie C wurde an Stelle von Cauchy's Constante A gewählt, nur weil mehr Material vorliegt, und die Gesetzmässigkeiten keine Aenderung erleiden.

Die Auswahl der Stoffe erfolgte so, dass Stoffe mit sogenannter mehrfacher Bindung zunächst unberücksichtigt blieben.

Aus der Tabelle[3]) folgt zunächst, dass die Werthe $\frac{\Sigma nC}{V_m \frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}}$ innerhalb sehr enger Grenzen constant sind. Die Constanz wird noch grösser, wenn man bedenkt, dass Verbindungen, wie Essigsäure, Aethylformiat, Aceton etc. stark associirt sind. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wird der Mittelwerth der Constante = 3.460.

Für die D-Linie des Natriums berechnet sich der betreffende Quotient = 3.44; für Cauchy's Constante[4]) A = 3.53.

Da die Molekularrefraction sich aus der Summe der Atomrefractionen zusammensetzt, so ergiebt sich aus den Tabellen der folgende Satz:

Die aus Molekulargewicht und Dichte berechneten Schwingungsvolumina der Atome sind gleich den Kernräumen der Atome bezw. den Atomrefractionen, multiplicirt mit einer Constanten, welche nur mit der Wellenlänge des Lichtes innerhalb enger Grenzen variirt. Der Proportionalitätsfactor für die aus Cauchy's Constante A berechneten Atomkernvolumina ist = 3.53.

---

[1]) Die Werthe für Brechungsindex und Dichte wurden aus Landolt-Börnstein's Tabellen und der Arbeit Landolt und Jahn, Zeitschr. f. physik. Chem. 10, 303 entlehnt.

[2]) Vergl. weiter unten.

[3]) Von zahlreichen weiteren untersuchten Verbindungen wurden nur etwas grössere Abweichungen bei den stark associirten Verbindungen Wasser und Ameisensäure gefunden. Die Quotienten sind hier 3.17 bezw. 3.19.

[4]) Aus Landolt und Jahn's Arbeit loc. cit. berechnet.

Die Capitel von Lichtbrechung und Molekularvolumen führen somit zu denselben Gesetzmässigkeiten.

Man kann — wenn auch vorläufig nur angenähert —, aus der Dichte den Brechungsindex, aus dem Brechungsindex die Dichte berechnen.

Obiger Satz bildet zunächst eine Stütze für die oben erwähnten Theorien von Clausius-Mosotti, sowie von Maxwell; es bleibt nur noch die Frage zu entscheiden, weshalb in vielen Fällen die Relation $k = \mu^2$ keine Gültigkeit zu haben scheint.

Der Satz befestigt ferner die Grundlagen meiner in früheren Abhandlungen mitgetheilten Anschauungen über das Molekularvolumen, denn die Verknüpfung der beiden Gebiete der Lichtbrechung und Dichte wäre nicht möglich gewesen ohne die Zerlegung des Molekularvolumens in das molekulare Covolumen und die Summe der Atomschwingungsvolumina.

Der praktische Werth obigen Satzes liegt u. a. darin, dass es nunmehr auf einfachstem Wege möglich sein wird, die Atomschwingungsvolumina, wie auch Atomrefractionen bezw. Atomkernvolumina der Elemente [1]) N, Cl, Br, J, S etc. zu berechnen, denn es ist wohl keine zu kühne Annahme, dass der Proportionalitätsfactor auch beim Eintritt weiterer Elemente derselbe bleibt.

Ausser der Constante $\frac{m}{d} \cdot \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$ hat bekanntlich auch auf dem Gebiete der Lichtbrechung die Constante $\frac{m}{d}(\mu - 1)$, namentlich früher, eine erhebliche Rolle gespielt.

Diese »empirische« Constante hat man in neuerer Zeit etwas zu stiefmütterlich behandelt, da — wie schon Le Blanc u. Rohland [2]) hervorheben — die Grösse $\mu - 1$ eine einfache physikalische Bedeutung hat.

Ist der Brechungsindex die Zeit, in welcher ein Lichtstrahl eine bestimmte Schicht eines Stoffes durcheilt, wenn man zur Zeiteinheit die Zeit wählt, welche er zum Durcheilen der gleichen Strecke im luftleeren Raume bezw. in der Luft nöthig hat, so giebt $\mu - 1$ den Zeitverlust an.

Es liegt nun aber nahe, diesen Zeitverlust für verschiedene Stoffe, unabhängig von der Natur der Materie, proportional zu setzen dem Bruchtheil der Raumeinheit, welcher von Materie erfüllt ist. In der That (vgl. Tabelle) erweisen sich die Quotienten $\frac{\Sigma n C}{V_m(\mu - 1)}$ nicht

[1]) Hierüber wird in einem der nächsten Hefte dieser Berichte berichtet werden.

[2]) Le Blanc u. Rohland, Z. physik. Chem. 19, 263 [1896].

weniger constant, als die auf die Lorenz-Lorentz'sche Constante bezogenen Werthe.

Für die Wasserstofflinie H_α oder C ist $\frac{\Sigma n C}{V_m(\mu - 1)}$ im Mittel $= 2.086$, sowie für Natriumlicht $= 2.073$. Wie weit man mittels dieser einfachen Gleichungen den Brechungsindex aus Dichte und Molekulargewicht berechnen kann, mögen die folgenden für die Linie C gültigen Werthe zeigen. Die Werthe sind auf Grund der Angaben von Landolt-Börnstein's Tabellen berechnet.

	t	beobachtet μ_α	berechnet μ_α
Acetal	20	1.380	1.384
Aethylenglycol	20	1.425	1.423
Methyläthylketon	0	1.388	1.384
Oenanthsäure	20	1.419	1.417
Propylaldehyd	20	1.362	1.360
Propylacetat	20	1.382	1.380
Isovaleriansäure	20	1.402	1.400
Aethyläther	20	1.351	1.352

Es ist kaum zu bezweifeln, dass es bei genauerer Bestimmung der Atomschwingungsvolumina gelingen muss, den Brechungsindex noch wesentlich genauer zu bestimmen.

Bei Aufstellung der Grössen $\frac{\mu - 1}{d}$ und $\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} \frac{1}{d}$ ging man von der Annahme aus, dass diese Refractionsconstanten von der Temperatur unabhängig seien. Diese Annahme hat sich nicht völlig bestätigt. So nimmt die Lorenz-Lorentz'sche Constante nach Versuchen von Lorenz[1]) fast allgemein mit wachsender Temperatur zu.

In der That spricht alles dafür, dass die Ausdrücke $\mu - 1 \cdot \frac{m}{d} \frac{1}{\Sigma n C}$, sowie $\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 - 1} \frac{m}{d} \frac{1}{\Sigma n C}$ von der Temperatur unabhängig sind. Da $\Sigma n C$, wie ich dies früher[2]) bewiesen habe, gleichfalls mit zunehmender Temperatur eine geringe Zunahme erfährt, so wird es verständlich, weshalb die bisherigen Refractionsconstanten mit der Temperatur veränderlich sind.

Wenn die früher[3]) von mir berechneten Atomschwingungsvolumina für 15° C = 9.9, H = 3.1 und O = 5.5[4]) durch 2.086 und 3.460 dividirt werden, so erhält man die Atomrefractionen für die Wasserstofflinie C. Diese Werthe seien mit den aus der Brechung von Landolt, sowie Brühl berechneten Werthen zusammengestellt:

---

[1]) Ostwald's Lehrbuch Allgem. Chem. I, 420, 1891.

[2]) J. Traube, diese Berichte **28**, 3296.

[3]) Ann. d. Chem. **290**, 43 und diese Berichte **28**, 2724.

[4]) vgl. weiter unten.

Atomrefraction für Linie C.

	$\mu - 1$		$\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$		
	Traube	Landolt	Traube	Landolt	Brühl
C	4.75	5.0	2.86	2.48	2.365
H	1.49	1.3	0.90	1.04	1.103
O'	2.64	2.8	1.59	1.58	1.506
O''	»	3.4	»	2.34	2.328
O^2	»	»	»	»	1.655

O' ist Hydroxylsauerstoff, O'' zweifach mit demselben Kohlenstoff verbundener Sauerstoff, O^2 ein Sauerstoffatom, welches mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verbunden ist.

Man erkennt, dass für die $\mu - 1$-Formel die von mir aus der Dichte berechneten Werthe nur wenig verschieden sind von denjenigen Landolt's. Für die neuere Formel dagegen zeigen sich erhebliche Abweichungen.

Die Tabelle weiter oben zeigt jedoch, dass sich die Molekularrefractionen nach letzterer Formel auch sehr angenähert aus meinen Werthen[1]) berechnen lassen. Der Grund, dass so verschiedene Werthe zu nicht sehr abweichenden Ergebnissen führen, liegt offenbar darin, dass der Werth der Molekularrefraction einer organischen Verbindung wesentlich durch die Anzahl der CH_2-Gruppen beeinflusst wird und die Refractionswerthe für den CH_2-Complex in obiger Zusammenstellung nur wenig verschieden sind.

Die Frage, welche Werthe die richtigen sind, ob die aus der Dichte oder der Brechung berechneten den Vorzug verdienen, oder ob die Wahrheit in der Mitte liegt, scheint mir gegenwärtig eine offene zu sein.

Es ist fraglos, dass meine stets von mir als »vorläufig« bezeichneten volumetrischen Bestimmungen nicht mit den so exacten und zahlreichen Messungen von Landolt u. Brühl in Wettkampf treten können, auch ist unumwunden zuzugeben, dass meine vorläufige Volumbestimmung[2]) für H_2 deshalb nicht unbedenklich ist, weil meist Verbindungen mit und ohne Doppelbindung verglichen wurden. Dagegen beziehen sich meine Untersuchungen auf verdünnte wässrige Lösungen, und sind daher frei von den Einflüssen der Association. Es ist aber wahrscheinlich, dass die Association, wenn auch in sehr vermindertem Grade, sich gleichfalls bei den Brechungsindices geltend macht, und es scheint mir daher dringend der Nachweis nöthig, dass aus verdünnten wässrigen Lösungen dieselben Refractionswerthe für Kohlenstoff und Wasserstoff, sowie dieselben Unterschiede für das Sauer-

[1]) Die geringen Abweichungen stehen in engster Beziehung zu den Associationsfactoren.

[2]) J. Traube, Ann. d. Chem. 290, 81.

stoffatom je nach der Bindungsart abgeleitet werden, wie aus homogenen Substanzen.

Dieser Nachweis dürfte mit Hülfe des Differentialrefractometers von Hallwachs[1]) sehr wohl zu führen sein.

Ebenso wären weitere volumetrische Untersuchungen, besonders in Hinsicht auf den Einfluss des Wasserstoffes, dringend erforderlich.

In der folgenden Tabelle sind eine Anzahl Verbindungen mit Doppelbindungen zusammengestellt, die Zeichen haben die Bedeutung wie oben; $\overline{|=}$ bezeichnet eine Doppelbindung. Bei der Berechnung von ΣnC wurde das Ringdecrement[2]) nicht in Anrechnung gebracht.

	m	μ_2	d	t	$\frac{m}{d}\frac{\mu_2-1}{\mu_2+2}$	$\frac{\Sigma nC}{\frac{m}{d}\frac{\mu_2-1}{\mu_2+2}}$ beob.	$\overline{\|=}$
Amylen, C_5H_{10} . . .	70.08	1.3857	0.66643	16.4	3.26	24.69	1.39
Hexylen, C_6H_{12} . . .	84.10	1.3965	0.68859	15.2	3.29	29.36	1.40
Oktylen, C_8H_{16} . . .	112.13	1.4137	0.72559	16.0	3.34	38.58	1.30
Decylen, $C_{10}H_{20}$ . . .	140.16	1.4357	0.77207	17.0	3.33	47.43	0.83
Aethylcrotonat, $C_6H_{10}O_2$	114.08	1.4214	0.9188	20	3.22	31.52	2.18
Allylacetat, $C_5H_8O_2$ . .	100.06	1.4021	0.9276	20	3.24	26.27	1.59
Allyläthyläther, $C_5H_{10}O$	86.08	1.3857	0.7651	20	3.25	26.40	1.51
Allylalkohol, C_3H_6O .	58.05	1.4105	0.8540	20	3.19	16.86	1.29
Allylitaconat, $C_9H_{14}O_4$.	186.11	1.4379	1.0501	16	3.32	46.51	1.81
Aethylmesaconat, $C_9H_{14}O_4$	186.11	1.4477	1.0509	16	3.26	47.39	2.69
Aethylcitraconat, $C_9H_{14}O_4$	186.11	1.4455	1.0663	16	3.32	46.49	1.79
Diallylcarbinol, $C_7H_{12}O$.	112.1	1.4472	0.8587	19.3	3.12	34.87	1.34
Benzol, C_6H_6	78.04	1.4988	0.88341	16.0	3.01	25.92	1.12
Toluol, C_7H_8	92.06	1.4944	0.87066	14.7	3.05	30.79	1.19
Aethylbenzol, C_8H_{10} . .	106.08	1.4948	0.87460	14.5	3.12	35.36	1.16
Propylbenzol, C_9H_{12} . .	120.10	1.4891	0.86585	15.7	3.15	40.04	1.17
Mesitylen, C_9H_{12} . . .	120.10	1.4926	0.86486	14.6	3.13	40.34	1.27
Isobutylbenzol, $C_{10}H_{14}$.	134.11	1.4916	0.87163	14.5	3.19	44.61	1.14
Phenol, C_6H_6O . . .	94.05	1.5445	1.0702	20	3.01	27.74	1.20
Benzylalkohol, C_7H_8O .	108.06	1.5347	1.0429	20	3.09	32.24	1.15
Aethylbenzoat, $C_9H_{10}O_2$	150.08	1.5010	1.0473	20	3.11	42.22	1.43
Hydrozimmts. Aethyl. $C_{11}H_{14}O_2$	178.11	1.4915	1.0147	20	3.21	50.88	1.22
Styrol, C_8H_8	104.06	1.5403	0.9074	20	2.88	36.00	1.50
Naphtalin, $C_{10}H_8$ . . .	128.06	1.5746	0.9621	98.4	2.82	43.96	1.63
Dimethylnaphtalin, $C_{12}H_{12}$	156.10	1.6077	1.0180	16.4	2.94	52.98	1.57
α-Naphtol, $C_{10}H_8O$ . .	144.06	1.6120	1.0954	98.7	2.83	45.71	1.67
Amyl-α-Naphtol, $C_{15}H_{18}O$	214.14	1.5640	1.0069	14.2	2.99	69.19	1.71

[1]) Hallwachs, Wied. Ann. 47, 380 und 53, 1.

[2]) Vergl. weiter unten.

Man erkennt, dass mit wachsender Zahl der Doppelbindungen die Constante $\frac{\Sigma n C}{\frac{m}{d}\,\frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}}$ abnimmt[1]).

Für Stoffe ohne Doppelbindung lag dieselbe zwischen den Grenzen 3.31 und 3.50.

Bei 24 untersuchten Körpern mit einer Doppelbindung waren die äussersten Grenzen für die Constante die Werthe 3.19 und 3.34; der hieraus berechnete Werth für die Doppelbindung lag zwischen 0.83 und 2.69; der Mittelwerth war 1.68.

Bei 18 Stoffen mit einem Benzolring lag die Constante zwischen den Grenzen 3.01 und 3.21, bei 6 Naphtalinkörpern zwischen 2.81 und 2.99.

Nimmt man im Benzol 3 Doppelbindungen an, so berechnet sich als Increment für je eine Bindung im Mittel = 1.26 (äusserste Grenzen 1.12 — 1.69). Aus den Naphtalinderivaten würde sich der Werth der Bindung = 1.64 ergeben.

Als wahrscheinlichster Werth berechne ich aus circa 50 Verbindungen das Increment = 1.40 für jede Doppelbindung, während mit Brühl's Constanten dasselbe sich = 1.836 berechnet.

Der für Constitutionsbestimmungen so werthvolle Satz von Brühl wird demnach auch durch vorliegende Untersuchungen durchaus bestätigt.

Es ist jetzt noch ein wichtiger Punkt zu besprechen.

Für Sauerstoff hatte ich früher[2]) die folgenden Atomschwingungsvolumina festgestellt: Carbonyl- und Aethersauerstoff = 5.5, Hydroxylsauerstoff = 2.3, bei Nachbarstellung weiterer Hydroxyle = 0.4. Würde man aber in obiger Tabelle für Stoffe wie beispielsweise Glycerin anstatt des Werthes 5.5 einen der Werthe 2.3 oder 0.4 für die Berechnung von $\Sigma n C$ benutzen, so würden diese Körper aus dem Rahmen des Gesetzes herausfallen. Diese scheinbare Schwierigkeit dürfte durch die folgende naheliegende Hypothese beseitigt werden.

Tritt ein Atom mit anderen Atomen in Verbindung, so werden die Schwingungsvolumina im Allgemeinen mehr oder weniger verkleinert, umsomehr, je grösser die gegenseitige Anziehung ist. Der Schwingungsraum eines Sauerstoffatoms wird daher durch ein Wasserstoffatom mehr verkleinert, als etwa durch ein Alkyl, und am meisten, mit je mehr Wasserstoffatomen dasselbe in naher Berührung ist.

[1]) Dasselbe gilt auch für die ältere Constante von Gladstone und Dale.

[2]) J. Traube, Ann. d. Chem. 290, 43.

Das Kernvolumen der Atome wird aber anscheinend von diesen Anziehungen nicht beeinflusst; dasselbe ist daher nur dann proportional dem Schwingungsvolumen, wenn dessen maximaler Werth [1]) berücksichtigt wird.

Ganz das Nämliche, wie für das Sauerstoffatom, gilt auch für andere Atome, wie ich dies demnächst zu zeigen gedenke. Es ergiebt sich, dass die Atomschwingungsvolumina weit weniger constant sind, als dies bisher angenommen wurde. Es wird sich aber durch Berücksichtigung dieser Hypothese zunächst nicht eine Complication, sondern eine wesentliche Vereinfachung mancher Annahme ergeben, die vordem grosse Schwierigkeit bereitet hatte.

Auch das früher festgestellte Ringdecrement = 13.2 ccm pro Benzolring wurde für die Berechnung von $\Sigma n C$ nicht berücksichtigt. Die Ringschliessung erfolgt (vgl. weiter oben) auf Kosten der Schwingungsvolumina der Atome. Es gilt hier ganz dasselbe wie für den Sauerstoff, und es wird nunmehr klar, weshalb die Ringbildung auf die Refractionsconstanten keinen Einfluss hat, während man mit Hülfe der aus der Dichte berechneten molekularen Schwingungsvolumina leicht und meist mit vollster Sicherheit die Anzahl Ringe feststellen kann, welche in einer Verbindung enthalten sind [3]).

Es giebt noch ein zweites Maass für das Kernvolumen der Atome und Molekeln. Dieses ist die Constante b van der Waals.

Ueber die Beziehungen meiner Werthe zu dieser Constante werde ich binnen Kurzem berichten.

Organ. Laboratorium. Techn. Hochschule Berlin.

---

[1]) Ein grobsinnlicher Vergleich mit einer Anzahl Gummibällen, welche einen inneren festen Kern enthalten, und sich gegenseitig eindrücken, wird uns die Verhältnisse leicht anschaulich machen.

[2]) J. Traube, Ann. d. Chem. 290, 118, und diese Berichte 28, 2924.

[3]) Leider haben die Herren Organiker von dieser Feststellung bisher nur selten Gebrauch gemacht. Eine einzige Bestimmung des spec. Gewichtes event. in einem geeigneten Lösungsmittel genügt. Auch auf die Brauchbarkeit der so einfachen Methode zu Molekulargewichtsbestimmungen mache ich nochmals aufmerksam.

519. S. Gabriel und R. Stelzner: Ueber die Farbbase $(C_{15}H_{11}N)_x$ aus Benzylphtalimidin.

(Eingegangen am 24. November.)

Vor einigen Jahren hat der Eine [1]) von uns eine zinnoberrothe Base $(C_{15}H_{11}N)_x$ beschrieben, welche prachtvoll fuchsinfarbene Salze bildet und aus dem Benzylphtalimidin durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid unter Wasserabspaltung hervorgeht. Nach der Analyse des Pikrats kommt ihr mindestens die Molekulargrösse $(C_{15}H_{11}N)_2$ zu; im Uebrigen ist ihre Constitution noch unbekannt.

Wir haben einige Versuche mit jener Substanz ausgeführt, die wir trotz ihrer Unvollständigkeit mittheilen wollen, weil der Eine von uns verhindert ist, sich an der Untersuchung weiter zu betheiligen.

Das Ergebniss unserer Beobachtungen können wir dahin zusammenfassen, dass bei der Bildung der complicirten Base $(C_{15}H_{11}N)_x$ aus dem Benzylphtalimidin $C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_2C_6H_5)\\CO\end{matrix}>NH$ ein Eingriff weder in die Phenylen- noch in die Phenyl-Gruppe erfolgt ist: denn es zeigte sich, dass die mit Salpetersäure, sowie mit Chlor erhältlichen Umsetzungsproducte der Farbbase die genannten Gruppen noch intact enthalten.

I. Wirkung der Salpetersäure. Uebergiesst man die Farbbase mit ca. 10 Th. Salpetersäure (d = 1.4), so erwärmt sich die Mischung, lässt nitrose Gase entweichen und scheidet ein braunes Oel ab; wenn die Reaction vorüber, erwärmt man das Ganze auf dem Wasserbade, bis eine nahezu klare gelbrothe Lösung entstanden ist. Wasser schlägt aus ihr ein braunes Oel nieder, welches bald zu einer Krystallmasse erstarrt, die aus Eisessig in citronengelben rhombischen Täfelchen vom Schmp. 199° anschiesst. Letztere bestehen nach Verhalten und Analyse:

Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_3$.

Procente: C 67.7, H 3.8.

Gef. » » 67.5, » 4.0.

aus Nitrobenzalphtalimidin, $C_6H_4<\begin{matrix}C:C(NO_2).C_6H_5\\CO.NH\end{matrix}$ [2]).

II. Wirkung des Chlors. Die Farbbase wird in der 15fachen Menge heissen Eisessigs gelöst und durch die wieder erkaltete Flüssigkeit Chlorgas so lange geleitet, bis die tiefrothe Farbe einem hellen Gelbbraun Platz gemacht hat. Beim Eindampfen der Lösung bleibt ein hellgelber Firniss, der beim Anreiben mit Essigester ein weisses krystallinisches Pulver ergiebt: dies wird auf Thon gestrichen und

[1]) S. Gabriel, diese Berichte 20, 2865.

[2]) S. Gabriel, diese Berichte 18, 1262 (s. a. 2433—34).

durch Umkrystallisiren aus Eisessig in sternförmig gruppirten flachen Prismen gewonnen, welche sich leicht in Alkohol sowie in Essigester lösen und bei 197° unter Gasentwicklung schmelzen; sie besitzen die Formel $C_{15}H_{11}NCl_2O_2$. (Analyse s. u.)

Da die Farbbase aus Benzylphtalimidin hergestellt, und letzteres durch Reduction und Wasserabspaltung aus dem α-Desoxybenzoïncarbonsäureamid $C_6H_5CH_2CO\,C_6H_4CONH_2$ [1]) bereitet wird, so versuchten wir, ob sich dieselbe Chlorverbindung direct durch Einwirkung von

Chlor auf Desoxybenzoïncarbonsäureamid

würde erzeugen lassen. Dies ist thatsächlich der Fall: man braucht nur eine Lösung des Amids (3 g) in Eisessig (15 ccm) mit Chlor gesättigt über Nacht stehen zu lassen, um reichliche Mengen (2.6 g) von Krystallen sich abscheiden zu sehen, die mit der obigen Chlorverbindung $C_{15}H_{11}NCl_2O_2$ identisch sind. (S. Analyse II.)

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}NCl_2O_2$.

Procente: C 58.4, H 3.6, N 4.6, Cl 23.1.

Gef. » » 58.2, » 3.6, » 4.4, » I. 23.4, II. 23.2.

Die Verbindung ist also aus dem Amid $C_{15}H_{13}NO_2$ durch Austausch zweier Wasserstoffatome gegen zwei Chloratome hervorgegangen; letztere haften nun, wie die weiter unten mitgetheilten Umsetzungen erkennen lassen, weder im Phenyl noch im Phenylen, sondern an dem mit Phenyl verknüpften Kohlenstoffatom, so dass die Verbindung anzusprechen ist als

β-Dichlor-α-desoxybenzoïn-o-carbonsäureamid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,CCl_2\,.\,C_6H_5\\CONH_2\end{matrix}.$$

1. Durch einstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird das chlorirte Amid nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,CCl_2\,.\,C_6H_5\\CONH_2\end{matrix} + 3\,H_2$$

$$= 2\,HCl + H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}CH\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5\\CO\,.\,NH\end{matrix}$$

zu Benzylphtalimidin reducirt.

2. Wenn man 2 g des Körpers $C_{15}H_{11}NO_2Cl_2$ mit je 3 ccm Eisessig und Salzsäure (d = 1.19) im Rohr 2 Stunden lang auf 140° erhitzt, so scheidet sich aus der selbst bei milder Wärme noch klaren Flüssigkeit während des Erkaltens zunächst Salmiak und dann ein gelbes Oel aus, das sich auf Zusatz von Wasser vermehrt und krystallinisch erstarrt. Die gelbe Krystallmasse schiesst aus Eisessig

[1]) S. Gabriel. [illegible] richte 18, 2434—35.

in citronengelben Prismen an, die sich in Ammoniak lösen, chlorfrei sind und bei 141—142° schmelzen; lässt man die gelben Krystalle über Nacht in der Eisessigmutterlauge stehen, so verwandeln sie sich in völlig farblose Prismen, die indess schon bei 115—120° (langsamer bei 100°) in die gelbe Modification zurückgehen. Hiernach liegt also die Benzil-*o*-carbonsäure, $C_6H_5COCOC_6H_4CO_2H$, von Graebe und Juillard [1]) vor, welche in 2 Modificationen, einer farblosen und einer gelben, auftritt und im vorliegenden Falle aus dem Chlorkörper $C_{15}H_{11}NO_2Cl_2$ nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\,CCl_2C_6H_5\\CO\,NH_2\end{matrix} + 2H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}COCO\,C_6H_5\\COOH\end{matrix} + 2HCl + NH_3$$

3. Die Einwirkung von Alkali auf Dichlordesoxybenzoïncarbonsäureamid, $C_{15}H_{11}NO_2Cl_2$, führt je nach den Versuchsbedingungen zu verschiedenen Producten, von denen wir die folgenden nachgewiesen und isolirt haben.

Der Chlorkörper löst sich beim Schütteln mit 10procentiger Kalilauge unter Selbsterwärmung zu einer gelben Flüssigkeit (A) auf; durch Salmiak oder Kohlensäure fällt aus dieser Lösung ein Gerinnsel, welches aus Eisessig in kurzen halogenhaltigen Prismen anschiesst, bei 197° unter Schäumen schmilzt und daher anscheinend regenerirtes Amid, $C_{15}H_{11}NO_2Cl_2$, darstellt; wird aber die Lösung (A) gekocht, so färbt sie sich dunkelgelb, entwickelt Ammoniak und Geruch nach Benzaldehyd, während sich gleichzeitig gewisse Mengen von Krystallen abscheiden; die davon abfiltrirte Mutterlauge giebt mit Salzsäure eine krystallinisch erstarrende Emulsion, in welcher Benzoësäure (durch Sublimation auf dem Wasserbade) und Phtalsäure (durch die Fluoresceïnreaction) nachweisbar waren.

Löst man andererseits den Chlorkörper, $C_{15}H_{11}NO_2Cl_2$, (10 g) in 140 ccm Normalkali unter Schütteln auf, so scheidet sich aus der gelben Lösung beim gelinden Erwärmen (bis ca. 60°) ein gelbliches Krystallpulver (2.2 g) ab, das nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig in Nadeln anschiesst, bei ca. 275° zu sintern beginnt, bei 280—281° unter Schäumen schmilzt, in kochendem Alkohol sich auflöst und aus seiner Lösung in heisser 20procentiger Salzsäure durch Wasserzusatz als Krystallpulver wieder ausfällt. Die angegebenen Eigenschaften sowie die Analysen:

Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_2$.

	Procente:	C 72.7,	H 4.6,	N 10.6.
Gef.	»	» 72.6, 72.6,	» 4.8, 4.7,	» 10.7.

deuten darauf hin, dass Dihydrodiphtalyldiimid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}>NH \quad HN<\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}>C_6H_4$$

[1]) Diese Berichte 21, 2003.

vorliegt, welches nach C. Liebermann und A. Bistrzycki [1]) aus Phtalaldehydsäure und methylalkoholischem Ammoniak entsteht und bei 284° unter Zersetzung schmilzt. Die Bildung des Diimids dürfte auch im vorliegenden Falle auf intermediär entstandene Phtalaldehydsäure zurückzuführen sein, welche das der Benzoësäure entsprechende Spaltstück des chlorirten Amids repräsentirt:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO\,.\,CCl_2\,.\,C_6H_5 \\ CO\,NH_2 \end{matrix} + 3\,H_2O$$

$$= 2\,HCl + NH_3 + C_6H_4 < \begin{matrix} COH \\ CO_2H \end{matrix} + C_6H_5CO_2H.$$

Verrührt man endlich das chlorirte Amid, $C_{15}H_{11}NO_2Cl_2$, (5 g) mit 15 ccm 33procentiger Kalilauge bis zur Lösung, so dass die freiwillige Erwärmung nicht über 50° steigt, verdünnt man alsdann nach dem Erkalten die Lösung und sättigt mit Kohlensäure, so fällt ein gelblicher pulveriger Niederschlag (1 g), welcher aus Eisessig in gelblichen sechsseitigen Blättchen anschiesst; diese sintern von ca. 230° an, schmelzen bei 262—263°, lösen sich in fixem Alkali, nicht in Ammoniak, zu einer gelben Flüssigkeit, aus der durch mehr Kali ein Kaliumsalz in citronengelben Nadeln ausfällt. Nach diesen Eigenschaften sowie auf Grund der Analysen:

Ber. für $C_{15}H_{11}NO_2$.

	Procente:	C 76.0,	H 4.6,	N 5.9.
Gef.	»	» 75.8, 75.3,	» 4.9, 5.1,	» 5.9.

liegt ein Körper $C_{15}H_{11}NO_2$ vor, der zweifellos mit dem bei der Reduction des Nitrobenzalphtalids entstehenden Nebenproduct [2]), $C_{15}H_{11}NO_2$, vom Schmp. 255—257° identisch ist.

Wie diese Substanz, für welche früher vorläufig die Formeln:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(OH) : C\,.\,C_6H_5 \\ CO \text{ ——} NH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_4 < \begin{matrix} CO\,.\,CH\,C_6H_5 \\ CO\,.\,NH \end{matrix}$$

aufgestellt worden sind, aus dem Chlorkörper $C_{15}H_{11}NO_2Cl_2$ hervorgeht, müssen spätere Versuche lehren.

[1]) Diese Berichte 26, 540. [2]) S. Gabriel, diese Berichte 20, 2867.

520. S. Gabriel und Carl Freiherr v. Hirsch: Ueber Isoallylamin (1-Aminopropylen).

[Aus dem I. Berliner Chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. November).

Seit es S. Gabriel und R. Stelzner[1]) gelungen ist, das aus Bromäthylamin bis dahin nur in Form verdünnter Lösungen erhältliche Vinylamin in reinem Zustande zu gewinnen, lag es nahe, auch das Isoallylamin (1-Aminopropylen), $CH_3 . CH : CH . NH_2$, zu isoliren, welches von Ph. Hirsch[2]) bisher nur in sehr verdünnter Lösung dargestellt und lediglich als Jodwismuthdoppelsalz charakterisirt worden ist.

Wir verfuhren wie folgt.

In einer Kupferretorte von ca. ½ L Inhalt wurden je 40 g rohes β-Brompropylaminbromhydrat[3]) mit 100 cmm 33 procentiger Kalilauge übergossen, wobei sich die freie Base als Oel abscheidet, das aber sehr bald unter knatterndem Geräusch in Lösung geht. Nun destillirte man unter guter Kühlung etwa 20 ccm Flüssigkeit ab. Letztere wurde unter Kühlung mit festem Kali versetzt, wobei ein leicht bewegliches Oel an die Oberfläche stieg. Dies wurde von der Unterlauge getrennt und durch 24stündiges Stehenlassen mit festem Kali getrocknet. Das aus 9 Portionen (= 360 g) Brompropylaminsalz gewonnene Oel betrug 43 g und ergab beim Fractioniren die Antheile I: Sdp. 72—95° = 28 g; II: Sdp. 95—145° = 2.5 g; III: Sdp. 145—160° = 10 g; IV: Sdp. über 160° = 1.5 g. Sie wurden nun 2 Tage lang mit metallischem Natrium getrocknet und von Neuem fractionirt, wobei sich 21—24 g einer Base vom Sdp. 66—67° und 8.5 g einer Base vom Sdp. 143—145° ergaben; wie aus Folgendem ersichtlich, stellt erstere Isoallylamin, letztere ein Polymeres desselben dar.

I. Isoallylamin (1-Aminopropylen), $CH_3 . CH : CH . NH_2$.

Die zwischen 66—67° bei 751 mm Druck siedende Base ergab bei der Analyse:

Ber. für C_3H_7N.

Procente: C 63.2, H 12.3, N 24.6.

Gef. » » 63.5, » 12.7, » 24.9.

Dampfdichte. Ber.: 57, gef.: 55.8.

---

[1]) Diese Berichte 28, 2929. [2]) Ebenda 23, 969.

[3]) Zur Darstellung des β-Brompropylamins (vergl. diese Berichte 21, 2674) werden 100 g Allylamin unter starker Kühlung mit 20 ccm Wasser und sehr allmählich mit 180 ccm Bromwasserstoffsäure (d = 1.49 g) versetzt, die Lösung bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt, dann 1½ Stunden im Rohr auf 100° erhitzt und schliesslich auf dem Wasserbade eingedampft, wobei das rohe β-Brompropylaminbromhydrat (ca. 380 g) hinterbleibt.

Das specifische Gewicht betrug bei 16° 0.8105 und 0.8132, d. h. im Mittel = 0.812. Die Base ist ein farbloses, leicht bewegliches Oel, welches an der Luft raucht und stark aminartig riecht; sie brennt mit leuchtender Flamme, ist sehr hygroskopisch und erwärmt sich beim Zusatz von Wasser, mit dem sie mischbar ist. Von seinem Isomeren, dem Allylamin (Sdp. 56—56.5°), unterscheidet sie sich durch den um 10° höheren Siedepunkt und ferner durch die Unfähigkeit, in saurer Lösung Bromwasser zu entfärben.

In seinem chemischen Verhalten ist es ein getreues Abbild des Vinylamins: so scheint es nur in reinem Zustand haltbar zu sein, dagegen in wässriger oder salzsaurer Lösung sich bald zu zersetzen. Wird z. B. die wässrige Lösung im Rohr auf 100° erhitzt, so ist nach 1 Stunde der intensive Geruch der Base verschwunden, und die Lösung liefert beim Eindampfen einen dicken Syrup, welcher weder destillirbar ist, noch in krystallinische Derivate sich überführen lässt.

Ebenso führte ein Versuch, die mit Salzsäure unter Benutzung von Helianthin als Indicator neutralisirte Lösung im Vacuum bei 40—50° einzudunsten, bereits zu Umsetzungsproducten. Eine mit einem Tropfen Salzsäure übersättigte Lösung hatte selbst bei gewöhnlicher Temperatur nach einem halben Tag die saure Reaction verloren (offenbar, weil das Salz Halogenwasserstoff addirt; s. unten).

Ebenso wenig wie das Chlorhydrat konnten das Bromhydrat und Jodhydrat oder das Pikrat isolirt werden. Auch das Goldsalz (gelbe Krystalle) liess sich wegen zu grosser Löslichkeit nicht fassen. Ausser dem bereits von Ph. Hirsch beschriebenen charakteristischen Jodwismuthsalz, $Bi_2J_6 . 3\ C_3H_7N.HJ$ (feuerrothe, sechsseitige Blättchen), gelang es uns nur das Chloroplatinat, $(C_3H_7N)_2H_2PtCl_6$, zu gewinnen. Eine absolut-alkoholische Lösung der Base wurde mit concentrirter Salzsäure unter starker Kühlung neutralisirt und mit concentrirt-alkoholischer Platinlösung versetzt, worauf das Platinsalz als orangerothes Krystallpulver sich ausschied; nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure ergab es bei der Analyse:

Ber. für $C_6H_{16}N_2PtCl_6$.

Procente: Pt 36.9.

Gef. » » 37.1.

Zur physiologischen Prüfung des Isoallylamins benutzte Hr. Prof. Dr. Ehrlich eine frisch bereitete, mit Salzsäure neutralisirte Lösung, welche den Thieren subcutan injicirt wurde. Als Versuchsthiere dienten Mäuse, Ratten, Meerschweinchen, Hunde und Ziegen; die Empfindlichkeit der verschiedenen Gattungen war sehr verschieden. Während schon 0.01 g salzsaures Salz pro Kilo Körpergewicht den Tod einer 40 Kilo schweren Ziege herbeiführte, betrug

die dosis letalis für Hunde 0.03 g, für Meerschweinchen 0.04 g, für Mäuse 0.05 g pro Kilo Körpergewicht.

Die Wirkung des Giftes erstreckt sich nun eigenthümlicher Weise auf eine ganz bestimmte Stelle, nämlich auf den sogenannten Papillartheil der Niere; dieser ist bei frischen, akuten Fällen von Blut infiltrirt, während er bei längerer Versuchsdauer resp. Anwendung kleinerer Dosen eine weisse abgestorbene Masse bildet.

Die Bedeutung dieser Giftwirkung beruht darin, dass ausser dem Isoallylamin nur noch das Vinylamin dieselbe Eigenthümlichkeit zeigt; Prof. Ehrlich schreibt daher der Gruppe $C:CH.NH_2$ die specifische Wirkung auf die in der Papillarspitze der Nieren enthaltenen Epithelzellen zu. Das Allylamin zeigt die geschilderten Wirkungen durchaus nicht.

Mit *Chloroform* und Kali erwärmt giebt Isoallylamin deutlichen Isonitrilgeruch.

Ferner reagirt es nach Art der primären Amine mit *Salpetrigsäure*: eine frische mit Salzsäure neutralisirte Lösung der Base gab mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung auf 55—60° erwärmt genau die nach der Gleichung:

$$C_3H_5NH_2 + HNO_2 = C_3H_5OH + H_2O + N_2$$

berechnete Stickstoffmenge (ber.: 49.1, gef. 49.6 pCt. N); der nebenbei entstandene Alkohol $CH_3.CH:CH.OH$ dürfte sich in Propionaldehyd umgelagert haben.

Die *Senfölprobe* versagt beim Isoallylamin ebenso wie beim Vinylamin.

Beim Vermischen der Base mit *Schwefelkohlenstoff*, beide in gekühlter ätherischer Lösung, trat heftige Reaction ein; nach Verdunsten des Lösungsmittels verblieb eine zähe gelbe Masse, welche sich nicht umkrystallisiren liess. Wurde das Product aber auf dem Wasserbade erhitzt, so schmolz es unter Gasentwicklung zusammen und erstarrte alsdann beim Erkalten zu einer partiell krystallinischen Masse, welche aus kochendem Wasser in farblosen Blättern vom Schmp. 95—97° anschoss. Letztere sind im Hinblick auf ihre Analyse:

Ber. für $C_4H_7NS_2$.

Procente:	C 36.1,	H 5.3,	N 10.5,	S 48.1.
Gef. »	» 35.9,	» 5.4,	» 10.9,	» 47.8.

und mit Rücksicht auf die Beobachtung, dass Vinylamin unter gleichen Bedingungen μ-Mercaptothiazolin liefert[1]), offenbar identisch mit dem von Ph. Hirsch[2]) beschriebenen β-Methyl-μ-mercaptothiazolin

[1]) S. Gabriel und R. Stelzner, diese Berichte 28, 2930.

[2]) Diese Berichte 23, 966.

Der genannte Autor giebt zwar den Schmp. 82°, der aber sicher zu niedrig ist; bei Wiederholung der Ph. Hirsch'schen Versuche fanden wir den Schmelzpunkt bei 88—90°, vermochten ihn allerdings nicht auf 95—97° zu steigern.

Addition von Halogenwasserstoff und Schwefligsäure.

a) Bromwasserstoffsäure. Wird die Base mit dieser Säure im Ueberschuss eingedampft, so hinterbleibt eine krystallinische Masse von β-Brompropylaminbromhydrat; das bromirte Amin wurde durch Ueberführung in das bei 154° schmelzende Pikrat nachgewiesen.

b) Chlorwasserstoffsäure liefert unter analogen Bedingungen einen Brei farbloser, zerfliesslicher Krystalle; dass diese aus dem Chlorhydrat des β-Chlorpropylamins, $CH_3 . CHCl . CH_2 . NH_2, HCl$ bestanden, liess sich ebenfalls durch Ueberführung in das Pikrat zeigen. Letzteres ist zwar gleichfalls ziemlich löslich, liess sich aber schliesslich wie folgt gewinnen. Der genannte Krystallbrei wurde mit einer lauwarmen Lösung, welche auf 10 ccm *n*-Natronlauge 2.3 g Pikrinsäure und 30 ccm Wasser enthielt, übergossen, worauf sich Krystalle ausschieden, welche man nach dem Erkalten abfiltrirte und in einer kleinen Menge heissen Wassers löste: in der Kälte schieden sich schöne gelbe Rhomben vom Schmp. 158° ab, welche aus

β-Chlorpropylaminpikrat, $CH_3 . CHCl . CH_2 . NH_2, C_6H_3N_3O_7$,

bestanden.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_4O_7Cl$.

Procente: N 17.4, Cl 11.0.

Gef. » » 17.8, » 11.0.

Das isomere γ-Chlorpropylaminpikrat[1]) schmilzt bei 139°.

c) Jodwasserstoffsäure. Dampft man mit überschüssiger farbloser Jodwasserstoffsäure die Base ein, löst den hinterbliebenen rothen Syrup in Alkohol und giebt Aether hinzu, so fällt als krystallinisches Pulver β-Jodpropylaminjodhydrat, $CH_3 . CHJ . CH_2 . NH_2, HJ$, aus; diese jodhaltige Base wurde nachgewiesen, indem man die wässrige Lösung des Salzes mit $^1/_{10}$ *n*-Natriumpikrat versetzte, wodurch sich ziemlich lösliche, jodhaltige gelbe rhombische Nadeln des Pikrates $C_3H_8JN . C_6H_3N_3O_7$ vom Schmp. 150° ausschieden.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_4O_7J$.

Procente: J 13.6.

Gef. » » 13.6.

d) Schwefligsäure. Eine mit Schwefligsäure übersättigte Isoallylaminlösung hinterlässt beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine

[1]) J. Lohmann, diese Berichte 24, 2637.

strahlig-krystallinische Masse von β-Methyltaurin $C_3H_9NO_3S$ (Ber. 23.7, gef. 23.4 pCt. S), welches gemäss der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C}H \\ \qquad CH . NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} SO_3H \\ H \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 . CH . SO_3H \\ \qquad CH_2 . NH_2 \end{array}$$

entstanden ist.

Die weiteren Versuche, nach Maassgabe der beim Vinylamin gemachten Beobachtungen die Base durch Eindampfen mit Salpetersäure in β-Oxypropylamin, $CH_3 . CHOH . CH_2NH_2$, oder durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Amidopropylschwefelsäure, $CH_3 . CHSO_4H . CH_2NH_2$, überzuführen, gaben äusserst leicht lösliche und nicht charakterisirbare Syrupe.

Ebensowenig gelang es, durch Einwirkung von Benzoylchlorid, Jodmethyl, Phenylsenföl und Phenylcyanat, obgleich diese Agentien sehr heftig mit der Base reagiren, zu charakterisirten Derivaten zu gelangen.

II. Die Base vom Sdp. 143—145°,

welche neben dem Isoallylamin entsteht, hat nach Analyse und Dampfdichtebestimmung die doppelte Molekulargrösse des Isoallylamins, d. h. die Formel $(C_3H_7N)_2$.

Analyse: Ber. für $C_6H_{14}N_2$.

Procente: C 63.2, H 12.3, N 24.6.
Gef. » » 63.0, » 12.6, » 24.7.
Dampfdichte: Ber. 114 pCt. Gef. 111 pCt.

Zu einer weiteren Untersuchung war die verfügbare Menge der Base nicht hinreichend; nur soviel haben wir festgestellt, dass die Base die Isonitrilreaction giebt und in saurer Lösung Brom nicht entfärbt. Krystallinische Salze liessen sich, mit Ausnahme des Goldsalzes, welches aber ungemein löslich war, nicht beobachten.

---

521. B. Tollens: Ueber den Methylen-Harnstoff.

(Eingegangen am 24. November.)

Die im Heft 15 dieses Jahrganges dieser Berichte auf S. 2438 erschienene Mittheilung von Carl Goldschmidt »über die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff« veranlasst mich zu einer Reclamation zu Gunsten meines früheren Mitarbeiters, Dr. Hölzer; denn in der Mittheilung von Goldschmidt sind die Arbeiten von Hölzer[1]) (und auch von Lüdy[2])) nicht citirt worden.

[1]) Diese Berichte 17, 659; 18, 3302, Anm.
[2]) Wien. Akad. Ber. 118, IIb, 191 (1889).

Hölzer (sowie später Lüdy) hat aus Formaldehyd und Harnstoff die einfache Verbindung $C_2H_4N_2O$ erhalten, welche also

$$CO<^{N:CH_2}_{NH_2} \quad \text{oder} \quad CO<^{NH}_{NH}>CH_2 \text{ (Lüdy)}$$

ist, und welche den verschiedenen Analysen Hölzer's zufolge vielleicht noch Spuren von Wasser enthielt. Sie ist durch ihre Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausgezeichnet.

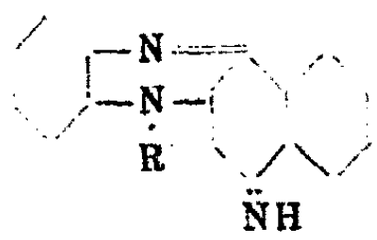
Die von Goldschmidt hergestellte Verbindung, $C_5H_{10}N_4O_3$, wird mit dem obigen Methylen-Harnstoff zusammenhängen.

522. Otto Fischer und Eduard Hepp: Zur Kenntniss der Isorosinduline.

(Eingegangen am 24. November.)

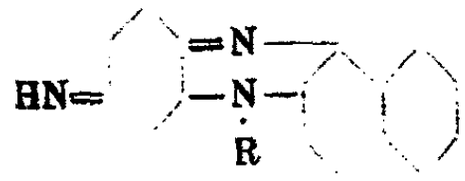
Unter dem Namen »Isorosinduline« haben wir (Ann. d. Chem. 272, 306) die den Rosindulinen isomeren Körper bezeichnet, welche die Substituenten (: NH, : O, : NC_6H_5) im Benzolkern besitzen, während die Substitution bei den Rosindulinen im Naphtalinkern statthat.

I.



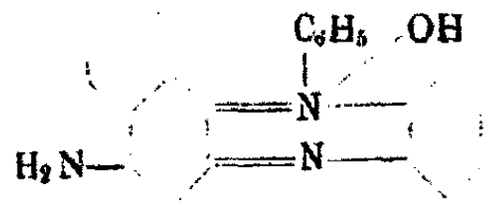
Rosinduline.

II.



Isorosinduline.

Obschon diese Nomenclatur von den Lehrbüchern meist adoptirt wurde, hat sich später Hr. Kehrmann[1]) nicht abhalten lassen, den Namen »Isorosinduline« für eine andere Isomerie des Rosindulins, nämlich für den Typus



vorzuschlagen. Da wir keinen Grund haben, unsere ältere Nomenclatur zu ändern, da hierdurch nur Verwirrung entstehen könnte, bezeichnen wir die Kehrmann'sche Base als »Pseudorosinduline«.

Seitdem nun die Beziehungen zwischen dem Aposafranin und dem einfachsten Indulin erkannt sind, war es klar, dass die von Nietzki und Otto[2]) beschriebene, aus Chinondichlordiimid und Phenyl-β-naph-

[1]) Ann. d. Chem. 290, 247. [2]) Diese Berichte 21, 1600.

tylamin entstehende Verbindung ein Isorosindulin sein müsse. Es hatte besonderes Interesse für uns, zu untersuchen, wie gross die von den Entdeckern bereits betonte Aehnlichkeit des Farbstoffs mit dem Aposafranin sein würde, insbesondere dessen Indon, sowie die Einwirkungsproducte von Basen, wie Anilin, *p*- und *o*-Phenylendiamin, sowie dessen Reactionen mit alkoholischem Kali und endlich mit salpetriger Säure zu studiren. So entstand diese kleine Arbeit, welche die volle Analogie dieser Körperklasse mit den Safraninen und Rosindulinen ergab und so die richtige Auffassung ihrer Entdecker (N. und O.) vollkommen bestätigte.

Am interessantesten ist dabei die Thatsache, dass sich das Isorosindulin *unter dem gleichzeitigen Einfluss von starker Schwefelsäure und von salpetriger Säure in eine Diazoverbindung verwandelt*, welche bei der Zersetzung mit Alkohol allem Anschein nach dieselbe Azoniumverbindung liefert, wie Rosindulin unter denselben Umständen[1]). Die aus Isorosindulin gewonnene Azoniumverbindung verwandelt sich nämlich unter dem Einfluss von Ammoniak in Rosindulin, sodass man also auf diesem Wege Isorosindulin in Rosindulin umwandeln kann.

Isorosindulin. Dasselbe wurde nach dem Verfahren von Nietzki und Otto (loc. cit.) dargestellt. Jedoch haben wir die aus Chinondichlordiimid und β-Phenylnaphtylamin erhaltene fuchsinrothe Brühe *mit Umgehung des Zinksalzes direct in das schön krystallisirende* Nitrat verwandelt. Wir verdünnten nämlich die alkoholische Lösung der Reactionsmasse mit Wasser, erhitzten durch Einleiten von Wasserdampf zum Sieden und fällten das Nitrat durch Zusatz von Kalisalpeter. Nach dem Erkalten schieden sich prächtige, schön metallglänzende, fast schwarze Prismen des Nitrates ab. Aus diesem Salze kann man dann durch Auflösen in Wasser und Umsetzen mit Kaliumsulfat oder Chlornatrium die salzsaure und schwefelsaure Verbindung gewinnen. Auch diese Salze krystallisiren recht hübsch in grünlich schimmernden metallglänzenden Nadeln.

Die Angaben von Nietzki und Otto fanden wir im Allgemeinen bestätigt. Wir beobachteten jedoch, dass die alkoholischen Lösungen der Salze eine schwach bräunliche Fluorescenz zeigen, und dass die Salze durch Carbonate zersetzt werden. Aus der mit Soda versetzten wässrigen Lösung eines Isorosindulinsalzes extrahirt nämlich Aether die freie Base mit violetter Farbe.

Das Isorosindulin ist gegen ätzende Alkalien sehr unbeständig. Die schön violette Farbe der Base wird allmählich schmutzig-blauviolet. Rasch vollzieht sich dieser Uebergang beim Erwärmen mit etwas alkoholischem Kali.

---

[1]) Kehrmann, diese Berichte 29, 1316.

Der dunkel-blauviolette schwerlösliche Körper, welcher entsteht, bildet mit Säuren blaue Salze und lässt sich anscheinend nicht mehr in Isorosindulin zurückverwandeln. Diese Zersetzlichkeit der Isorosindulinbase ist offenbar bedingt durch die Imidgruppe des Moleküls, da das entsprechende Phenylproduct gegen Alkali beständig ist.

Phenylisorosindulin, $C_6H_5N=$ 

15 g Nitrosodiphenylamin (3 Mol.) und 11 g β-Phenylnaphtylamin (2 Mol.) wurden mit 250 g Alkohol übergossen, und dann 15 g 40procentige Salzsäure zugegeben. Die Reaction tritt ohne Wärmezufuhr ein. Nach einer halben Stunde ist die Masse schön violet geworden. Man erhitzte nun noch etwa 15 Minuten und liess 24 Stunden stehen. Es hatten sich dann 18 g salzsaures Phenylisorosindulin in kupferrothglänzenden, meist zu Krusten vereinigten Krystallen abgeschieden. Aus verdünntem Alkohol, worin sich das Salz mit violetter Farbe dichroïtisch (im durchfallenden Lichte roth, im auffallenden blauviolet) löst, wurden centimeterlange, flache, kupferrothglänzende Prismen gewonnen.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{19}N_3HCl$.

Procente: Cl 8.2.

Gef. (bei 100° getrocknet) » » 7.9.

Sehr schön krystallisirt das Nitrat. Dasselbe wurde durch Auflösen des salzsauren Salzes in 50procentigem Alkohol und Zusatz von Kalisalpeterlösung in der Siedehitze dargestellt und bildet schöne, dicke, metallglänzende Prismen oder Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{19}N_3HNO_3$.

Procente: C 73.0, H 4.3, N 12.1.

Gef. » » 72.1, » 4.4, » 12.4.

Versetzt man die Lösung eines dieser Salze in verdünntem Alkohol mit Ammoniak oder Natronlauge, so fällt die Base krystallinisch aus. Sie löst sich mit blauer Farbe in Alkohol, Benzol oder Aether und krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in schönen kupferglänzenden Krystallwarzen. Sie löst sich sehr leicht in Benzol, sowie in Alkohol, schwer in Ligroïn. Der concentrirten Schwefelsäure ertheilt sie eine blaue Farbe. Sie schmilzt bei 169—171°.

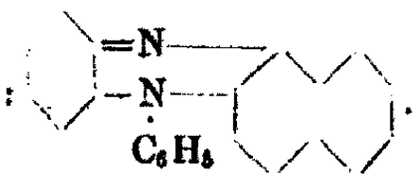
Analyse: Ber. für $C_{28}H_{19}N_3$.

Procente: C 84.6, H 4.8, N 10.6.

Gef. (bei 110° getrocknet) » » 84.6, » 5.1, » 10.8.

Das Phenylisorosindulin ist gegen Säuren sehr beständig. So war z. B. die Verbindung nach 5stündigem Erhitzen mit einem Gemisch von Eisessig und concentrirter Salzsäure bei 180° noch meist unverändert. Erst nach 10stündigem Erhitzen auf 230—240°

war Reaction eingetreten. Die Lösung war nun orangegelb geworden. Sie wurde mit Wasser verdünnt, dann mit Soda gefällt, und die rothe Abscheidung aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei prächtige metallglänzende Prismen gewonnen wurden, welche sich als identisch erwiesen mit Isorosindon.

Isorosindon, O: 

Diese prächtige Substanz wird viel leichter aus Nitrosophenol und β-Phenylnaphtylamin gewonnen. 12 g Nitrosophenol (3 Mol.) und 14.5 g Phenylnaphtylamin (2 Mol.) wurden in 300—400 g absolutem Alkohol gelöst, und dann kalt 15 g concentrirte Salzsäure zugesetzt. Die Reaction beginnt sofort unter starker Erwärmung der Lösung, welche bald bräunlich-gelb wird und nach einigen Augenblicken einen schönen röthlich-gelben Niederschlag, aus derben grünlich schimmernden Kryställchen bestehend, abscheidet. Man filtrirt nach mehrstündigem Stehen dieses salzsaure Isorosindon ab. Dasselbe wurde aus 50 procentigem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisirt und dabei in schönen grünlich schimmernden wohlausgebildeten Säulen gewonnen. Das Salz dissociirt leicht mit Wasser sowie mit verdünntem Alkohol, welcher sich dabei roth färbt. Rasch wird es durch Natriumacetat in die Base verwandelt. Es ist also wie alle Indone, die ausser dem Azinstickstoff keine basische Amidogruppe enthalten, nur eine sehr schwache Base. Man erhält letztere sehr schön krystallisirt, wenn man das in Alkohol gelöste salzsaure Salz mit Ammoniak versetzt und nun noch heisses Wasser zugiebt. Die schöne fuchsinrothe Lösung scheidet die Base in wohl ausgebildeten dunkel-bronceglänzenden Prismen oder Nadeln ab. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure violet. Beim Verdünnen wird die Lösung erst roth, dann gelb. Die Lösung der Salze ist gelb.

Die mehrfach aus 70 procentigem Alkohol umkrystallisirte Base, welche bei 223—224° schmolz, gab folgende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}N_2O$.

Procente: C 81.98, H 4.3, N 8.7.

Gef. (bei 110° getrocknet) » » 82.0, » 4.5, » 8.9.

Das salzsaure Salz ergab bei 100° getrocknet:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}N_2OHCl$

Procente: Cl 9.90.

Gef. » » 9.82.

Das salzsaure Isorosindon giebt mit Eisenchlorid ein charakteristisches Doppelsalz. Dasselbe entsteht, wenn man die heisse alkoholische Lösung mit concentrirter Eisenchloridlösung zusammen-

bringt. Nach dem Erkalten schieden sich schöne goldgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln des Eisensalzes ab.

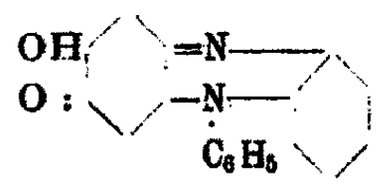
Oxyisorosindon. Erhitzt man Isorosindon solange mit überschüssigem, stark concentrirtem alkoholischen Kali, bis beim Verdünnen mit Wasser kein Isorosindon mehr ausfällt, so ist Oxyisorosindon entstanden. Der Vorgang entspricht vollkommen der von uns festgestellten Bildung des Oxyaposafranons aus Safranon und alkoholischem Kali[1]). Man kocht nun den Alkohol fort und zieht den Rückstand wiederholt mit heissem Wasser ab, wobei das Kaliumsalz des Oxykörpers mit schön rother Farbe in Lösung geht; die Lösung fluorescirt bräunlich-grün. Das Kaliumsalz ist in Kalilauge schwer löslich, während es sich in Wasser ziemlich leicht löst. Zur Isolirung des Oxyindons wurde die siedende Lösung des Kaliumsalzes in Wasser mit Essigsäure gefällt, wobei sich schöne bronceglänzende rothe Nädelchen abschieden. Aus Alkohol wurde die Substanz in grünschimmernden Krystallwärzchen, aus kurzen zusammengehäuften Nadeln bestehend, erhalten. Das Oxyrosindon löst sich ziemlich schwer mit violetrother Farbe in Alkohol, in concentrirter Schwefelsäure violet; beim Verdünnen geht diese violette Lösung durch Roth in Gelb über.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}N_2O_2$.

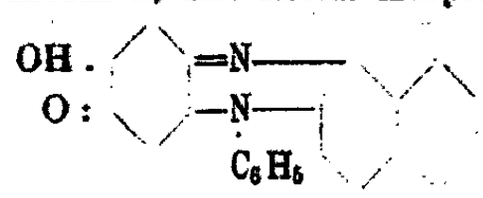
Procente: N 8.2.

Gef. » » 8.0.

Da dem Oxyaposafranon die Formel



zukommt, so ist bei der vollkommenen Analogie der Bildung des Oxyisorosindons anzunehmen, dass diesem Körper die Formel



zuertheilt werden muss.

Methoxyisorosindon. Dargestellt durch Erhitzen von 1 Mol. Oxyisorosindon, 1 Mol. Kalihydrat und etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl in Holzgeistlösung bei 100°. Das alkaliunlösliche Product krystallisirt aus wenig Alkohol in grünlich schimmernden Nädelchen, welche bei 274° schmelzen. Der Methyläther löst sich mit rothviolettter Farbe in Alkohol, in concentrirter Schwefelsäure blauviolet, beim Verdünnen braunroth werdend.

[1]) Diese Berichte 28, 2287.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{16}N_2O_2$.

Procente: N 7.9.

Gef. » » 8.0.

Anilidoisorosindulin. Bei der Einwirkung von Anilin geht bekanntlich das Aposafranin in Anilidoaposafranin (Benzolindulin) sowie in Anilidophenylaposafranin über. Ebenso verhält sich Isorosindulin.

Erhitzt man 1 Th. salzsaures Isorosindulin, 1 Th. Anilin und $1\frac{1}{2}$ Th. salzsaures Anilin in concentrirter alkoholischer Lösung zum Sieden, so sieht man kaum eine Aenderung in der Farbe. Trotzdem findet nach und nach Reaction statt. Nach etwa 10stündigem Erhitzen ist die Operation beendet. Man merkt dies daran, dass eine Probe der alkoholischen Lösung mit viel überschüssiger concentrirter Salzsäure blau wird (im Gegensatz zur Isorosindulin-Lösung, welche dabei gelb wird). Man destillirte nun den Alkohol ab, vertrieb das Anilin mit Wasserdampf und erhielt so beim Erkalten ein grünlich schimmerndes Pulver des salzsauren Anilidoisorosindulins.

Das Salz krystallisirt aus 60*procentigem* Alkohol in schönen grün schimmernden Prismen, welche sich in Alkohol roth ohne Fluorescenz auflösen.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{20}N_4HCl$.

Procente: Cl 7.9.

Gef. (bei 100° getrocknet) » » 8.05.

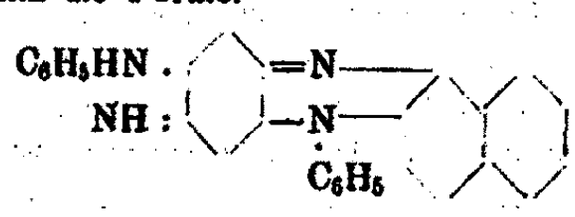
Die Base fällt aus der Auflösung des salzsauren Salzes in verdünntem Alkohol mit Ammoniak in orangerothen Flocken aus, die nach einiger Zeit krystallinisch werden. Sie löst sich leicht mit gelbrother Farbe in Benzol. Aus dieser Lösung erhielten wir schöne braunrothe bläulich schimmernde Nädelchen, beim Zerreiben roth werdend und bei 151—152° unter *Zersetzung schmelzend. In Eisessig* löst sich die Substanz violetroth, in concentrirter Schwefelsäure schmutzigroth, bei wenig Verdünnung mit Wasser schön blau, bei stärkerem Verdünnen violetroth werdend; in concentrirter Salzsäure blau.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{20}N_4$.

Procente: C 81.55, H 4.85, N 13.6.

Gef. (bei 140° getrocknet) » » 81.4, » 5.0, » 13.65.

Der Analogie mit dem Anilidoaposafranin gemäss, dürfte dem Anilidoisorosindulin die Formel



zukommen.

Erhitzt man salzsaures Isorosindulin mit $2\frac{1}{2}$ Th. Anilin und 1 Th. Anilinsalz 2—3 Stunden auf 150—160°, so wird ein neues Pro-

duct gebildet. Man treibt das Anilin mit Wasserdampf ab und löst den Rückstand in mässig verdünntem Alkohol auf. Nach mehrtägigem Stehen war ein bronceglänzendes krystallinisches Pulver abgeschieden. Aus diesem Salze wurde die zugehörige Base durch Kochen mit alkoholischem Ammoniak gewonnen. Dieselbe bildet aus heissem Benzol krystallisirt dunkel-bronceglänzende Nadeln, welche unter dem Mikroskop das Licht röthlich durchscheinen lassen. Die Lösung in Benzol ist roth, in Eisessig blauviolet, in concentrirter Salzsäure grünstichig-blau. In concentrirter Schwefelsäure grünlich-blau, beim Verdünnen violet werdend.

Die Base krystallisirt aus Benzol mit Krystallbenzol, welches bei 140° vollständig entweicht.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{14}N_4$. Procente: N 11.5.

Gef. (bei 140° getrocknet) » » 11.3.

Die Substanz scheint demgemäss Phenylanilidoisorosindulin,

$$\begin{array}{ll} C_6H_5HN\,. & =N \\ C_6H_5N: & -N \\ & \quad C_6H_5 \end{array}$$

zu sein.

Anilidoisorosindon. Anilidoaposafranin spaltet sich bekanntlich beim Erhitzen mit Säuren unter Druck zunächst in Anilidoaposafranon, dann in Oxyaposafranon. Das Anilidoisorosindulin zeigt die erstere Säurespaltung sehr schön, die zweite tritt schwerer ein.

Das salzsaure Anilidoisorosindulin wurde mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure 8 Stunden auf 160—170° unter Druck erhitzt. Die blaue Farbe der Lösung war nun in ein stumpfes Roth übergegangen. Der Rohrinhalt wurde alkalisch gemacht, wobei nur sehr wenig eines alkalilöslichen Körpers sich zeigte, welcher sich gelbroth in Natronlauge löst und ein goldglänzendes, in Alkali schwer lösliches Natriumsalz bildet. Das Hauptproduct ist jedoch alkaliunlöslich. Dasselbe wurde in Benzol unter Zusatz von etwas Alkohol heiss gelöst und schied sich dann nach und nach aus der kalten Lösung in bronceglänzenden Nädelchen ab. Diese lösen sich in Alkohol gelbroth, welche Lösung auf Zusatz von viel concentrirter Salzsäure violetroth wird. Die noch nicht näher untersuchte Substanz dürfte Anilidoisorosindon sein.

ms-Aethylisorosindulin, 

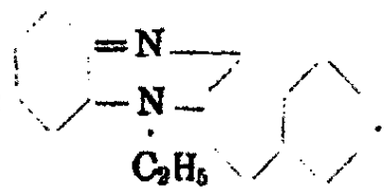
Dieses dem Isorosindulin entsprechende und auch in seinen Reactionen sehr ähnliche Product gewinnt man aus Chinondichlor-

imid und Monoäthyl-β-Naphtylamin, indem man die mit 1 Mol. Salzsäure versetzte alkoholische Lösung längere Zeit in der Kälte stehen lässt. Bei geeigneter Concentration scheidet sich das salzsaure Salz in rothen bronceglänzenden Krystallkrusten ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schöne flache kurze Prismen bilden.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}N_3Cl$.

Procente: Cl 11.5.
Gef. » » 11.8.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz violet, beim Verdünnen erst grün, dann roth werdend; in concentrirter Salzsäure löst sie sich gelbgrün. Die wässrige Lösung der Salze ist fuchsinroth ohne Fluorescenz, die alkoholische Lösung fluorescirt bräunlich. Das Nitrat krystallisirt in dunklen bronceglänzenden centimeterlangen Nadeln; es ist beträchtlich schwerer löslich als das Hydrochlorat und scheidet sich aus der heissen Lösung des salzsauren Salzes in Wasser mit Salpeter-Lösung fast momentan ab.

ms-Aethylisorosindon, O: 

Dasselbe wird aus Nitrosophenol und salzsaurem Aethyl-β-naphtylamin in derselben Weise gewonnen, wie das entsprechende Isorosindon. Das salzsaure Salz bildet dunkelbraune Prismen. Es löst sich in Wasser orangegelb. Die Base ist in Alkohol noch leichter löslich als Isorosindon. Sie krystallisirt aus stark verdünntem Alkohol in feinen braunrothen Nadeln, aus Benzol-Ligroïn in braunrothen Krystallwarzen. Die Lösungen der Base sind fuchsinroth. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich rothviolet, beim Verdünnen durch Braungelb in Hellgelb übergehend. Der Schmelzpunkt der Base wurde bei 178° beobachtet.

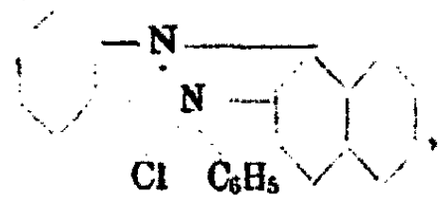
Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O$.

Procente: N 10.2.
Gef. » (bei 110° getrocknet) » 10.3

Einwirkung von salpetriger Säure auf Isorosindulin. Genau wie beim Aposafranin werden die normalen rothen Salze des Isorosindulins von salpetriger Säure nicht verändert. Dagegen wird das Product, wie Nietzki und Otto angeben, in stark saurer Lösung von salpetriger Säure in eine braungelb gefärbte Diazoverbindung umgewandelt. Die Angabe fanden wir bestätigt. Löst man Isorosindulin in 60procentiger Schwefelsäure auf, kühlt diese Lösung ab und setzt ein Molekül Natriumnitrit in concentrirter wässriger Lösung nach und nach zu, so erhält man eine braungelbe Lösung, welche beim Eingiessen in Wasser sich unter starker Stickstoffentwickelung zersetzt. Trägt man die Diazolösung in Alkohol ein, so

wird ebenfalls Stickstoff entwickelt. Die orangegelbe Lösung enthält nun eine leicht lösliche Phenazoniumverbindung, die augenscheinlich mit der vor Kurzem beschriebenen Phenazoniumverbindung aus Rosindulinchlorid (diese Berichte 29, 2318) identisch ist. Ihr Eisendoppelsalz bildet, genau wie Hr. Kehrmann angiebt, aus Eisessig metallisch grüne, derbe Krystalle, welche in Wasser mit gelbrother Farbe löslich sind. Ausser durch Eisenchlorid lässt sich das Phenylnaphtophenazoniumchlorid auch so isoliren, dass man die Schwefelsäure mit Calciumcarbonat fast neutralisirt, den Alkohol verjagt und nun durch Zusatz von Zinkchlorid und Aussalzen mit Kochsalz das Zinkdoppelsalz gewinnt, welches in dunkelbraunen blätterigen Krystallen gewonnen wurde. Die Ueberführung des Diazoisorosindulins in Rosindulin gelingt leicht. Die Diazolösung wird zu diesem Zweck mit dem doppelten Volum Alkohol versetzt und längere Zeit stehen gelassen. Man setzt nun ein gleiches Volum Wasser hinzu und versetzt mit Ammoniak in starkem Ueberschuss. Die anfangs hellgelbe Lösung wird rasch eosinfarben. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Farblösung von einem braunen, anscheinend amorphen Körper abfiltrirt, dann mit Salzsäure schwach angesäuert, und das salzsaure Rosindulin mit Kochsalz gefällt. Scheidet sich dabei das Salz nicht vollständig ab, so braucht man nur den Alkohol zu verjagen und etwas einzudampfen. Das salzsaure Rosindulin wurde so in prächtigen metallglänzenden braunen Nadeln gewonnen, und zwar mit etwa 50 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute. Das Salz gab alle charakteristischen Reactionen des von uns entdeckten Rosindulins[1]). Die Base krystallisirte aus Aether in rothbraunen bronceglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 199°. Sie löste sich in concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure grasgrün.

Durch diese Beobachtungen ist also festgestellt, dass man Isorosindulin in Rosindulin überführen kann. Während die Diazoverbindungen beider isomer sind, sind die Entamidirungsproducte identisch. Das Phenylnaphtophenazoniumchlorid,



entsteht also aus beiden isomeren Rosindulinen.

Ob sich auch die am Stickstoff methylirten oder äthylirten Isorosinduline analog verhalten, werden wir demnächst feststellen. Ebenso werden wir auf die theoretische Erklärung der Bildung von Diazokörpern aus den Safraninen und Rosindulinen zurückkommen.

Erlangen und Höchst a. M.

523. Julius Stoklasa: Ueber die physiologische Bedeutung des Lecithins in der Pflanze.

[Aus dem chemisch-analytischen Laboratorium der k. k. böhmischen technischen Hochschule zu Prag.]

(Eingegangen am 27. November.)

Zu den wichtigsten und bedeutsamsten Vitalprocessen im Pflanzenorganismus gehört die Assimilation der Phosphorsäure und ihre combinirte Metamorphose im Chemismus der Zelle.

Auf Grund eigener Wahrnehmungen gelangte ich zu der Anschauung, dass die Phosphorsäure in den Pflanzen hauptsächlich in organischen Formen auftritt. Und zu diesen organischen Verbindungen, welche Phosphorsäure enthalten, gehört in erster Reihe, neben Nucleinen und Nucleoalbuminen, das Lecithin.

Aus folgenden, auf längeren Beobachtungen basirenden Studien, die ich der Oeffentlichkeit hiermit übergebe, ist zu ersehen, dass dem Lecithin im Assimilations- und Dissimilations-Processe eine wichtige Rolle zugedacht ist[1]).

Gang der Analyse.

Die Versuchspflanzen wurden in Böhmen, und zwar theils in Eobor, theils in Rusin und in den königlichen Weinbergen, cultivirt, die Keimpflänzchen im Laboratorium der böhmischen technischen Hochschule aus Sandculturen gewonnen.

Das Versuchsmaterial wurde sorgfältig in eine feine Form gebracht, bei 50° C. getrocknet, und das Lecithin sodann in folgender Weise bestimmt:

Eine abgewogene Menge von 10—18 g wurde in (zuvor mit Aether extrahirte[2])) Schill'sche Papierhülsen gebracht und bis 40 Stunden lang mit wasserfreiem Aether extrahirt. Besonders die Blätter hatten mitunter eine bis 60 Stunden dauernde Extraction nothwendig. Die Trockensubstanz wurde sodann in einen 2 L. fassenden Erlenmeyerschen Kolben mit Rückflusskühler gebracht und auf dem Wasserbade mit absolutem Alkohol immer wenigstens 40 Minuten lang extrahirt. — Das Extract wurde filtrirt, und die Substanz mit dem Filter (extrahirt mit Aether und Alkohol) neuerdings 40 Minuten lang in absolutem Alkohol gekocht. Diese Procedur erfuhr eine 5—7 malige Wiederholung. Die klaren Extracte wurden auf einer Platinschale bis

[1]) Auf die Gesammtresultate und Schlussfolgerungen der ganzen Arbeit kann hier im Einzelnen nicht eingegangen werden; dieselben müssen aus der Publication in den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien 1896 selbst ersehen werden.

[2]) Auch die zum Verstopfen dienende Baumwolle wurde mit absolutem Aether extrahirt.

zum Trockenwerden eingedampft und nach Zusatz von Natriumcarbonat und Salpeter verbrannt. — Die verkohlte Substanz wurde in ein Gefäss geschüttet und in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser gekocht. Im reinen Filtrat erfolgt die Bestimmung von Phosphorsäureanhydrid mittels der Molybdän-Methode, die Berechnung des Lecithins aus dem abgewogenen $Mg_2P_2O_7$ nach der Methode Hoppe-Seyler's, Schulze's und seiner Schüler, die Bestimmung von Gesammt-Phosphorsäureanhydrid in der sonst üblichen Weise.

I. Entstehung des Lecithins in den Pflanzenkeimlingen.

In dem Samen erscheint die Phosphorsäure zumeist in organischer Form vertreten.

Prüfen wir den Samen auf seinen Lecithingehalt, so finden wir, dass das Lecithin in grösserer Menge vorhanden ist, wenn in dem Samen auch grössere Mengen von Eiweissstoffen vertreten sind.

So z. B. enthalten Leguminosensamen bis 2 pCt., Graminaeensamen dagegen höchstens bis 0.8 pCt. Lecithin; in ersterem sind 5—7 pCt., in letzterem 2—2.5 pCt. Stickstoff vorhanden.

Samen mit grösserem Fettstoffgehalte kennzeichnen sich durch geringere Lecithinmengen, so z. B. Brassica oleracea, Sinapis arvensis, Beta vulgaris u. A.

Die genaue Feststellung dieses Verhältnisses bildet noch den Gegenstand weiterer Forschungen, weshalb ich mich hier auf die blosse Erwähnung der Existenz eines solchen Verhältnisses beschränke.

Was geschieht mit dem Lecithin während der Keimungsperiode, in welcher der Pflanzenkeimling nicht in der Lage ist, Kohlensäure zu assimiliren, und seine Ernährung den Substanzen des Endosperms oder der Samenlappen verdankt?

Versuche mit Beta vulgaris.

Der Same wurde in Sandculturen gepflanzt (der Sand wurde sorgfältig mit Salzsäure und später mit Salpetersäure ausgekocht, hierauf mit destillirtem Wasser durchgewaschen und ausgetrocknet).

Die zu untersuchenden Keimlinge waren 9 Tage alt und hatten noch beide Cotyledonen in der Samenschale verborgen.

Gewicht von 100 Keimlingen in der Trockensubstanz	0.228 g
Lecithin in der Trockensubstanz	1.78 pCt.
Gewicht von 100 Samen in der Trockensubstanz	0.392 g
Lecithin in der Trockensubstanz	0.45 pCt.

Aus diesen Versuchen mit Beta vulgaris ist zu ersehen, dass sich das Lecithin während der Keimung nicht zersetzt.

Diese Ziffern gelten aber für Keimlinge, deren Blätter noch nicht selbständig Kohlensäure assimilirten, sondern noch von Reservestoffen lebten. Dasselbe konnte ich für die Samen und Keimlinge von Polygonum fagopyrum feststellen.

Die aus diesen Samen, welche 2.62 pCt. Stickstoff enthielten, hervorgegangenen Keimlinge ergaben nachstehende Werthe:

100 Samen wiegen in der Trockensubstanz	1.821 g
Die Samen enthalten Lecithin	0.51 pCt.
8 Tage alte Keimlinge ohne Chlorophyll wiegen in der Trockensubstanz, und zwar 100 Stück, ...	0.924 g
Enthalten Lecithin	1.03 pCt.

Daher wiederum ein Beweis, dass sich das Lecithin nicht zersetzt hat.

Die Versuche E. Schulze's und seiner Schüler ergaben, dass sich das Lecithin während des Keimungsprocesses bei manchen Leguminosen zersetzte. Diesbezüglich sei beispielsweise die Vicia sativa[1]) angeführt. — Beim Keimen des Pisum sativum konnte thatsächlich eine Zersetzung des Lecithins constatirt werden.

10 Tage alte etiolirte Keimlinge von Beta vulgaris.

Gewicht von 1000 Keimlingen in der Trockensubstanz	2.210 g
Darin Lecithin in der Trockensubstanz	0.84 pCt.

1000 Pflänzchen bargen somit 0.0185 g Lecithin.

10 Tage alte Keimlinge, gezogen im Lichte.

Gewicht von 1000 Keimlingen in der Trockensubstanz	2.60 g
Darin Lecithin in der Trockensubstanz	1.47 pCt.

1000 Pflänzchen bargen somit 0.0382 g Lecithin.

Hieraus ist zu ersehen, dass sich Lecithin, wenn keine Gelegenheit zur Chlorophyllbildung gegeben ist, nicht entwickelt.

Etiolirte Keimlinge von Pisum sativum.

Gewicht von 100 Keimlingen in der Trockensubstanz	14.48 g
Darin Lecithin in der Trockensubstanz	0.38 pCt.

100 Keimlinge bargen sonach in der Trockensubstanz 0.055 g Lecithin.

Keimlinge, gezogen im Lichte.

Gewicht von 100 Keimlingen in der Trockensubstanz	15.2 g
Darin Lecithin in der Trockensubstanz	0.69 pCt.

100 Keimlinge bargen sonach in der Trockensubstanz 0.104 g Lecithin.

Auch dieser Fall war ein Beleg dafür, dass sich im Lichte hier zweimal soviel Lecithin entwickelt, als bei etiolirten Keimlingen.

Darüber besteht kein Zweifel, dass sich das Lecithin in den etiolirten Keimlingen zersetzt hat.

Die Zersetzung des Lecithins fand wahrscheinlich unter Ausscheidung von Cholin, Glycerin-Phosphorsäure und der Fettsäuren (Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure) statt.

---

[1]) Die landw. Versuchsstationen 1894. Zur Kenntniss der Keimungsvorgänge bei Vicia sativa. Von D. Prianisnikov.

Versuche mit Zea Mays.

Maisfrüchte liess man ca. 40 Stunden quellen, und dann trennte man die Endosperme von den Embryonen und endlich die Schildchen von dem Embryo.

Zuerst trocknete man den ganzen Theil bei 40—50° C. zur Bestimmung des Lecithins; in einem abgetheilten Quantum bestimmte man darauf die Trockensubstanz.

100 Früchte ohne Samenschale wogen in der Trockensubstanz .	21.62 g
Lecithin in der Trockensubstanz	0.52 pCt.

In der Trockensubstanz enthalten die 100 Früchte **0.112** g Lecithin.

100 Embryonen wogen in der Trockensubstanz	0.54 g
Lecithin in der Trockensubstanz	3.46 pCt.

100 Embryonen enthalten in der Trockensubstanz **0.0186** g Lecithin.

100 Schildchen (Scutellum) wogen in der Trockensubstanz . . .	3.24 g
Lecithin in der Trockensubstanz	2.01 pCt.

100 Schildchen enthalten in der Trockensubstanz = **0.0651** g Lecithin.

Zählt man das Lecithinquantum in den Embryonen und in den Schildchen zusammen, so bekommen wir 0.0837 g, also von der sämmtlichen Menge des Lecithins in dem Samen 74 pCt. Nur 26 pCt. von sämmtlichem in dem Samen befindlichen Lecithin kommt auf das Endosperm.

In diesem Falle tritt die grosse Wichtigkeit des Lecithins klar hervor, denn sozusagen hat das Lecithin seinen Sitz in dem Embryo und in den Schildchen.

Wenn wir die physiologische Rolle des Schildchens bei dem Keimungsprocess bedenken, und zwar, dass alle Stoffe aus dem Endosperm durch Vermittelung dieses Saugorganes den Keimpflänzchen zugeführt werden — dann wird uns auch klar, dass das Lecithin in die Reihe der wichtigsten Reservestoffe gehört. Es ist auf Grund meiner jetzigen Forschung die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das Lecithin in den Schildchen und namentlich im Embryo unter Einwirkung der strahlenden Energie zur Ausbildung des Chlorophylls in der ersten Vegetationsperiode des Keimpflänzchens dient.

II. Die Entstehung des Lecithins in den Blättern.

Verfolgen wir die Entwickelung der Blätter von Anfang an, so finden wir, dass mit derselben auch die Entwickelung des Lecithins zusammenhängt.

Die reinen Laubknospen der Rosskastanie (Aesculus hippocastanus) bergen in der Trockensubstanz 0.46 pCt. Lecithin.

Die vollständig entwickelten, schön grünen Blätter enthalten zur Zeit der Blüthe in der Trockensubstanz 0.94 pCt. Lecithin.

Die gelben Blätter zur Zeit der Fruchtreife enthalten in der Trockensubstanz 0.18 pCt. Lecithin.

Es sei hier ausdrücklich bemerkt, dass die Versuchsproben durchweg einem und demselben Baume entnommen waren.

Die reinen Laubknospen der gemeinen Esche (Fraxinus excelsior) enthalten in der Trockensubstanz 0.32 pCt. Lecithin, die vollständig entwickelten Blätter hingegen in der Trockensubstanz 0.78 pCt. Lecithin.

Schon an der Hand der früher besprochenen Versuche mit Beta vulgaris und Avena sativa[1]) konnte gefolgert werden, dass das sich bildende Lecithinquantum sein Maximum in den Blättern bei voller Entwickelung der Assimilationsthätigkeit erreicht, vorausgesetzt, dass die Pallisadenzellen des Mesophylls reich mit Chlorophyllkörnern gefüllt sind. Mit der Abnahme des Chlorophylls und dem Hervortreten des in den Blättern bereits vorhandenen Xanthophylls in alternden Blättern zersetzt sich das Lecithin, und seine Menge geht rapid zurück.

Wir sehen auch, dass die Laubknospen nur die Hälfte des Lecithinquantums aufweisen, welches in den vollentwickelten Blättern enthalten ist.

Offenbar entwickelt und vermehrt sich das Lecithin mit der Bildung der Chlorophyllkörner in den Blättern.

Dass übrigens die Lecithinbildung thatsächlich von der Einwirkung des Sonnenlichtes und der Thätigkeit der Chlorophyllapparate bedingt ist, ersehen wir aus folgendem Versuche:

Von schön entwickelten Rübenexemplaren wurden im Juli um 4 Uhr Nachmittags und ein anderes Mal um 4 Uhr früh die Blätter abgeschnitten. In der reinen Blattsubstanz sowohl der Nachmittags, als auch der früh abgeschnittenen Blätter, von welcher je 16—22 g abgewogen wurden, bestimmte ich in der Trockensubstanz das Lecithin und fand nach mehrfach wiederholten Versuchen um 4 Uhr Nachmittags 0.96—1.05 pCt. und um 4 Uhr früh 0.60—0.68 pCt. Lecithin vor.

Bemerkt sei noch, dass der ganze Versuch gleichmässig ausgeführt wurde.

Dieser Versuch beweist, dass das Auftreten des Lecithins im grünen beleuchteten Blatte mit der Kohlensäureassimilation in irgend welcher Beziehung steht; ja es ist sogar nicht die Möglichkeit ausgeschlossen, dass das Leci-

[1]) Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, 1. October 1896.

thin im Chlorophyllkorn selbst als Assimilationsproduct entsteht.

Von diesem Standpunkte aus interessirte mich die Frage, was mit dem Lecithin in verdunkelten Blättern geschieht.

Um diese Frage zu beantworten, wählte ich vor Allem gleich alte Sandculturen von Avena sativa zur Blüthezeit, als nämlich in den Blättern die Lecithinmenge ihr Maximum erreicht hatte. Sechs Gefässe wurden finster gestellt und sechs andere im Sonnenlichte belassen. Die Culturen wurden gleichmässig mit Nährstofflösung begossen, die Verdunkelung dauerte etwa 12 Tage.

Die Lecithinbestimmung in der Trockensubstanz der Blätter ergab folgendes Resultat:

Die verdunkelten gelblichen Blätter enthielten 0.36 pCt. Lecithin,
die grünen Blätter der Normalculturen . . 0.78 » » .

Ein ähnlicher Versuch wurde mit Blättern der Weinrebe angestellt.

Versuche mit dem Weinstocke, Vitis vinifera.

Ein Ast mit jungen, noch unentwickelten Blättern wurde in eine aus Blech angefertigte Dunkelkammer gebracht, der ganze übrige Theil des Weinstockes dagegen der Wirkung des Tageslichtes überlassen. Dieser Versuch wurde mit mehreren Weinstöcken einigemale wiederholt, die Verdunkelung währte jedesmal 10 Tage.

Die Trockensubstanz der grünen, nicht verdunkelten Blätter von annähernd gleicher Grösse enthielt 1.24 pCt. Lecithin, die Trockensubstanz der verdunkelten Blätter von demselben Stocke 0.47 pCt. Lecithin.

Diese Versuche zeigen wieder, dass bei Verdunkelung grüner Blätter Lecithin verschwindet.

Die zu untersuchenden Blätterproben wurden jedesmal um 4 Uhr Nachmittags beschafft.

Aus den vorangehenden Daten ist weiter ersichtlich, dass mit dem Aufhören der physiologischen Function der Blätter, mit dem Absterben des Assimilationsapparates, des Chlorophylls im Mesophyll und mit dem Hervortreten des in den Blättern bereits vorhandenen Xanthophylls das Lecithin sozusagen völlig verschwindet.

Prüfen wir die Blätter auf die Menge des in denselben vorhandenen Lecithins, so finden wir, dass das grösste Quantum in der reinen Blattsubstanz, der weitaus geringere Theil in der Nervatur und den Stielen enthalten ist.

So enthalten die Blätter der Beta vulgaris, und zwar:

die reine Blattsubstanz (Lamina) . 1.05 pCt. Lecithin,
die Nervatur . . . . . 0.62 » »
der Blattstiel . . . . . 0.68 » »

Wahrscheinlich ist das Lecithin in den Chlorophyllkörnern, und zwar am reichlichsten in den Pallisadenzellen, enthalten.

Meine chemischen und physiologischen Beobachtungen über das Chlorophyll und seine Derivate bestärken mich in der Annahme, dass das Chlorophyll nichts anderes ist als Lecithin, worin die fetten Säuren durch eine bestimmte Gruppe von Chlorophyllansäuren ersetzt erscheinen. Auf ähnliche Chlorophyllanverbindungen hat zuerst Hoppe-Seyler 1879—1881 in der Zeitschrift für physiologische Chemie 3, 340, 4, 193, 5, 75 aufmerksam gemacht. Er gewann ein krystallinisches Chlorophyllan, welches folgende Zusammensetzung hatte.

C	73.345	P	1.380 pCt.
H	9.725	Mg	0.340 »
N	5.685	O	9.525 »

Obwohl ich beim Isoliren von Chlorophyllan dieselbe Methode anwandte wie Hoppe-Seyler, so ist es mir doch nicht geglückt, jene krystallinische Form zu erzielen, welche die Analyse Hoppe-Seyler's ergab. Die Versuche mit reinem, sattgrünen Grase sind noch nicht beendet, und das Isoliren von Chlorophyllan wird weiter fortgesetzt. Bemerken will ich nur, dass ich frisches, sowohl gepresstes (bei 250 Atmosphären), als auch ungepresstes Gras als Versuchsobject wählte.

Nachdem die Isolirung von krystallinischem Chlorophyllan nicht glücken wollte, setzte ich meine Versuche mit frischen, ungepressten Grasblättern fort — gerade so, als handelte es sich um die Gewinnung von reinem Lecithin.

Hierbei operirte ich wie folgt:

Frisches, reines Gras im Gewichte von circa 8 kg wurde zuerst, und zwar möglichst vollständig, mit Aether und nachher mit absolutem Alkohol, und zwar bei 50—60° C., extrahirt. Gleich zu Beginn wurde behufs Neutralisirung der organischen Säuren etwas Calciumcarbonat zugesetzt. Die Alkoholextracte wurden im Vacuum bei 40—50° C. abgedampft, und der Verdampfungsrückstand mit Aether digerirt. Die Aetherlösung wurde neuerdings abgedampft, der Verdampfungsrückstand in Alkohol aufgelöst, diese Lösung mit Wasser nach G. Kraus[1]) verdünnt, und mittels Benzol das sogenannte Kraus'sche »Kyanophyll« abgeschieden. Der dunkelgrüne Extract wurde mit Benzol abgedampft, aufs Neue im Alkohol aufgelöst, mit Wasser verdünnt, und mittels Benzol neuerdings Kyanophyll abgeschieden. Diese Procedur erfuhr eine dreimalige Wiederholung und hatte den Zweck, womöglich das Xanthophyll in der Alkohollösung abzuscheiden. Endlich wurde der dunkelgrüne Extract

[1]) G. Kraus, Zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe und ihrer Verwandten, Stuttgart 1872.

in Aether aufgelöst und mit Wasser, welchem Chlornatrium zugesetzt wurde, geschüttelt. Auf diese Weise vollzog sich sehr leicht die Absonderung der Aetherschicht von der Wasserschicht. Die reine Aetherlösung wurde abgedampft und mit absolutem Alkohol behandelt. Von unlöslicher Substanz erübrigte im Alkohol eine beträchtliche Menge. Durch Abkühlung sonderte sich aus der Alkohollösung ein compacter Niederschlag von metallischem Glanze und schwarzgrüner Färbung ab. Der Niederschlag wurde abermals in absolutem Alkohol aufgelöst, die so entstandene Lösung auf mehrere Glasschalen vertheilt und in Exsiccatoren über Schwefelsäure dem Krystallisationsprocesse ausgesetzt. Krystalle hatten sich wohl keine gebildet, dafür aber Schollen von metallischem Glanze und schwarzgrüner Farbe, welche bei Annahme eines constanten Gewichtes sogleich der Analyse unterworfen wurden. Die Analyse ergab, dass diese in Alkohol, Benzol und Aether bei schöner, sattgrüner Färbung lösliche Substanz 3.37 pCt. Phosphor enthält.

Der Theorie nach erfordert das Lecithin, je nachdem es das Radical der Oel-, Palmitin- oder Stearinsäure einschliesst, folgendes Phosphorquantum:

Dipalmityl-Lecithin	4.12 pCt.
Dioleyl-Lecithin	3.86 »
Distearyl-Lecithin	3.84 »

Durch weitere Zersetzung mit Barythydrat nach Hoppe-Seyler's Methode wurde bewiesen, dass diese Substanz Cholin, Glycerinphosphorsäure und einige Chlorophyllangruppen enthält, deren genaue Bestimmung noch aussteht.

Diese mit dem Namen »Chlorolecithin« belegte Substanz unterscheidet sich, wie ersichtlich ist, von Hoppe-Seyler's Chlorophyllan durch ihren Phosphorgehalt. Chlorophyllan nach Hoppe-Seyler enthält 1.38 pCt., Chlorolecithin dagegen 3.37 pCt. Phosphor.

Richtig bemerkt L. Marchlewski in seiner ausgezeichneten Publication »Die Chemie des Chlorophylls«:

»Das Product dieser vermeintlichen Oxydation, das Chlorophyllan, ist nach Hoppe-Seyler als ein Lecithin zu betrachten, in welchem sich Glycerin und Cholin in Verbindung mit Phosphorsäure befinden, das Glycerin aber ausserdem (entweder allein oder zugleich mit fetten Säuren) mit Chlorophyllansäure verbunden ist. Daraus ginge hervor, dass das Studium der Chlorophyllfrage mit dem der Lecithine überhaupt eng verbunden ist, und dass die Chlorophyllansäure, respective Phyllocyaninsäure oder schliesslich Phyllotaonin den färbenden Bestandtheil der Chlorophyllmoleküle ausmachen würde«.

Nach den Ergebnissen meiner gegenwärtigen fortgesetzten Beobachtungen besteht kein Zweifel mehr, dass

die Entstehung des Chlorophylls mit dem Vorhandensein von Phosphor zusammenhängt. Ohne Phosphor kein Lecithin — und auch kein Chlorophyll!

Höchst belehrende Belege ergaben diesbezüglich die Vegetationsversuche, bei denen im Nährstoffmedium Phosphorsäure ausgeschieden wurde. Trotz Vorhandenseins von Nitraten und allen übrigen Nährstoffen waren die Pflanzen dennoch unentwickelt und gelb, wie bereits eingangs dargelegt wurde.

Der wichtige Befund Molisch's, dass der Chlorophyllfarbstoff kein Eisen enthält, und dass dieses mit der Intensität der grünen Farbe nichts gemein hat, gewinnt umsomehr an Interesse, da wir nunmehr zu der Erkenntniss gelangt sind, dass Phosphor ein Bestandtheil des Chlorophylls ist, und dass ohne ihn die Entwicklung des Chlorophylls, respective die Entstehung der Chlorophyllkörner eine Unmöglichkeit ist.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Proben sämmtlicher Pflanzenbestandtheile als Vergleichsmaterial behufs Feststellung des Lecithingehaltes jedesmal um 4 Uhr Nachmittags entnommen wurden, zu welcher Zeit nämlich die Blätter das meiste Lecithin enthalten.

III. Ueber die Bedeutung des Lecithins in der Blüthe.

Schon die vorangehenden Darstellungen haben ergeben, dass die Blüthe lecithinreich ist, und dass die Blüthenstiele als Leiter des Lecithins aus den Blättern in die Blüthe fungiren.

Was für eine Rolle spielt nun das Lecithin in der Blüthe, bei der Befruchtung und Samenbildung?

Um diese Frage zu beantworten, wollen wir die Blüthe des Apfelbaumes, Pirus malus, von ihrer ersten Entwickelung an, einer näheren Betrachtung unterziehen.

Pirus malus.

1.

Die Blüthenstiele zur Zeit der Blüthenknospen am 20. April enthalten in der Trockensubstanz	0.55 pCt.	Lecithin.
Die Kronenblätter zur Zeit der Blüthenknospen enthalten in der Trockensubstanz	0.84 »	»

2.

Die Blüthenstiele zur Zeit der vollen Blüthe am 10. Mai enthalten in der Trockensubstanz	0.62 »	»
Die Kronenblätter zur Zeit der vollen Blüthe enthalten in der Trockensubstanz	0.86 »	»

3.

Die Blüthenstiele zur Zeit des Blüthenabfalles nach der Befruchtung enthalten in der Trockensubstanz . . .	0.58 »	»
Die Kronenblätter zur Zeit des Blüthenabfalles nach der Befruchtung enthalten in der Trockensubstanz . . .	0.22 »	»

4.

Die Blüthenstiele am 28. Juli vor völliger Fruchtreife enthalten in der Trockensubstanz . . . . . 0.32 pCt. Lecithin.
Die Blüthenstiele im Monat September nach der Fruchtreife enthalten in der Trockensubstanz . . . . . 0.108 » »

Weitere analytische Belege gewann ich an der rothen Rose, *Rosa centifolia*.

Die Kronenblätter enthielten in der Trockensubstanz im Stadium der völlig entwickelten Knospen . . . . . 0 96 pCt. Lecithin
Die abfallenden Kronenblätter enthielten in der Trockensubstanz zur Zeit der Scheinfrucht . . . . . 0.31 » »

Interessant ist die Wahrnehmung, dass die Kronenblätter in der Trockensubstanz an Gesammt-Phosphorsäureanhydrid 0.751 pCt. enthielten.

Im Stadium der völlig entwickelten Knospen sind daher in den Kronenblättern ca. 11 pCt. des Gesammt-Phosphorsäureanhydrids in Form von Lecithin enthalten.

Die inneren Organe der entwickelten Blüthe.

Pirus malus.

Die Staubfäden enthalten in der Trockensubstanz . . . 0.73 pCt. Lecithin.
Die Staubbeutel enthalten in der Trockensubstanz . . . 2.99 » »
Die Pollenkörner[1]) enthalten in der Trockensubstanz . 5.86 » »

Beobachten wir nun die inneren Organe anderer Pflanzen:

Die Staubfäden der Rosskastanie Aesculus hippocastanum enthalten zur Zeit der ersten Blüthe-Entwickelung in der Trockensubstanz . . . . . 0.62 pCt. Lecithin
Die Staubbeutel enthalten in der Trockensubstanz . . 3.42 » »
Die Pollenkörner enthalten in der Trockensubstanz . . 5.16 » »

Beta vulgaris.

Die Pollenkörner enthalten in der Trockensubstanz . . 6.04 pCt. Lecithin.

Aus den Untersuchungen der Blüthenbestandtheile geht hervor, dass die Kronenblätter das meiste Lecithin vor der Befruchtung enthalten. Die Kronenblätter sind berufen, als Vorrathskammern des Lecithins bis zur Fruchtbildung zu dienen.

Nachdem die Fruchtbildung stattgefunden hat, verliert sich rapid das Lecithin aus den Kronenblättern.

Vom biologischen Standpunkte aus ist es interessant, dass die Pollenkörner bis 6 pCt. Lecithin enthalten. (Bei unseren Analysen handelte es sich nur darum, bei dem Aufblühen der Blüthenknospen die Antheren und die Pollenkörner zu gewinnen).

Als erwiesene Thatsache gilt, dass die thierischen Spermatozoen neben Lecithin auch Nucleïne enthalten, und interessant ist es, dass

[1]) Eine abgewogene Menge von 2—3 g wurde im Erlenmeyer'schen Kolben (mit Rückflusskühler) mit absolutem Aether und Alkohol extrahirt.

Zacharias auch in den männlichen Befruchtungsorganen der Pflanze Nuclein constatirte.

Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung thierischer Spermatozoen ergaben einen auffallend hohen Lecithingehalt.

Aus meinen Analysen folgt, dass auch den männlichen Geschlechtszellen höherer Phanerogamen ein sehr grosser Lecithingehalt zukommt, womit eine neue chemische Aehnlichkeit zwischen thierischen und pflanzlichen Zellen zum Vorschein kommt.

Natürlicherweise drängt sich uns nun die Frage auf, woher denn das Lecithin in der Blüthe seinen Ursprung hat? Schon die Analyse der Blüthenstiele hat dargethan, dass das Lecithin in der Blüthe von ihrer ersten Entwicklung an bis zur Zeit der Fruchtreife sehr rege circulirt. Es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das in den grünen Blättern vorhandene Lecithin auch nach der Blüthe hin circulirt und die wesentlichen Bestandtheile derselben, Kronenblätter, Staubgefässe und Fruchtknoten, anfüllt. Namentlich im Stadium der Fruchtreife verliert sich das Lecithin rapid aus den Blättern und übersiedelt in die Samen, wo es sich zumeist in ganz veränderten Formen ablagert.

Damit ist jedoch keineswegs gesagt, dass ich die grünen Blätter gewissermaassen nur als Producenten des Lecithins betrachten würde; wie aus den Forschungen über die Vitalprocesse der Hyphomyceten, Bacterien u. A. hervorgeht, kann die lebendige Zelle Lecithin auch ohne Chlorophyll reproduciren.

524. R. Nietzki: Ueber die Constitution der Safranine.

(Eingegangen am 24. November.)

Der Streit über die Safraninformel hat durch die von Kehrmann gemachte Entdeckung des lange vergeblich gesuchten Phenylazoniums eine definitive Erledigung gefunden. Die von mir stets verfochtene Azoniumformel ist damit bewiesen, die Parachinonformel beseitigt, nachdem, wie Hr. O. Fischer[1]) behauptet, die Gründe, welche für erstere Formel aufgestellt werden, längst aus der Discussion verschwunden waren. Wenn ich nun nochmals auf den letzten Angriff des Herrn Fischer antworte, geschieht es hauptsächlich um meinen Standpunkt in der Sache zu definiren, wie er wirklich war, und nicht wie Hr. O. Fischer ihn hinzustellen für gut fand.

[1]) Diese Berichte 27, 1870.

Was zunächst die von mir im Safranon angenommene Anhydrisation zwischen der Ammoniumgruppe und einem vorhandenen Hydroxyl betrifft, so ist dieselbe nichts als eine innere Salzbildung, wie sie sehr häufig zwischen sauren und basischen Gruppen vorkommt und bei der Ammoniumgruppe mit Austritt eines Wassermoleküls verbunden sein muss. Dass Hr. O. Fischer solche Anhydrisation in Metastellung sehr merkwürdig findet, *schliesst nicht aus, dass sie in* der That bei der Metadiazobenzolsulfosäure und *m*-Diazobenzoësäure stattfindet. Auch die Ammoniumverbindungen der Amidosulfosäuren und Carbonsäuren dürften, ohne Unterschied der Stellung, derartige innere Salzbildung unter Wasseraustritt eingehen.

Die Behauptung von Fischer, dass ich die Diazotirbarkeit des Aposafranins in meiner letzten Abhandlung nicht mehr aufrecht erhalten hätte, entspricht nicht der Wahrheit! — Kehrmann hat diese Diazotirbarkeit inzwischen bewiesen, während ich dieselbe stets für wahrscheinlich gehalten habe!

Die starke Basicität der Safranine, welche ich stets für die wichtigste Stütze der *Azoniumformel gehalten* habe, wird im Anfang der Fischer'schen Abhandlung in Zweifel gezogen, zum Schluss aber zugegeben. Als Beweis für die starke Basicität des Aposafranins habe ich den Umstand ins Feld geführt, dass sein Acetylderivat ein Chlorhydrat bildet, welches durch verdünnte Natriumcarbonatlösung nicht zersetzt würde. Hr. Fischer weist nun nach, dass hier ein Carbonat entsteht. Ich bin auch damit zufrieden, denn beständige Carbonate entstehen nur aus relativ starken Basen. Da schliesslich Hr. Fischer die basischen Eigenschaften des Acetanilids mit denen des Acetylaposafranins in eine Parallele stellt, wäre es mir doch interessant, das Carbonat des Acetanilids kennen zu lernen. Dass übrigens die Basicität dieses Körpers *mit höherem Kohlenstoffgehalt*, Substitution in den Amidogruppen etc. abnimmt, und schliesslich die Salze des Acetylrosindulins auch durch Carbonate zersetzt werden, ist wohl selbstverständlich.

Wenn nun Hr. O. Fischer sich in der Phrase ergeht: »Was bleibt nun noch von der ganzen Azoniumtheorie übrig?«, möchte ich meinerseits fragen: Was bleibt von alledem übrig, was Hr. Fischer und seine Mitarbeiter über die Farbstoffe der Safraninreihe geschrieben und behauptet haben? Die Antwort ist kurz genug: es ist der Name »Aposafranin«, welchen die HHrn. Fischer und Hepp für die von Otto und mir dargestellte Verbindung erfanden, welchen ich selbst stillschweigend acceptirte, und welcher sich mittlerweile so eingebürgert hat, dass z. B. Hr. Jaubert in seiner Abhandlung auch die Entdeckung des Körpers den HHrn. Fischer und Hepp zugeschrieben hat. Alles Uebrige war entweder schon in meinen früher publicirten Arbeiten enthalten, oder es war, wie die behauptete Umlagerung des

Aposafranins in das einfachste Indulin, experimentell unrichtig und dazu geeignet, die Theorie in falsche Bahnen zu lenken.

Für den Augenblick können nur zwei Anschauungen mit Bezug auf die wasserfreien Basen der Safranine in Frage kommen. Entweder anhydrisiren sich die Azoniumbasen in der von mir angenommenen Weise, oder es findet, entsprechend der Kehrmann'schen Zwitter-theorie, eine Umlagerung in die tautomere Parachinonform statt. Ich habe letztere Annahme hauptsächlich für unwahrscheinlich gehalten, weil die Nüance der Safraninfarbstoffe durch Alkalien meistens nicht geändert wird. Dieses ist aber bei den schwächer basischen Körpern der Klasse anders. Acetylsafranin schlägt z. B. von Gelb nach Violet um, und hier könnte wohl eine solche Umlagerung angenommen werden.

Es ist wohl kaum nöthig, zu erwähnen, dass alle die weitläufigen theoretischen Speculationen und Nomenclaturvorschläge des Hrn. Jaubert nunmehr gegenstandslos geworden sind, die Art und Weise aber, in der dieser meine ihm nicht convenirenden Analysen der Safraninbase zu interpretiren versucht [1]), nimmt sich aus der Feder eines Chemikers, welcher es niemals für nöthig hält, die von ihm dargestellten Substanzen in maassgebender Weise zu analysiren, höchst sonderbar aus. Der ganze experimentelle Theil von Jaubert's Arbeit ist auf wenige Stickstoffbestimmungen gegründet, welche zum grossen Theil sehr schlecht stimmen. Ich gebe als Beispiele [2]): $C_{18}H_{14}N_6O_4$ berechnet N 22.22, gefunden N 19.5, 19,8 und 19.7; ferner $C_{18}H_{13}N_6O_4Cl$ berechnet N 20.36, gefunden 19.52, nach welchen Zahlen beide Körper eigentlich identisch sein sollten.

Es liegt wohl auf der Hand, dass solche Zahlen über die Zusammensetzung hochmolekularer Verbindungen keinen Aufschluss geben können und daher unmöglich ernst zu nehmen sind. Leider entzieht sich letzterer Umstand der Aufmerksamkeit der meisten Leser, und die aus solchen Analysen berechneten Formeln gelten dann später als sicher festgestellt.

Basel, Organisches Laboratorium von Prof. Nietzki.

[1]) Diese Berichte 28, 1581. [2]) Diese Berichte 28, 512—513

525. R. Nietzki und Heinrich Bothof: Ueber Amidodiphenylsulfide.

[II. Mittheilung].

(Eingegangen am 24. November.)

Vor einiger Zeit[1]) haben wir gezeigt, dass durch Einwirkung von Paranitrochlorbenzol auf Schwefelnatrium ein Dinitrodiphenylsulfid entsteht, welches bei der Reduction in das bekannte Thioanilin von Merz und Weith übergeht. Durch diese Thatsache war letztere Base zweifellos als Diparaverbindung erkannt.

Wir versuchten nun weitere Isomere nach einem analogen Verfahren darzustellen, gelangten aber nur bei der Diorthoverbindung zum Ziel, während durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf Metanitrochlorbenzol stets Reduction eintrat, und das von Laubenheimer[2]) entdeckte Dichlorazoxybenzol entstand.

Auch bei der Orthoverbindung muss mit besonderer Vorsicht gearbeitet werden, wenn nicht Reductionsproducte auftreten sollen. Man löst 2 Mol. Orthonitrochlorbenzol in Alkohol, tropft allmählich die wässrige Schwefelnatriumlösung hinzu und erhitzt bis zum Auftreten kleiner Krystalle an den Gefässwänden.

Man treibt darauf Alkohol und unverändertes Nitrochlorbenzol mit Wasserdämpfen über. Der Rückstand wird in einem Gemisch von Essigäther und Alkohol heiss gelöst, und bis zum Eintreten einer leichten Trübung Wasser hinzugefügt. Man erhält beim Erkalten goldglänzende Blättchen, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 122—123° schmelzen und bei höherer Temperatur theilweise unzersetzt sublimiren. Der Körper ist das vermuthete Diorthodinitrodiphenylsulfid.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8N_2O_4S$.

Procente: C 52.17, H 2.90, N 10.14, S 11.59.

Gef. » » 52.01, » 3.25, » 11.02, » 11.31.

Die Reduction des Dinitrokörpers gelingt am besten in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub. Das erhaltene *o*-Thioanilin wurde zu Anfang nur ölig erhalten, später gelang es, dasselbe aus heissem Wasser in farblosen Nädelchen vom Schmp. 85—86° zu krystallisiren. Es bildet ein bei 160° schmelzendes Diacetyl- und ein bei 162—163° schmelzendes Dibenzoyl-Derivat.

K. A. Hoffmann[3]) beschreibt ein neues isomeres Thioanilin vom Schmp. 85.5°, welches er als Paraverbindung bezeichnet.

Er stellt dasselbe durch Schmelzen eines Gemenges von Anilin, salzsaurem Anilin und Schwefel dar. Der Schmelzpunkt liess nun vermuthen, dass dieser Körper mit unserem Diorthoproduct identisch

[1]) Diese Berichte 27, 3261. [2]) Diese Berichte 7, 1623.
[3]) Diese Berichte 27, 2810.

sei, eine Annahme, die allerdings mit der von Hrn. Hoffmann beobachteten Ueberführung in Sulfanilsäure im Widerspruch steht.

Nach Hoffmann schmilzt aber das Acetylderivat bei 185°, das Benzoylderivat bei 234°.

Wir haben nun Hoffmann's Versuche wiederholt und erhielten eine Thiobase, deren Schmelzpunkt bei 80° lag, während Acetyl- und Benzoyl-Derivate bei 180 bezw. 255° schmolzen.

Im Allgemeinen waren die Körper schwierig zu reinigen, und die Schmelzpunktdifferenzen wohl von geringen Verunreinigungen bedingt. Jedenfalls war der Körper von unserem Orthothioanilin verschieden. Da dem Thioanilin von Merz und Weith, wie wir früher zeigten, die Diparastellung zukommt, so kann der von Hoffmann dargestellte Körper, wenn hier nicht ein schwer trennbares Gemenge vorliegt, nur der Orthoparakörper sein.

Basel. Organisches Laboratorium von Prof. Nietzki.

526. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Neunzehnte vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 2. December.)

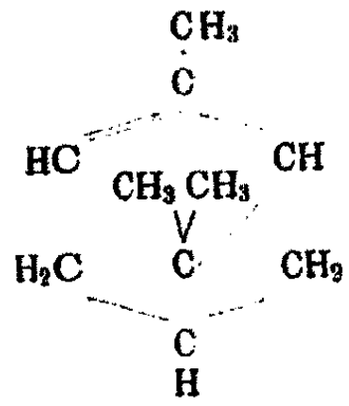
Ueber das Pinen.

In der XIII., XV. und XVII. Mittheilung [1]) habe ich zwei directe Oxydationsproducte des Pinens — die α-Pinonsäure und die Pinoylameisensäure — beschrieben und Versuche mitgetheilt, welche den Zweck hatten, durch Abbau derselben ihre Constitution und damit die des Pinens zu bestimmen. Diese Versuche haben jetzt durch den Abbau der beiden Säuren bis zur Norpinsäure, der Terebinsäure und der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure ihren Abschluss gefunden. Man wird sich überzeugen, dass man die Constitution der zahlreichen Abkömmlinge des Pinens auf die einfachste Weise von der G. Wagner'schen Pinenformel ableiten kann, ohne auch nur ein einziges Mal zu der Annahme einer Umlagerung seine Zuflucht nehmen zu müssen.

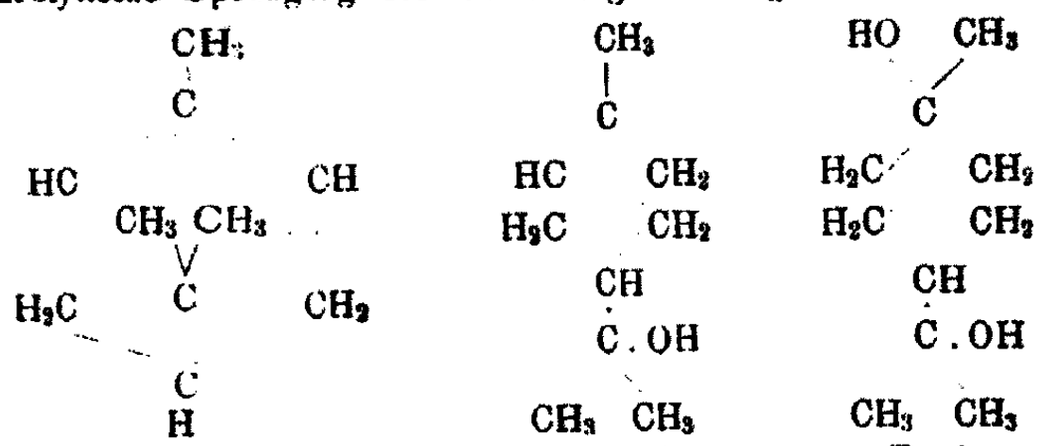
In der folgenden theoretischen Auseinandersetzung habe ich der Uebersichtlichkeit wegen alles zusammengestellt, was von Beobachtungen anderer Forscher und von den meinigen in Betracht kommt. Daran schliesst sich ein Bericht über die neu hinzukommenden experimentellen Ergebnisse.

[1]) Diese Berichte 29, 22, 326, 1907.

Die Pinenformel von Georg Wagner

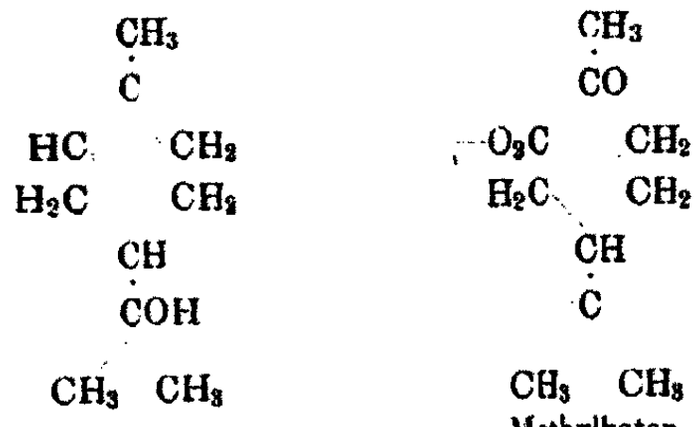


enthält eine doppelte Bindung, einen Sechsring und einen dimethylirten Tetramethylenring, welchen ich »Piceanc nennen will. Der Uebergang des Pinens in Terpineol und Terpin findet nach demselben Autor durch hydrolytische Sprengung des Piceanringes in folgender Weise statt:



Pinen. Terpineol. Terpin.

Oxydirt man das Terpineol, so entsteht nach Wallach durch Sprengung der doppelten Bindung und darauf folgende Lactonbildung das Methylketon der Homoterpenylsäure:

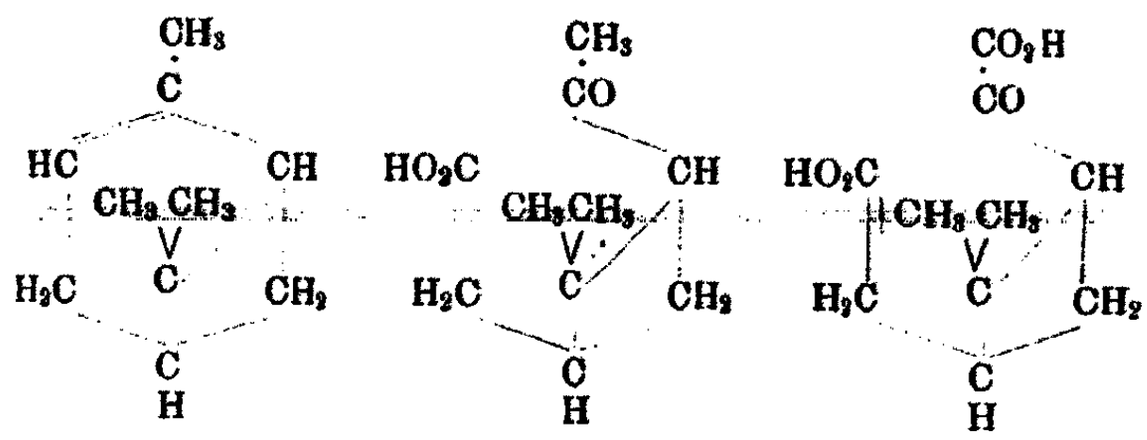


Terpineol. Methylketon der Homoterpenylsäure.

Pinen wird demnach durch hydrolytische Sprengung des Piceanringes und darauf folgende Oxydation in das Methylketon übergeführt. Da nun der umgekehrte Weg, Oxydation des Pinens und darauf folgende hydrolytische Sprengung, zu demselben Methylketon führt, so schliesse ich, dass der Piceanring in dem Oxydationsproduct des Pinens — der α-Pinonsäure — derselbe ist wie im Pinen. Eine

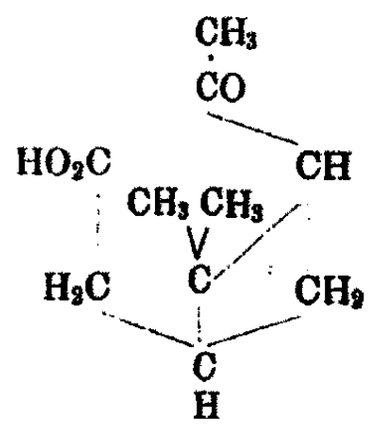
weitere Bestätigung dieser Annahme finde ich in dem Umstande, dass die Pinoylameisensäure, welche zu der α-Pinonsäure in dem Verhältnisse steht wie eine α-Ketonsäure zu einem Methylketon, bei der hydrolytischen Sprengung eine Säure liefert, die ebenfalls zu dem Methylketon der Homoterpenylsäure in dem Verhältniss der zugehörigen α-Ketonsäure steht.

Oxydation des Pinens:

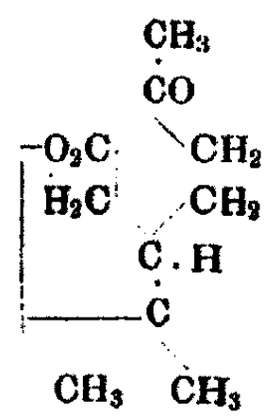


Pinonsäure. Pinoylameisensäure.

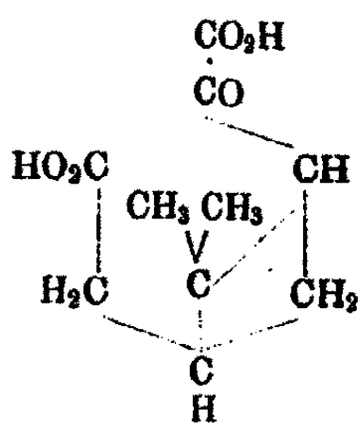
Hydrolyse der α-Pinonsäure und der Pinoylameisensäure:



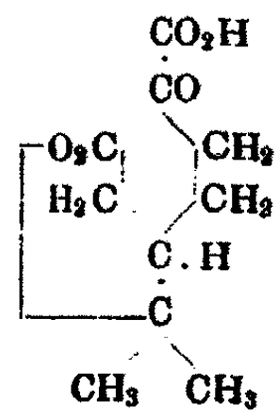
α-Pinonsäure.



Methylketon der Homoterpenylsäure.

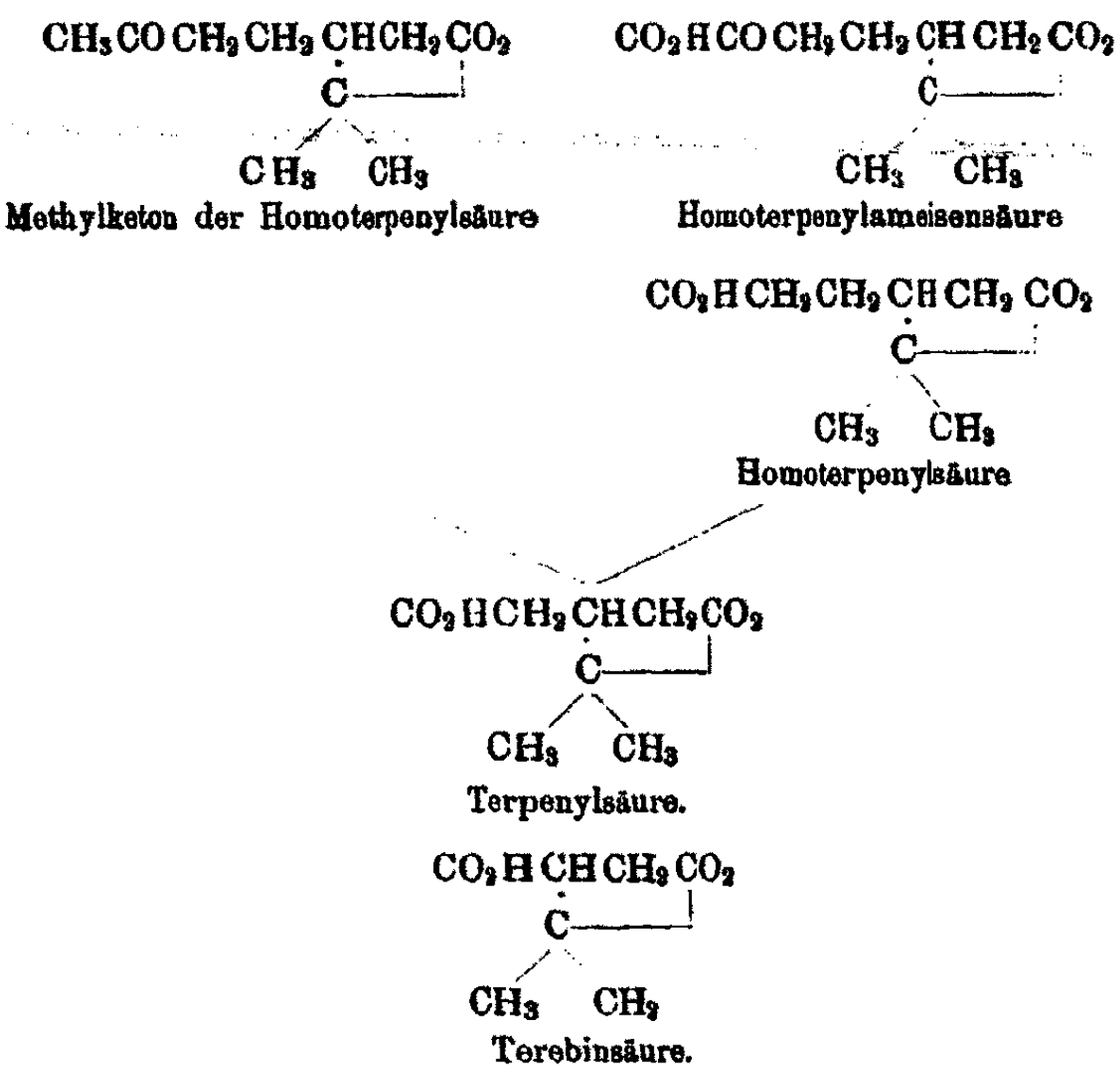


Pinoylameisensäure.



Homoterpenylameisensäure.

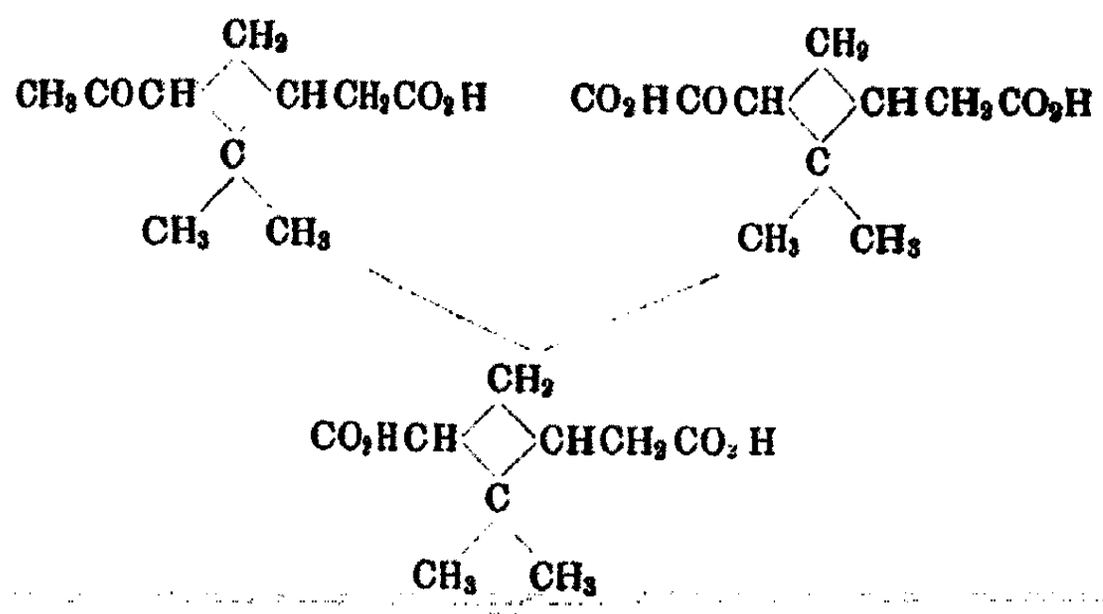
Nachdem jetzt bewiesen worden ist, dass die Oxydation des Terpineols zu derselben Substanz führt wie die Hydrolyse der α-Pinonsäure, nämlich zum Methylketon der Homoterpenylsäure, handelt es sich darum, nachzuweisen, dass dieser Substanz wirklich die angenommene Constitution zukommt. Ein systematischer Abbau des Methylketons ist nicht gelungen, Wallach[1]) sowie Mahla und Tiemann[2]) haben nur Terpenylsäure und Terebinsäure erhalten können. Dagegen gestattet die Homoterpenylameisensäure die Loslösung eines Kohlenstoffatoms nach dem andern:



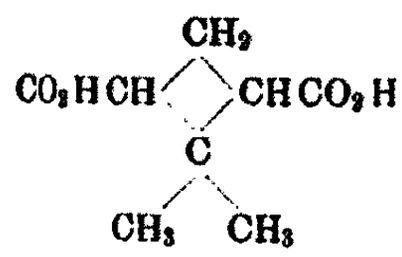
Aus dem oben Gesagten ergiebt sich, dass der Piceanring in der α-Pinonsäure und der Pinoylameisensäure derselbe ist wie der im Pinen, und es handelt sich deshalb jetzt darum, die Natur dieses Ringes festzustellen. Es kann dies durch Isolirung desselben oder durch Darstellung einer möglichst einfachen Verbindung geschehen. Letzteres wurde durch Abbau der Pinonsäure und der Pinoylameisensäure bewerkstelligt:

[1]) Ann. d. Chem. 277, 118.

[2]) Diese Berichte 29, 935, 2621.



Pinsäure



Norpinsäure.

Die Norpinsäure besitzt die Formel

$$CO_2H . C_6H_{10} . CO_2H.$$

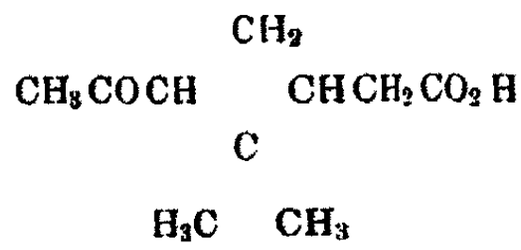
Sie enthält nicht eine doppelte Bindung, da sie enorm beständig ist, und es ist daher das Vorhandensein eines gesättigten Ringes in derselben anzunehmen, und zwar des Piceanringes, da kein Grund zu einer Umlagerung vorliegt.

Oxydationssprengung des Piceanringes.

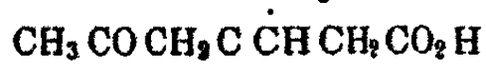
Tiemann und Semmler haben durch Oxydation der rohen Pinonsäure mit Chromsäuregemisch die Isooxycamphersäure von Thiel, welche sie Isoketocamphersäure genannt haben, und die Isocamphoronsäure dargestellt. Der Gehalt dieser beiden Säuren an Wasserstoff beweist, dass in ihnen kein Ring mehr vorhanden ist. Da das lange Erhitzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine Umlagerung möglich erscheinen lässt, war es erwünscht, dass bei der Pinoylameisensäure eine analog verlaufende Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur und in alkalischer Lösung — also unter Bedingungen, die eine Umlagerung sehr unwahrscheinlich erscheinen lassen — bewerkstelligt werden konnte.

Tiemann und Semmler haben durch Oxydation der Pinonsäure eine zweibasische Ketonsäure — die Isoketocamphersäure — erhalten, welche durch Brom und Alkalilauge unter Abspaltung einer

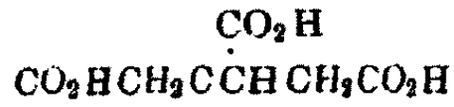
Methylgruppe in die dreibasische Isocamphoronsäure übergeht. Unter Zugrundelegung meiner Pinonsäureformel lässt sich diese Reaction folgendermaassen formuliren:



Pinonsäure

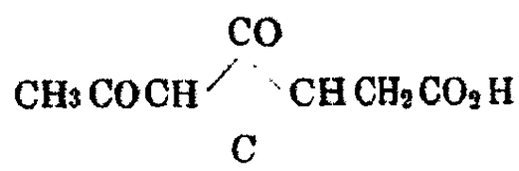


Isoketocamphersäure.

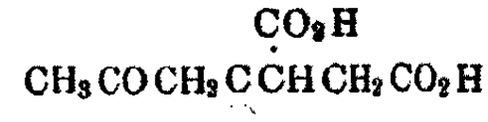


Isocamphoronsäure.

Man könnte gegen diese Erklärung einwenden, dass bei einer Oxydationssprengung des Ringes an der bezeichneten Stelle der Pinonsäure beide von einander sich trennende Kohlenstoffatome oxydirt werden müssten. Es verliert indessen der Umstand, dass das eine dieser Atome in die Methylengruppe übergeht, alles Auffallende, wenn man annimmt, dass der Oxydation des einen Atoms zu einer Ketongruppe eine Hydrolyse des Ringes folgt:



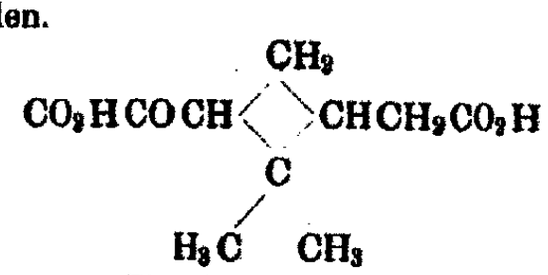
Hypothetische Ketonsäure.



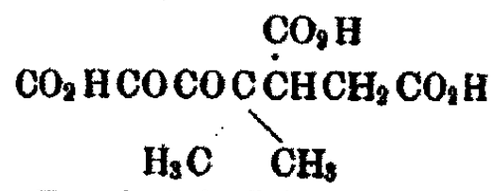
Isoketocamphersäure.

Bei der Oxydationssprengung der Pinoylameisensäure mittels Chlornatron muss man annehmen, dass die Sprengung unter gleichzeitiger Oxydation der beiden Kohlenstoffatome stattfindet. Dass

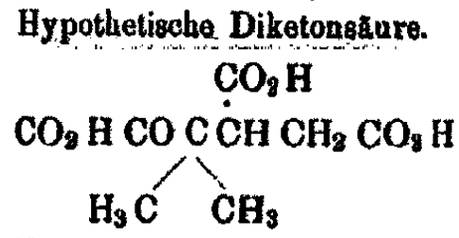
dann die so entstandene α-β-Diketonsäure eine Kohlensäure verliert, kann nicht auffallen.



Pinoylameisensäure.

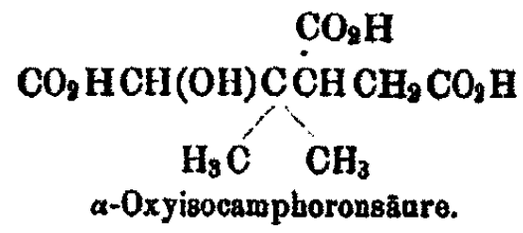


Hypothetische Diketonsäure.

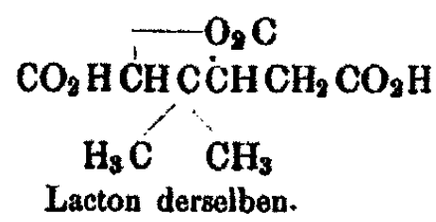


Ketoisocamphoronsäure.

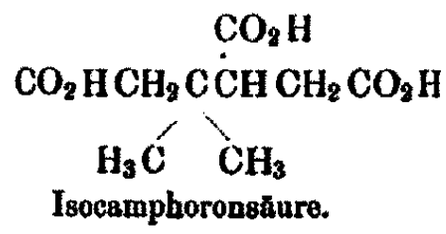
Diese Ketoisocamphoronsäure ist eine α-Ketonsäure der Isocamphoronsäure, sie geht durch Reduction mittels Natriumamalgam in das Lacton einer α-Oxyisocamphoronsäure über, welche bei der Behandlung mit Jodwasserstoff so gut wie quantitativ Isocamphoronsäure liefert:



α-Oxyisocamphoronsäure.



Lacton derselben.

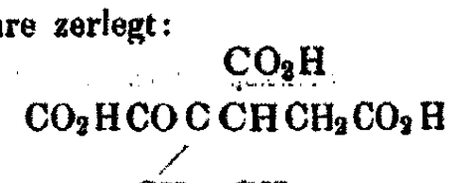


Isocamphoronsäure.

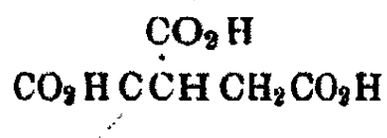
Es ist somit bewiesen, dass die Oxydationssprengung bei Behandlung der Pinonsäure mit Chromsäuregemisch einerseits, und andererseits der Pinoylameisensäure mit Chlornatron in demselben Sinne verläuft.

Die Ketoisocamphoronsäure reagirt als α-Ketonsäure mit Bleisuperoxyd und liefert dabei die von Tiemann und Semmler bei

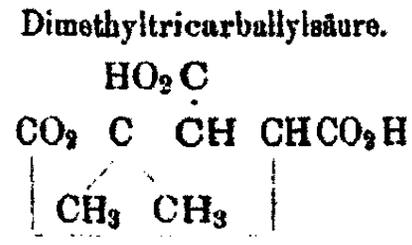
der Oxydation der Pinonsäure mit Permanganat erhaltene Dimethyltricarballylsäure. Da es für die Formulirung der Pinonsäure und ihrer Derivate von fundamentaler Wichtigkeit ist, die Constitution dieses Abbauproductes zu kennen, wurde die Dimethyltricarballylsäure weiter abgebaut in der Hoffnung, zur asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure zu gelangen. Dieses Ziel wurde in folgender Weise erreicht. Behandelt man die Säure nach der Volhard'schen Methode mit Brom, so entsteht eine Lactonsäure, welche einer α-Oxydimethyltricarballylsäure entspricht. Da die Lactone mit Bleisuperoxyd nicht oder nur sehr unvollkommen reagiren, wurde die Substanz mit Kali geschmolzen und auf diese Weise in Oxalsäure und asymmetrische Dimethylbernsteinsäure zerlegt:



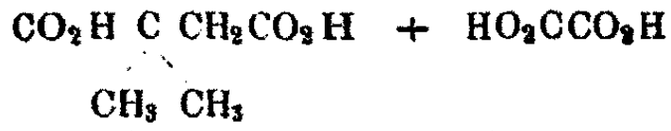
Ketoisocamphoronsäure.



Dimethyltricarballylsäure.



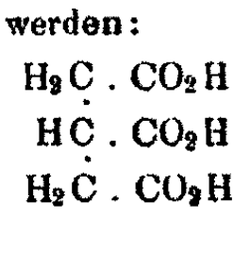
Lacton der Oxydimethyltricarballylsäure.



as-Dimethylbernsteinsäure. Oxalsäure.

Durch diesen Befund ist die Formel der Dimethyltricarballylsäure vollständig festgestellt, vorausgesetzt, dass die Säure kein Derivat der Malonsäure ist. Um dies zu ermitteln, wurde dieselbe nach dem Vorgange von W. H. Perkin jun. mit Wasser auf 230° erhitzt. Es trat keine Zersetzung ein, und es ist damit die Malonsäuregruppe ausgeschlossen.

Dass die Säure nicht anders constituirt sein kann, ergiebt sich aus folgender Betrachtung. Eine dreibasische Säure, welche sechs Kohlenstoffatome und keine Malonsäuregruppe enthält, kann nur folgendermaassen formulirt werden:



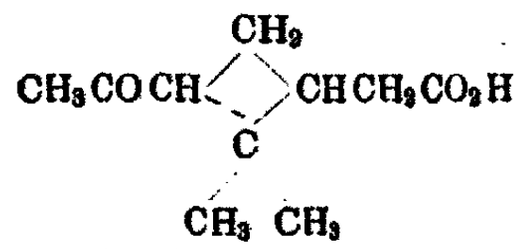
In eine solche Säure können ferner zwei Methylgruppen nur an den beiden Endkohlenstoffatomen eingefügt werden. Da dieselben gleichberechtigt sind, giebt es nur eine solche Säure.

Ueberblickt man die Gesammtheit der erhaltenen Resultate, so ergiebt sich, dass die Wagner'sche Pinenformel gestattet, die Formeln dieser zahlreichen Derivate in der einfachsten Weise abzuleiten ohne auch nur ein einziges Mal zu der Annahme einer aussergewöhnlichen Reaction oder einer Umlagerung seine Zuflucht nehmen zu müssen. Man könnte sich hiermit als Beweis für die Richtigkeit der Pinenformel begnügen, indessen möchte ich den Einwendungen des Hrn. Tiemann gegenüber doch noch Folgendes zur Erläuterung der obigen Auseinandersetzung bemerken.

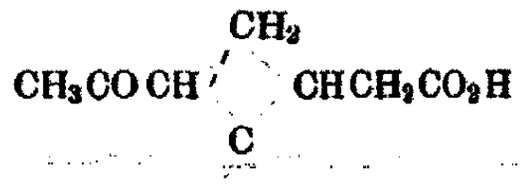
Betrachtungen über die Beständigkeit des Tetramethylenringes.

Der Tetramethylenring ist im Pinen, in der Pinonsäure und in der Pinoylameisensäure von nahezu gleicher Unbeständigkeit und wird bei allen drei Substanzen durch verdünnte Säuren in dem gleichen Sinne hydrolytisch gesprengt. Es kann also kein Zweifel über die Identität desselben in den drei Verbindungen walten. Dagegen zeigt die Pinsäure, welche keine Carbonylgruppe enthält, eine ganz aussergewöhnliche Beständigkeit. Hr. Tiemann meint nun, dieses Beständigwerden des Ringes müsse einer Umlagerung desselben zugeschrieben werden. Ich halte diese Annahme für unberechtigt, weil die Bildung der Pinsäure unter den verschiedensten Bedingungen — alkalisches Bromnatron, Salpetersäure, Bleisuperoxyd — erfolgt, und glaube, dass die Beständigkeit des Tetramethylenringes in der Pinsäure und der Norpinsäure dem Einfluss der Carboxylgruppe zuzuschreiben ist, entsprechend den Beobachtungen von E. Buchner bei den Carbonsäuren des Trimethylens. Ein mit Carboxylen verbundener nicht sprengbarer Ring müsste demnach sprengbar werden, wenn man aus der Carboxylgruppe die Methylketon- oder die α-Ketonsäure-Gruppe herstellt. Mit andern Worten: wenn es gelänge, die Pinsäure an der richtigen Stelle in das Monomethylketon zu verwandeln, so würde diese Substanz mit der Pinonsäure identisch sein, und der Tetramethylenring würde seine Sprengbarkeit wieder erlangen. Dieser die Sprengbarkeit bewirkende Einfluss der Carbonylgruppe wird sich voraussichtlich in erster Linie auf dasjenige Kohlenstoffatom des Tetramethylens erstrecken, welches direct mit der Carbonylgruppe in Verbindung steht, und so erklärt sich, dass der Ring in der Pinonsäure stets an dieser Stelle gesprengt wird. Und zwar geschieht dies bei der Hydrolyse auf der entgegengesetzten Seite wie bei der Oxydation, weil die Hydrolyse am leichtesten an einem quaternär gebundenen Kohlenstoffatom stattfindet, während die Oxydation begreiflicherweise

die Methylengruppe vorziehen wird. So erklären sich also diese beiden verschiedenen Sprengungsarten der Pinonsäure auf das Einfachste, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



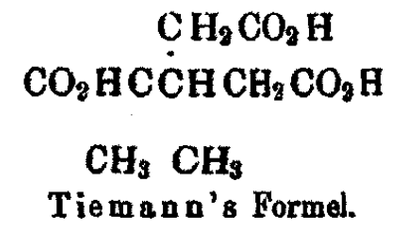
Hydrolytische Spaltung.



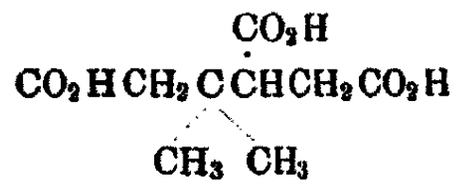
Spaltung durch Oxydation.

Die Constitution der Isocamphoronsäure.

Hr. Tiemann[1]) hat ganz vor Kurzem durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure aus Isocamphoronsäure Terpenylsäure erhalten und schliesst daraus, dass meine Formel der Isocamphoronsäure unrichtig ist.



Tiemann's Formel.



Meine Formel.

Das Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ist aber eine so gewaltsame Reaction, dass man meines Erachtens auf das Ergebniss eines solchen Versuches keinen besonderen Werth legen kann.

Discussion der Formel der Norpinsäure.

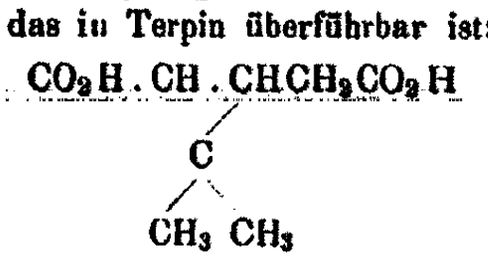
Wie man von einer Formel des Pinens zu einer bestimmten Formel der Norpinsäure gelangt, so kann man auch umgekehrt von irgend einer Formel der Norpinsäure ausgehend untersuchen, ob dieselbe zu einer Pinenformel führt, welche in einfacher Weise die Bildung von Terpineol und Terpin erklärt. Daneben muss diese Formel wegen der Entstehung eines Terebinsäurederivates und der

[1]) Diese Berichte 29, 2612.

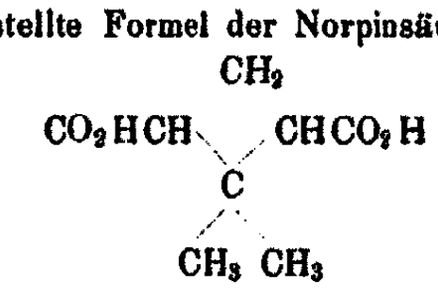
Isocamphoronsäure die Bildung einer Isopropylgruppe und einer dreibasischen zwei Methyl an einem Kohlenstoffatom enthaltenden Säure verständlich machen, das heisst sie muss drei Bedingungen genügen.

Betrachtet man nun die Formel der Norpinsäure $CO_2H . C_6H_{10} . CO_2H$, so ergiebt sich zunächst, dass die Gruppe C_6H_{10} wegen der darin enthaltenen zwei Methylgruppen weder ein Sechs- noch ein Fünfring sein kann, man hat nur die Wahl zwischen einem Vier- und einem Dreiring. Hiernach sind nur sechs Formeln möglich, wie man sich leicht überzeugen kann, und zwar zwei mit dem Piceanring und vier mit einem Trimethylenring.

Ausser der als richtig angenommenen Formel giebt aber nur folgende ein Pinen, das in Terpin überführbar ist:



Eine dieser Formel entsprechende Säure kann aber nicht durch Oxydation in eine dreibasische Säure verwandelt werden, folglich ist nur die oben aufgestellte Formel der Norpinsäure



brauchbar.

Experimenteller Theil.

Pinonsäure.

Tiemann und Semmler haben in ihrer ersten Mittheilung[1]) über die Pinonsäure dieselbe als eine ölige Säure beschrieben, welche zwei Oxime vom Schmelzpunkt 125° und 160° liefert. In einer späteren Mittheilung[2]) haben sie, nachdem die krystallisirende α-Pinonsäure von mir entdeckt war, dieselbe Säure in ihrer öligen Säure aufgefunden. Sie schreiben derselben eine schwache Drehung nach rechts zu und sind der Ansicht, dass die ölige Säure ein Gemisch der α-Pinonsäure mit einer stärker nach rechts drehenden öligen isomeren Säure ist.

Was die Oxime dieser Säuren betrifft, so haben sie in der ersten Mittheilung angegeben, dass die ursprüngliche ölige Säure zwei vom Schmelzpunkt 125° und 160° giebt. In der zweiten Mittheilung bestätigen sie meine Angabe, dass das Oxim der α-Pinonsäure bei 150°

[1]) Diese Berichte 28, 1344. [2]) Diese Berichte 29, 529.

schmilzt, und fügen hinzu, dass der Schmelzpunkt der Oxime aus der stärker rechts drehenden Säure zwischen 125° und 162° schwankt. Ich kann die Richtigkeit dieser Beobachtungen nur zum Theil bestätigen. Zunächst habe ich schon früher gefunden [1], dass die α-Pinonsäure auch aus inactivem Pinen entsteht und demgemäss inactiv ist. Zum Ueberfluss wurde jezt noch constatirt, dass die aus activem Pinen entstandene Säure in einer 9.3 procentigen Chloroformlösung im 1 dm-Rohr ebenfalls optisch inactiv ist [2]. Gefunden wurde eine Drehung von 1.5′ nach rechts. Ebenso war auch das Oxim inactiv, gefunden wurde in 9 procentiger Methylalkohollösung eine Drehung von 0.3′ nach links.

Dagegen konnten aus den Mutterlaugen zwei optisch active Oxime isolirt werden.

Die nach dem Auskrystallisiren der α-Pinonsäure zurückbleibende syrupförmige Mutterlauge wurde mittels Kaliumbisulfit auf Pinoylameisensäure verarbeitet und der zum Waschen der festen Sulfitverbindung benutzte Aether verdunstet. Nach Entfernung der aus diesem Extract auskrystallisirenden α-Pinonsäure wurde der ölig bleibende Theil im Vacuum destillirt, und die niedriger bei 210—220° unter 50 mm Druck siedende Hälfte mit salzsaurem Hydroxylamin, Kaliumacetat und Essigsäure behandelt. Die ausgeschiedenen Krystalle konnten durch Methylalkohol in zwei Oxime zerlegt werden, die als β- und γ-Oxime beschrieben sind.

β-Pinonsäureoxim.

Durch Auslaugen des Rohproduktes mit Methylalkohol und mehrfaches Umkrystallisiren des gelösten Theils aus demselben Lösungsmittel erhielt man grosse rechteckige Tafeln vom Schmp. 128°, die in Aether und Wasser ziemlich schwer, in andern Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{17}NO_3$:

Ber. Procente: C 60.30, H 8.54.
Gef. » » 60.32, » 8.74.

Titration: 0.0783 g brauchten zur Neutralisation 3.95 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge, ber. 3.93 ccm.

Die Substanz dreht die Polarisationsebene ziemlich stark nach rechts. Eine 8.2 pCt. Oxim enthaltende Aetherlösung drehte im 1 dm-Rohr 2° 18′ nach rechts. Dieses Oxim ist offenbar identisch mit dem von Tiemann und Semmler erhaltenen, von dem sie den Schmp. 125° angeben.

---

[1]) Diese Berichte **29**, 26.

[2]) Die Pinoylameisensäure drehte in 22.3 procentiger Aetherlösung im 1 dm-Rohr 14.5′ nach rechts.

γ-Pinonsäureoxim.

Das nach dem Waschen mit Methylalkohol zurückbleibende Krystallpulver wurde durch Umkrystallisiren aus Essigsäure gereinigt. Es stellte dann ein Pulver von mikroskopischen Krystallen dar, die nach Hrn. Villiger's Beobachtung hemimorphe Ausbildung zeigen. Der Schmp. liegt bei 190—191°. Die Löslichkeit in allen Lösungsmitteln ist viel geringer als die des β-Oxims, am grössten in Eisessig, Aceton und Alkohol.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{17}NO_3$:

Ber. Procente C 60.30, H 8.54.
Gef. » » 60.36, » 8.78.

Titration: 0.1118 g brauchten 5.80 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge, ber. 5.62 ccm. Die Substanz dreht die Polarisationsebene ungefähr gleich stark nach links wie das β-Oxim nach rechts. Dieselben können aber wegen ihrer ganz verschiedenen Eigenschaften nicht blos optische Antipoden sein. Eine 2.8 pCt. Oxim enthaltende methylalkoholische Lösung drehte im 1 dm-Rohr 47.5′ nach links. Tiemann und Semmler haben dieses Oxim nicht im reinen Zustande isolirt.

Die Ausbeute von α-Pinonsäure betrug 20—25 pCt. des angewandten Pinens, an β- und γ-Oxim jedoch nur 1—2 pCt. Eine weitere Untersuchung dieser beiden Substanzen wurde unterlassen, weil die HHrn. Tiemann und Semmler damit beschäftigt sind.

Zum Schluss bemerke ich, dass aus dem sauren Theil der Oxydationsproducte des Pinens folgende Substanzen von mir isolirt worden sind: α-Pinonsäure, β- und γ-Pinonsäureoxim, Pinoylameisensäure und die Norpinsäure von Villiger. In der Mutterlauge der Pinoylameisensäure befindet sich ferner noch eine Substanz, welche beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd in wässriger Lösung Kohlensäure und Norpinsäure giebt, die also die Constitution einer Norpinoylameisensäure haben muss. Diese Annahme wurde bestätigt durch die Darstellung einer festen Kaliumbisulfitverbindung und eines krystallinischen Silbersalzes, welches sich entsprechend dem Verhalten der Pinoylameisensäure bildet, wenn man die Säure mit Silbernitrat ohne Zusatz von Ammoniak zusammenbringt. Die Pinononsäure, das Methylketon der Norpinsäure, welches G. Wagner bei der Oxydation des Pinens mit 1 procentiger Permanganatlösung erhalten hat, wurde nicht aufgefunden.

Unter den neutralen Oxydationsproducten des Pinens wurde noch eine schön krystallisirte Substanz von lactonartigem Verhalten aufgefunden, welche ich Pinarin nennen will. Näher untersucht habe ich dieselbe nicht, da Hr. G. Wagner mit der Bearbeitung der neutralen Oxydationsproducte des Pinens beschäftigt ist.

Pinarin.

Die Fraction der neutralen Oxydationsproducte des Pinens, welche bei 150—180° unter 15 mm Druck übergeht, schied im Laufe der Zeit Krystalle ab, welche durch Absaugen auf Thon und Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn in Form langer, concentrisch verwachsener Nadeln erhalten wurden vom Schmp. 66—68°.

Die Analyse führte zu der Formel:

Ber. für $C_{10}H_{14}O_3$.

	Procente:	C 65.93,	H 7.69.
Gef.	»	» 65.91,	» 8.03.

Die Titration ergab für ein Lacton etwas zu hohe Werthe: z. B. anstatt 7.40 ccm 8.45 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge, ferner anstatt 5.97 ccm 7.96. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass auch die Analyse nicht ganz scharf stimmende Zahlen gegeben hat, kann die Formel des Pinarins nicht als sicher festgestellt betrachtet werden. Mit Phenylhydrazin reagirt dasselbe nicht. Es schmeckt schwach bitter, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser und in Ligroïn schwerer löslich. Die Substanz ist indifferent gegen Permanganat, wird aber beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ungesättigt. Die Ausbeute betrug etwa 1 pCt. vom Pinen.

Versuche zum Abbau der Norpinsäure.

Wenn man bei der Bromirung der Norpinsäure verfährt, wie bei derjenigen der Pinsäure, das heisst die für den Eintritt eines Bromatoms berechnete Menge Brom nimmt, so bleibt ein grosser Theil der Säure unverändert. Bei einem Ueberschuss von Brom erhält man dementsprechend ein Product, welches nahezu zwei Atome Brom enthält. Dies Verhalten ist in Uebereinstimmung mit den Formeln der Pinsäure und der Norpinsäure; die unsymmetrisch gebaute Pinsäure liefert zunächst vorzugsweise Monobromderivat, während die symmetrische Norpinsäure von vornherein zweimal bromirt wird. Als die Säure nach dem S. 1908 beschriebenen Verfahren 12 Stunden auf dem Wasserbade mit einem grossen Ueberschuss von Brom behandelt, und das entstandene Product mit Wasser gekocht wurde, konnte mit Aether aus dem Wasser eine gebromte Säure extrahirt werden, welche zum Theil krystallisirte. Die Krystalle gaben bei der Analyse Zahlen, welche etwas unter dem Bromgehalt einer Dibromsäure liegen. Beim Kochen mit Barytwasser bildete sich eine bromfreie, in Tafeln krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Säure; beim Kochen mit Silberacetat in Wasser entstanden sehr schwer lösliche blättrige Krystalle, die sich beim Eindampfen mit Wasser in eine sehr leicht lösliche, nur sehr allmählich krystallisirende Substanz verwandelten. Aus alledem sieht man, dass der Abbau der äusserst beständigen Norpinsäure nach dem bei der Pinsäure befolgten Verfahren möglich ist, da die erwähnten

Substanzen unzweifelhaft Oxysäuren oder Lactonsäuren sind; indessen wurden diese Versuche wegen der Kostspieligkeit des Materials aufgegeben, als durch Behandlung der Pinoylameisensäure mit Chlornatron ein leichter zugänglicher Weg zum Abbau aufgefunden wurde.

Abbau der Homoterpenylsäure.

Die Pinoylameisensäure lagert sich beim Erwärmen mit Säuren in eine Lactonsäure um, welche als Homoterpenylameisensäure bezeichnet wurde, weil sie bei der Behandlung mit Bleisuperoxyd unter Kohlensäure-Abspaltung in eine Säure von der Zusammensetzung der Homoterpenylsäure überging (S. 1916). Es war nun noch der Beweis beizubringen, dass letztere wirklich ein Homologes der Terpenylsäure ist. Dies gelang durch Oxydation mit roher Salpetersäure, indem sie dabei Terpenylsäure sowie etwas Terebinsäure lieferte.

Da vorher nachgewiesen war, dass Homoterpenylameisensäure bei der Behandlung mit Salpetersäure Homoterpenylsäure liefert, wurde erstere direct mit conc. roher Salpetersäure 3—4 Stunden bis zum schwachen Sieden erwärmt. Nach dem Verjagen der Salpetersäure auf dem Wasserbade wurde die gebildete Oxalsäure durch Behandlung mit Kalkmilch entfernt, und das wieder isolirte Säuregemisch nach der Tiemann'schen [1]) Methode durch Behandlung mit Chloroform und Aether in Terpenylsäure und Terebinsäure zerlegt. Die Terpenylsäure wurde charakterisirt durch den Schmelzpunkt der wasserhaltigen Säure 56—59°, der getrockneten Säure 88—90° und durch das in kleinen Täfelchen krystallisirende Barytsalz der Diaterpenylsäure. Die Terebinsäure zeigte den Schmelzpunkt 172—175° und die dieser Säure zukommende Krystallform: würfelförmige Prismen.

Reduction der Pinoylameisensäure.

Die Pinoylameisensäure wurde in Soda gelöst und mit Natriumamalgam behandelt, bis eine Probe nicht mehr die Ketonreaction gab. Die durch Ausäthern der angesäuerten Lösung isolirte Säure wurde durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser gereinigt. Sie zeigte die Zusammensetzung einer Oxyhomopinsäure $C_{10}H_{16}O_5$:

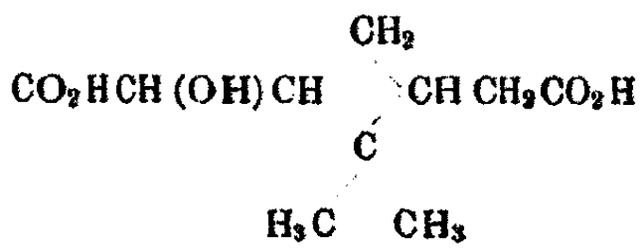
Ber. Procente: C 55.56, H 7.41.
Gef. » » 55.35, » 7.74.

Der Schmelzpunkt liegt bei 130—133°. Die Säure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus langsam in rhombischen, zu Warzen verwachsenen Blättchen. Sie ist auch in Aether leicht, in Chloroform dagegen schwerer löslich.

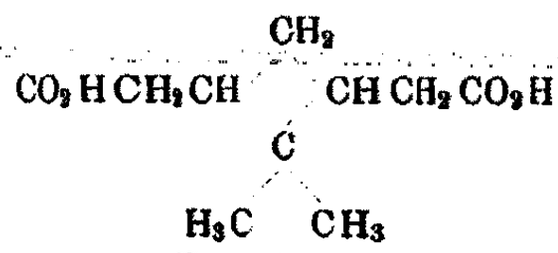
Das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Einkochen als klein-krystallinisches Pulver ab. Mit Kupfer-

[1]) Tiemann und Mahla, diese Berichte 29, 928.

acetat entsteht beim Kochen eine hellblaue pulvrige Fällung, die sich in der Kälte wieder löst. Mit Bleisuperoxyd reagirt die Säure unter Kohlensäureentwicklung und Bildung einer Aldehydsäure. Die Säure ist in der Absicht dargestellt worden, um durch Reduction mit Jodwasserstoff aus derselben eine symmetrische Homopinsäure darzustellen:



Oxyhomopinsäure.



Homopinsäure.

Es gelang dies aber nicht, da zum grössten Theil Harz und Kohlenwasserstoffe gebildet wurden. Daneben entstand nur wenig von einer krystallisirten Säure, die nicht näher untersucht wurde.

α-Ketoisocamphoronsäure (Dimethyltricarballoylameisensäure).

Bromnatron und Chlornatron wirken auf die Pinoylameisensäure ohne Bildung von Bromoform oder Chloroform oxydirend ein. Unter gewissen Bedingungen entsteht dabei die krystallisirte α-Ketoisocamphoronsäure. Die beste Ausbeute wurde folgendermaassen erhalten: Pinoylameisensäure wurde in Portionen von 5—10 g in der 20fachen Menge Natronlauge vom spec. Gew. 1.23 gelöst, und hierzu eine Auflösung von Chlornatron gegossen, die 5 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprach. Diese Lösung wurde durch Einleiten von Chlor in 10procentige Natronlauge unter Eiskühlung bis zum Auftreten von freiem Chlor dargestellt. Die anzuwendende Menge muss durch Titration ermittelt werden. Das Gemisch wurde darauf schnell durch warmes Wasser auf 25° erwärmt, die Temperatur steigt dann rasch auf 35° und muss durch Abkühlen auf dieser Höhe erhalten werden. Nach mehrstündigem Stehen wurde zur Zerstörung einer kleinen Menge von Chlornatron Bisulfit zugesetzt, angesäuert, mit Ammonsulfat gesättigt und mit Essigäther extrahirt. Nach dem Verdampfen des letzteren hinterblieb eine grossentheils krystallinische Masse, die durch Waschen mit Aether, Trocknen auf Thon und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde. Die Gesammtausbeute an Krystallen betrug im besten Fall 55 pCt.

Die Analyse führte zu der Formel $C_9H_{12}O_7$.

Ber. Procente: C 46.55, H 5.17.
Gef. » » 46.56, » 5.38.

Titration: 0.1153 g erforderten in alkoholischer Lösung im Kältegemisch bis zur beginnenden Röthung 13.55 ccm, bis zur völligen Röthung 14.25 ccm, ber. für eine dreibasische Säure 14.91 ccm. Aus der zweibasischen Pinoylameisensäure ist daher eine dreibasische Säure entstanden.

Die Säure schmilzt bei 186—187° unter Gasentwickelung und giebt ein syrupförmiges Anhydrid, welches beim Kochen mit Wasser die Säure regenerirt. Sie krystallisirt aus Wasser in sechs- und achtseitigen Tafeln und Blättern, ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, schwer löslich in Essigäther und fast unlöslich in Aether und Chloroform. Das Silbersalz, aus dem Ammonsalz nach dem Wegkochen des Ammoniaks dargestellt, bildet ein aus mikroskopischen Nädelchen bestehendes Pulver, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. Es enthält nur 2 Atome Silber. Die Formel $C_9H_{10}Ag_2O_7$ verlangt Procente Ag 48.43; gef. 48.63.

Mit Kupferacetat entsteht keine Fällung, beim Kochen bildet sich aber Kupferoxydul. Dasselbe tritt ein beim Kochen mit Fehlingscher Lösung, in der Kälte ist sie aber sogar gegen Permanganat beständig. Mit Phenylhydrazin wurde auffallender Weise keine Reaction erhalten, obgleich das Verhalten gegen Bleisuperoxyd den unzweideutigen Beweis liefert, dass die Säure eine α-Ketonsäure ist. Kocht man nämlich die wässrige Lösung mit Bleisuperoxyd und etwas Essigsäure, so bildet sich unter reichlicher Kohlensäureentwickelung die um ein Atom Kohlenstoff ärmere Dimethyltricarballylsäure von Tiemann und Semmler[1]).

Da die Richtigkeit der von diesen Autoren für diese Säure aufgestellten Formel weiter unten bewiesen wird, so kann der Zusammenhang der drei Säuren — Pinoylameisensäure, Ketoisocamphoronsäure und Dimethyltricarballylsäure — durch folgende Formeln dargestellt werden:

$$\underset{\text{Pinoylameisensäure.}}{C_{10}H_{14}O_5} + O_5 = \underset{\text{Ketoisocamphoronsäure.}}{C_9H_{12}O_7} + CO_2 + H_2O$$

$$C_9H_{12}O_7 + O = \underset{\text{Dimethyltricarballylsäure.}}{C_8H_{12}O_6} + CO_2$$

In Bezug auf die Constitutionsformeln dieser Säuren verweise ich auf den theoretischen Theil.

Wie brauchbar übrigens das Bleisuperoxyd zum Nachweis und zum Abbau einer α-Ketonsäure ist, geht daraus hervor, dass die

[1]) Diese Berichte 28, 1344.

Ketoisocamphoronsäure stundenlang mit rauchender Salpetersäure gekocht werden kann, ohne dass eine Oxydation eintritt.

Dimethyltricarballylsäure.

Zur Darstellung dieser Säure empfiehlt es sich, die wässrige Lösung der Ketoisocamphoronsäure mit Bleisuperoxyd und soviel Essigsäure, dass sich kein Bleisalz ausscheidet, auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung zu erwärmen, dann aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Blei mit Schwefelsäure auszufällen, und die durch Eindampfen von der Essigsäure befreite Masse im Vaccuum zu destilliren.

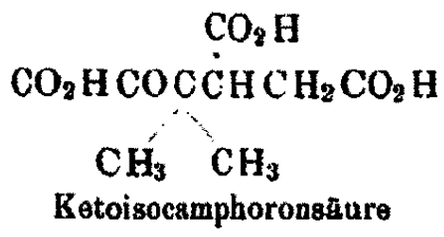
Es geht dabei ein Syrup über, der rasch zu Krystallen erstarrt, welche aus Essigäther umkrystallisirt werden. Dieser Körper ist die schon von Tiemann und Semmler beschriebene Anhydrodimethyltricarballylsäure von der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_5$.

Analyse: Ber. Procente: C 51.61, H 5.38.
Gef. » » 51.41, » 5.51.

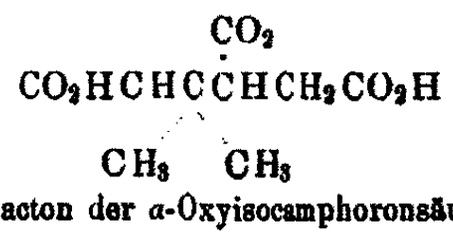
Die Anhydrosäure krystallisirt in grossen, glänzenden Prismen vom Schmp. 145—146° (Tiemann 142.5°). Durch Kochen mit Wasser entsteht daraus die in Wasser leicht lösliche Dimethyltricarballylsäure, welche in Warzen von dünnen, mikroskopischen Prismen krystallisirt vom Schmp. 149—151° (Tiemann 144°). Sie hatte alle von Tiemann und Semmler angegebenen Eigenschaften. Die ganz reine Säure scheint übrigens einen noch höheren Schmelzpunkt, nämlich 156—157°, zu besitzen, welcher bei einer Probe, die mit Wasser auf 230° erhitzt worden war, beobachtet wurde. Diese Säure krystallisirte sehr viel schöner, gab aber beim Erhitzen eine Anhydrosäure von demselben Schmelzpunkt, wie der früher beobachtete, sodass die Wirkung des Erhitzens mit Wasser sich wahrscheinlich nur auf die Zerstörung von Verunreinigungen erstreckt hat.

Lacton der α-Oxyisocamphoronsäure.

In Uebereinstimmung mit der Annahme, dass das Oxydationsproduct der Pinoylameisensäure eine Ketonsäure ist, lässt es sich durch Natriumamalgam reduciren. Es entsteht dabei aber nicht eine α-Oxysäure, sondern das Lacton derselben:



Ketoisocamphoronsäure



Lacton der α-Oxyisocamphoronsäure.

3 g Ketonsäure wurden in 30 g Wasser und der nöthigen Menge Soda gelöst und unter Eiskühlung mit einem Ueberschuss an Natriumamalgam reducirt. Das Amalgam zerfloss rasch, zum Schluss wurde

noch auf dem Wasserbade bis zur starken Wasserstoffentwickelung erwärmt. Die mit Schwefelsäure angesäuerte und mit Ammonsulfat gesättigte Flüssigkeit gab an Aether eine krystallinische Substanz ab, welche aus Wasser umkrystallisirt wurde. Es wurden so dicke, grosse Prismen erhalten, welche Krystallwasser enthalten, das ziemlich schwer entweicht. Die Krystalle beginnen bei 160° zu sintern, werden bei steigender Temperatur wieder fest und schmelzen dann bei 185—186°. Trocknet man die Substanz bei 120° bis zur Gewichtsconstanz, so schmilzt sie scharf bei 186°. Die Analyse der wasserhaltigen Substanz führt zu der Formel $C_9H_{12}O_6 + H_2O$.

Wasserbestimmung: ber. 7.69, gef. 6.10.

Die Analyse der bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Säure stimmt zu der Formel $C_9H_{12}O_6$:

Analyse:	Ber. Procente:	C 50.00,	H 5.56.
	Gef. »	» 49.78, 49.89,	» 5.89, 5.65.

Titration: 0.1454 g brauchten in der Kälte 13.50 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge, in der Wärme 21.05 ccm. Ber. für die zweibasische Säure 13.46 ccm, für die dreibasische 20.19 ccm.

Die Lactonsäure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in heissem löslich. Schwer in Aether und Essigäther, unlöslich in Chloroform und Benzol. Sie reagirt nicht mit Bleisuperoxyd. Das Ammonsalz giebt mit Silbernitrat in der Kälte und in der Wärme amorphe Flocken, mit Chlorcalcium beim Einkochen keine Ausscheidung, mit Chlorbaryum einen schwer löslichen, aus dünnen Prismen bestehenden Niederschlag. Die Lactonsäure selbst giebt beim Kochen mit Kupferacetat ein hellblaues Pulver von erstarrten Tropfen, die sich in der Kälte wieder lösen.

Ueberführung der Lactonsäure in Isocamphoronsäure.

Erhitzt man die Lactonsäure mit 20 Th. destillirter Jodwasserstoffsäure 4 Stunden auf 170°, so wird dieselbe so gut wie quantitativ in Isocamphoronsäure übergeführt. Dass die Reaction so glatt verläuft, ist auffallend, da bei der Reduction der Lactonsäuren aus der Terebinsäurereihe stets viel Harz und Kohlenwasserstoff gebildet wird, es wird daher dieser Umstand wohl der secundären Stellung des Hydroxyls zuzuschreiben sein.

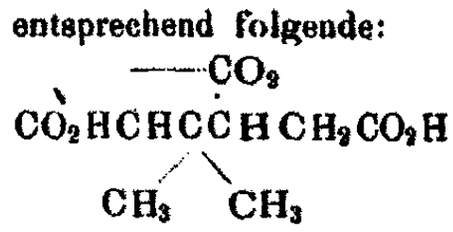
Als der Inhalt der Röhren bis zur vollständigen Vertreibung des Jodwasserstoffs und des Jods auf dem Wasserbade erhitzt wurde, hinterblieb eine weisse Krystallmasse, die beim Umkrystallisiren aus einer Mischung von Essigäther und Chloroform rhombische Blätter vom Schmelzpunkt 165—167° lieferte, die in allen Stücken mit der nach Tiemann durch Oxydation der Pinonsäure dargestellten Säure übereinstimmten.

Die Analyse stimmte zur Formel $C_9H_{14}O_6$:

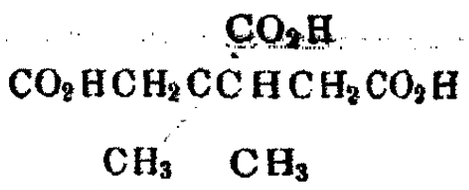
Analyse: Ber. Procente: C 49.54, H 6.42.
Gef. » » 49.31, » 6.64.

Titration: 0.1612 g erforderten 22.25 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge in der Kälte, ber. für eine dreibasische Säure 22.18 ccm.

Die Formel der Isocamphoronsäure ist demnach ihrer Entstehung aus der Lactonsäure entsprechend folgende:

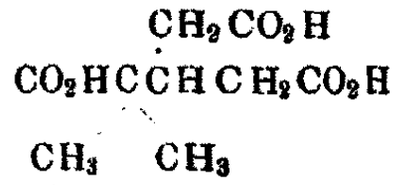


Lactonsäure.



Isocamphoronsäure,

und stimmt nicht mit der Bredt-Tiemann'schen Formel überein



Isocamphoronsäure nach Tiemann.

Abbau der Dimethyltricarballylsäure.

Lactonsäure der α-Oxydimethyltricarballylsäure.

Zum Abbau der äusserst beständigen Dimethyltricarballylsäure wurde derselbe Weg eingeschlagen, der bei der Pinsäure zum Ziel geführt hat. Zur Bromirung der Säure wurden 4.4 g derselben mit 7.1 g Phosphortribromid und 13.2 g Brom 6 Stunden auf dem siedenden Wasserbade bis zum Aufhören der Bromwasserstoff-Entwickelung erhitzt. Das überschüssige Brom wurde darauf durch einen Kohlensäurestrom verjagt, und das flüssige Product in siedendes Wasser eingetropft. Die noch einige Minuten im Sieden erhaltene Flüssigkeit gab nach dem Abkühlen und Sättigen mit Ammonsulfat an Essigäther eine krystallinische Substanz ab, die nur Spuren von Brom enthielt. Zur Reinigung wurde dieselbe durch Erwärmen mit Ammoniak und Chlorcalcium in das Kalksalz übergeführt. Dabei schied sich etwa 90 pCt. von der angewandten Säure in Form von rhombischen oder 6-seitigen, seidenglänzenden Blättern ab, während die Mutterlauge nach dem Eindampfen ein leichter lösliches, in Nadeln krystallisirendes Kalksalz lieferte. Da das letztere eine nicht gut krystallisirende Säure gab und überhaupt nur in geringer Menge entstanden war, wurde es nicht weiter untersucht.

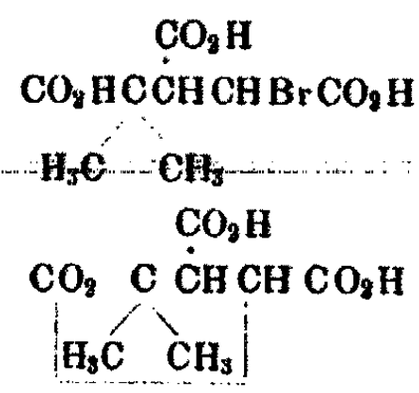
Das schwer lösliche Kalksalz wurde mit Salzsäure zersetzt, und die Säure mit Essigäther extrahirt. Beim Umkrystallisiren derselben

aus wenig Wasser wurden ungewöhnlich grosse, sehr flächenreiche Krystalle vom Aussehen des Kandiszucker erhalten.

Die Analyse führte zu der Formel $C_8H_{10}O_6$.

Ber. Procente: C 47.52, H 4.95.
Gef. » » 47.42, » 5.27.

Titration: 0.1081 g erforderten in der Kälte 10.7 ccm, in der Siedehitze 14.8 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge; ber. für eine 2-basische Lactonsäure 10.7 und 16.05 ccm. Die Säure ist demnach eine Lactonsäure, welche aus einem α-Monobromderivat entstanden ist:



Das oben beschriebene Kalksalz lieferte bei der Analyse Zahlen, welche für die Formel $C_8H_8CaO_6 + 3\,H_2O$ stimmen. Beim Trocknen bei 125° bis zur Gewichtsconstanz wurden 12.95 pCt. Wasser abgegeben, ber. für 2 Mol. Wasser 12.24 pCt. Bei 150° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurde ein Gewichtsverlust von 18.45 pCt. gefunden, ber. für 3 Mol. Wasser 18.37 pCt. Die bei 125° getrocknete Substanz gab bei der Kalkbestimmung 15.57 pCt. Calcium, ber. für $C_8H_8CaO_6 + H_2O$ 15.50 pCt. Calcium.

Die Säure ist in Wasser leicht löslich, schwer in Aether, sehr schwer in Chloroform, etwas leichter in Essigäther. Der Schmelzpunkt ist nicht genau bestimmbar, wahrscheinlich wegen Anhydridbildung. Bei langsamem Erhitzen wurde er bei 196° gefunden, bei schnellem bei 207° unter starker Gasentwickelung. Das Baryumsalz verhielt sich wie das Calciumsalz, das Silbersalz ist noch schwerer löslich wie das Calciumsalz, und bildet kurze concentrisch gruppirte Nadeln. Mit Kupferacetat giebt die Säure keine Fällung.

Obgleich diese Lactonsäure sich von einer α-Oxysäure ableitet, reagirt sie mit Bleisuperoxyd nicht, ebenso wie die Lactonsäure aus Ketoisocamphoronsäure und die Camphansäure. Auch gegen andere Oxydationsmittel zeigt sie eine bemerkenswerthe Beständigkeit, etwa so wie die Terebinsäure. So kann man z. B. rauchende Salpetersäure davon abdestilliren, ohne dass die geringste Veränderung zu bemerken wäre. Dagegen wird sie beim Schmelzen mit Kali leicht und ohne jede Spur von Verharzung zersetzt.

1 g Säure wurde mit 5 g Kali und einigen Tropfen Wasser im Silbertiegel erhitzt bis die Gasentwicklung aufgehört hatte. Die mit Salzsäure versetzte Masse wurde zur Trockne eingedampft, wobei

sich etwas Essigsäure verflüchtigte. Der Trockenrückstand wurde mit Aether extrahirt und das Extract durch Behandlung mit Kalkmilch von der reichlich gebildeten Oxalsäure befreit. Das Filtrat vom Calciumoxalat hinterliess beim Eindampfen ein in Prismen von rechtwinkligen Umrissen krystallisirendes Calciumsalz, aus welchem die Säure durch Anrühren mit Salzsäure und Extrahiren mit Aether isolirt werden konnte. Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, schmilzt bei 139—141°, krystallisirt in schiefen Prismen und zeigte sich bei der Vergleichung vollständig identisch mit der *as*-Dimethylbernsteinsäure. Namentlich stimmte das Verhalten des Calciumsalzes und des Bleisalzes vollständig überein. Hierdurch ist also der Beweis geliefert, dass die Dimethyltricarballylsäure, und demnach auch die Isocamphoronsäure und die Isoketocampharsäure zwei Methylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, woraus folgt, dass dasselbe für die Pinsäurereihe gilt.

Schliesslich spreche ich Hrn. Dr. Villiger für die treffliche Unterstützung bei der Ausführung dieser umfangreichen Arbeit meinen herzlichsten Dank aus.

---

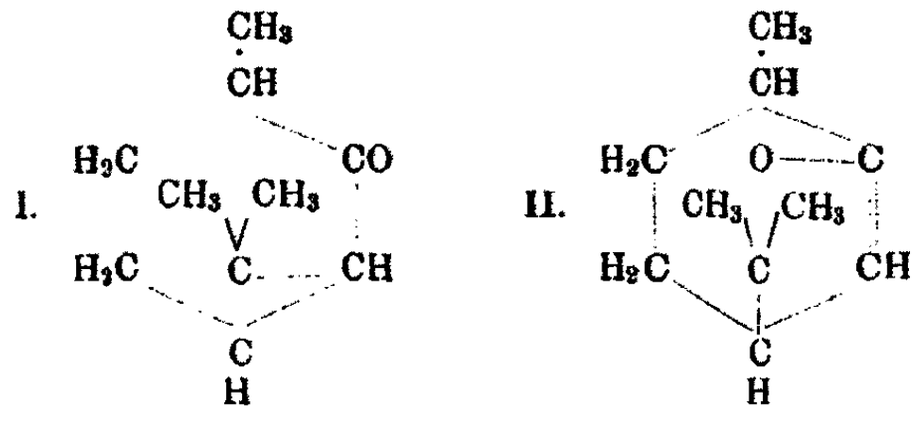
527. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Zwanzigste vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. December.)

Adolf Baeyer und Wladimir Ipatiew: Ueber die Caronsäure.

Das Caron entsteht aus dem Hydrobromdihydrocarvon durch Bromwasserstoffabspaltung. Wenn man nun annimmt, dass das Brom in der ersteren Substanz in der Stellung 8 steht, so lässt sich, unter der Voraussetzung, dass bei der Caronbildung keine Umlagerung eintritt, beweisen, dass im Caron ein Trimethylenring enthalten sein muss. Zunächst hat Baeyer gezeigt, dass das tertiäre Wasserstoffatom in 1 wegen der Bildung einer tertiären Bisnitrosoverbindung im Caron noch vorhanden ist. Zweitens ist es unzweifelhaft, dass die Carbonylgruppe dieses Körpers die Ringbildung veranlasst; es kann daher die Wahl nur zwischen den beiden folgenden Formeln sein:



Georg Wagner hat sich zuerst für die Formel I ausgesprochen, später aber die Formel II bevorzugt [1]), bei der die doppelte Bindung die angegebene Stellung haben muss, weil der neben dem Methyl befindliche tertiäre Wasserstoff nachgewiesenermaassen im Caron noch existirt, während Baeyer die Formel I für die einzig mögliche erklärte [2]), sobald man das Brom in der Stellung 8) annimmt. In der That müsste ein Körper, dem die Formel II zukommt, sehr leicht von Permanganat angegriffen werden, während das Caron sich grade durch eine aussergewöhnliche Beständigkeit diesem Reagens gegenüber auszeichnet. Da nun der Trimethylenring in alkalischer Lösung grosse Beständigkeit besitzt, liess Baeyer Permanganat auf das Caron einwirken in der Erwartung, eine Säure mit einem solchen Ringe zu erhalten. Es wurde auch wirklich eine noch unbekannte Säure gewonnen, deren Studium wir gemeinschaftlich unternommen haben. Das Resultat war das vorausgesehene: die neue Säure, die wir Caronsäure nennen wollen, ist eine dimethylirte Trimethylen-1, 2-dicarbonsäure und tritt dementsprechend auch in einer *cis*- und einer *trans*-Form auf.

Caronsäuren.

Da das Caron sehr beständig gegen Permanganat ist, muss die Oxydation bei Wasserbadtemperatur ausgeführt werden. Je 20 g Caron wurden mit 200 g Wasser in einem mit umgekehrtem Kühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, und eine Lösung von 140 g Permanganat in 3.5 L Wasser durch den Kühler allmählich hinzugesetzt. Als nach 36 Stunden die Farbe des Permanganats vollständig verschwunden war, wurde eine kleine Menge unangegriffenen Carons — 2 g — mit Wasserdampf abgeblasen, und die filtrirte Flüssigkeit im Kohlensäurestrom bis zu einem kleinen Volum eingedampft. Die aus 80 g Caron auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit wurde zur Entfernung der reichlich gebildeten Oxalsäure erst mit Salzsäure, dann mit Ammoniak und Chlorcalcium versetzt, und das Filtrat zehnmal mit Aether extrahirt um die in geringer Menge gebildeten neutralen Oxydationsproducte zu entfernen. Durch Ansäuern mit Salzsäure, Sättigen mit Kochsalz und sechzehnmaliges Extrahiren mit Aether wurde darauf ein syrupartiges Extract gewonnen, welches nach dem Verjagen der flüchtigen Säuren auf dem Wasserbade 46 g wog, und nach einem Tage zu einem Krystallbrei erstarrte. Die Krystalle, welche sich auf Zusatz von etwas Wasser nach längerem Stehen noch vermehrt hatten, wogen nach dem Absaugen und Trocknen 13 g, und sind *cis*-Caronsäure im noch unreinen Zustande. Die in geringerer Menge gebildete *trans*-Säure findet sich in der syrupösen Mutterlauge. Da diese auch nach langem Stehen keine Krystalle ab-

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 28, 95. [2]) Diese Berichte 29, 6.

schied, wurde sie zur Entfernung etwa gebildeter schwacher und harzartiger Säuren nach dem Uebersättigen mit Ammoniak zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Thierkohle behandelt. Die darauf wieder eingeengte Flüssigkeit lieferte nach dem Stehen 2.3 g Krystalle von dem Ammoniaksalz einer von der obigen verschiedenen Säure, welche als *trans*-Caronsäure erkannt wurde.

cis-Caronsäure.

(*cis*-Dimethyltrimethylen-1.2-dicarbonsäure).

Die *cis* Rohsäure wurde zur Reinigung durch Uebersättigen mit Ammoniak und Eindampfen zur Trockne in das leicht krystallisirende Ammoniaksalz verwandelt, welches aus alkoholischer Lösung durch Aether in nahezu reinem Zustande gefällt wird. Die reine Säure erhält man daraus leicht durch Ansäuern mit Schwefelsäure, Sättigen mit Kochsalz, zwölfmaliges Extrahiren mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser. Aus 80 g Caron wurden auf diese Weise 8 g Caronsäure erhalten, also etwa 11 pCt. der Theorie. Die *cis*-Caronsäure löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und krystallisirt daraus in Tafeln, die bei 174—175° schmelzen. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt entwickelt sie Wasserdämpfe. Sie ist in Aether ziemlich schwer, in Ligroïn schwer und in Chloroform fast gar nicht löslich. Die Analyse führt zu der Formel $C_7H_{10}O_4$.

Analyse: Ber. Procente: C 53.16, H 6.33.
Gef. » » 52.79, » 6.44.

Bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich die Säure nur bis zur Bildung eines einbasischen Salzes scharf titriren, nach Bredt[1]) bei —2° titrirt, lieferte sie dagegen für eine zweibasische Säure stimmende Zahlen. 0.0735 g Säure brauchten 8.5 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge, für eine zweibasische Säure ber. 9.3 ccm.

Von den Salzen ist das Ammoniaksalz am meisten charakteristisch. Es krystallisirt auf dem Wasserbade beim Eindampfen der mit Ammoniak übersättigten Lösung; die Krystalle lösen sich in heissem Alkohol und werden daraus durch Aether in schönen Nadeln gefällt. Das Calciumsalz, durch Sättigen der Säure mit Calciumhydroxyd bereitet, ist amorph und sehr leicht löslich; es giebt mit Silbernitrat einen in Wasser schwer löslichen, amorphen und voluminösen Niederschlag.

Caronsäure ist gegen Permanganat in neutraler und alkalischer Lösung äusserst beständig; erhitzt man sie im Reagenzrohr, so werden die gebildeten Producte ebenfalls nicht von Permanganat angegriffen, zum Unterschied von der Terebinsäure. Brom, Natriumamalgam und heisse verdünnte Schwefelsäure sind ohne Einwirkung darauf.

[1]) Ann. d. Chem. 292. 83.

Anhydrid der *cis*-Caronsäure.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verliert die *cis*-Caronsäure Wasser und verwandelt sich in ein Anhydrid, welches aus Aether umkrystallisirt den Schmelzpunkt 54—56° zeigt. Da dasselbe beim Erhitzen mit Wasser die ursprüngliche Säure vom Schmp. 174—175° zurückbildet, ist es als ein Anhydrid der *cis*-Säure zu betrachten.

Umlagerung in Terebinsäure.

Wenn man *cis*-Caronsäure einen Tag mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure stehen lässt, so ist keine Veränderung zu bemerken. Erhitzt man sie aber mit einem Ueberschuss derselben sieben Stunden auf 100°, so wird sie vollständig in die isomere Terebinsäure verwandelt. Nach dem Verjagen des Bromwasserstoffs hinterbleibt eine Säure, die zwar denselben Schmelzpunkt wie die ursprüngliche besitzt — gefunden wurde 172—174°, Terebinsäure und *cis*-Caronsäure zeigen den gleichen Schmp. 174° —, sich aber ganz verschieden davon verhält. Unveränderte Caronsäure konnte nicht nachgewiesen werden, da die alkoholische Lösung des Ammoniaksalzes von Aether nicht gefällt wurde. Die Identificirung mit Terebinsäure wurde folgendermaassen ausgeführt. Die Säure zeigt bei dem Umkrystalliren aus Wasser die charakteristische Krystallform der Terebinsäure — würfelförmige Prismen —, sie giebt mit Silberoxyd ein in Wasser leicht lösliches in Nadeln krystallisirendes Silbersalz, mit kohlensaurem Baryt ein amorphes Salz, nach dem Kochen mit Barytwasser das charakteristische krystallisirende diaterebinsaure Baryum. Zum Ueberfluss wurde noch die Titration ausgeführt: 0.0930 g Substanz erforderten in der Kälte 5.65 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge ber. 5.87 ccm, nach dem Kochen mit überschüssiger Kalilauge 11.0 ccm ber. 10.57 ccm.

Endlich sei noch erwähnt, dass die Säure beim Erhitzen im Reagenzrohr den Geruch nach Brenzterebinsäure zeigt, und dass das Product Permanganat-Lösung entfärbt, was bei der Caronsäure nicht der Fall ist.

trans-Caronsäure.

Das oben erwähnte rohe Ammoniaksalz ist in Alkohol sehr schwer löslich und enthält daher nicht das Salz der *cis*-Säure; dagegen konnte mittels Aether ein in Nadeln krystallisirendes Salz extrahirt werden, welches wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht wurde.

Das mit Aether ausgezogene Ammonsalz wurde aus Wasser, in welchem es sehr viel schwerer löslich ist, als das Salz der *cis* Säure, umkrystallisirt. Seine Menge betrug 1.2 g. Zur Isolirung der Säure wurde die mit Schwefelsäure angesäuerte und mit Ammonsulfat gesättigte Lösung desselben 8 Mal mit Aether extrahirt, und das Pro-

duct aus Wasser umkrystallisirt. Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem viel leichter löslich und krystallisirt daraus in Prismen vom Schmelzpunkt 212°, Erstarrungspunkt 205°. Bis 245° erhitzt, entwickelt sie keine Gasbläschen und bildet daher kein Anhydrid. In Aether ist sie schwer löslich. Die Analyse führte zu derselben Formel, wie die der zuerst beschriebenen Säure, $C_7H_{10}O_4$

Analyse: Ber. Procente: C 53.16, H 6.33.
Gef. » » 52.52, 52.59, » 6.33, 6.53.

Titration: 0.0989 g Substanz erforderten 12.5 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge, berechnet für eine zweibasische Säure 12.5 ccm.

Das oben erwähnte, in Prismen aus Wasser krystallisirende Ammonsalz ist ein saures Salz und besitzt die Formel $C_7H_{13}NO_4$:

Analyse: Ber. Procente: N 8.0.
Gef. » » 8.14.

Silbernitrat giebt mit dem Ammonsalz eine krystallinische Fällung eines schwer löslichen Silbersalzes. Im Uebrigen zeigt die Säure dieselbe Beständigkeit gegen oxydirende und reducirende Agentien wie die *cis*-Säure.

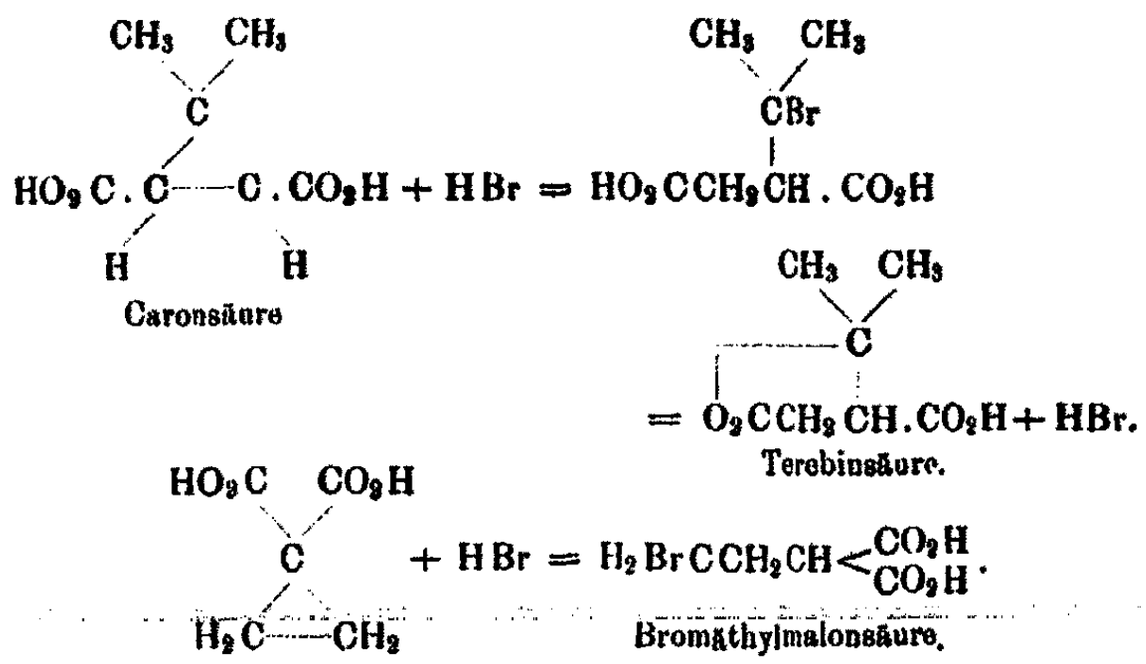
Umlagerung der *trans*-Säure in Terebinsäure.

Die *trans*-Säure lieferte beim 8-stündigen Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 100° ebenfalls Terebinsäure. Das Rohproduct schmolz bei 167—170° und zeigte alle Eigenschaften der Terebinsäure. Weiter gereinigt konnte es wegen der geringen Menge nicht werden.

Theoretisches.

Da die beiden isomeren Säuren unter denselben Bedingungen in die isomere Terebinsäure übergehen, ist bewiesen, dass sie nichts anderes als Dimethyltrimethylendicarbonsäuren sein können. Dementsprechend tritt die Säure in zwei geometrisch-isomeren Formen auf; die eine giebt beim Erhitzen ein Anhydrid und wird deshalb als *cis*-Säure bezeichnet, die andere, welche sich dabei nicht verändert, als *trans*-Säure. Höchst bemerkenswerth ist die Leichtigkeit mit der der Ring in beiden Säuren gesprengt wird. E. Buchner[1]) konnte die *cis*-Trimethylen-1.2-dicarbonsäure mit Salzsäure auf 180° erhitzen, ohne dass eine Veränderung eintrat, während dieselbe zweimal methylirte Säure schon bei 100° gesprengt wird. Es liegt dies offenbar an der Gegenwart eines quaternär gebundenen Kohlenstoffatoms im Ring, da z. B. die 1.1-Dicarbonsäure des Trimethylens schon in der Kälte von concentrirter Bromwasserstoffsäure in Bromäthylmalonsäure verwandelt wird.

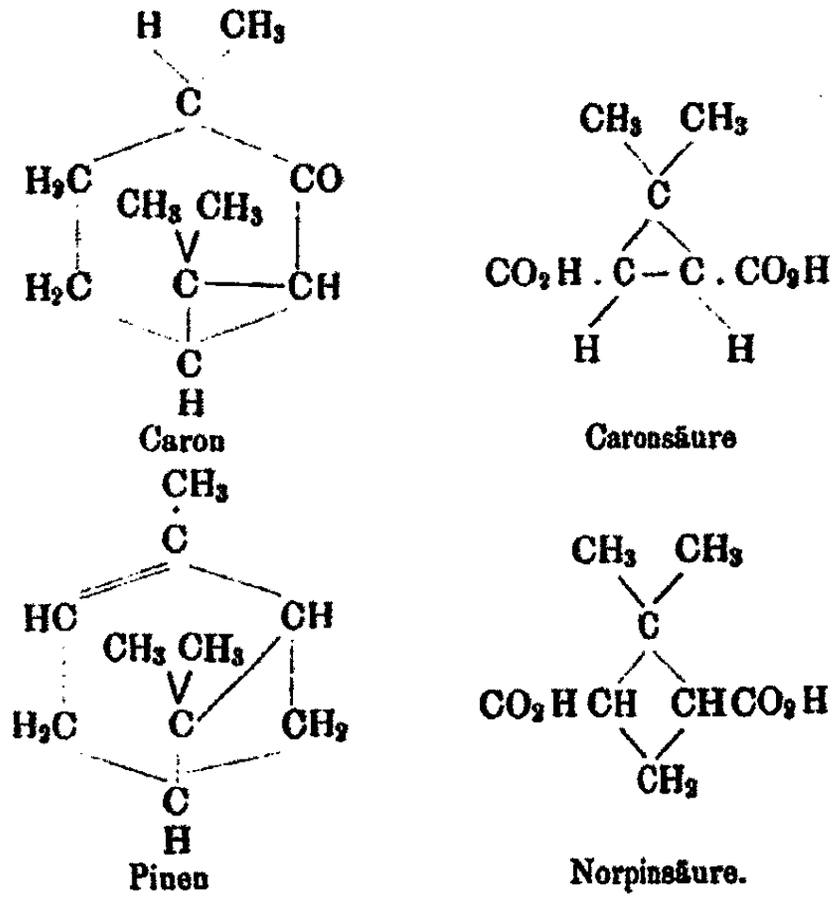
[1]) Ann. d. Chem. 284, 200.



Interessant ist ein Vergleich zwischen den beiden Trimethylen-1.2-dicarbonsäuren und den Dimethylderivaten derselben.

	cis-Carons.	trans-Carons.	cis-Trimethylen-1,2-Dicarbons.	trans-Trimethylen-1,2-Dicarbons.
Schmelzpunkt:	174—175°	212°	139°	175°
Beim Erhitzen	Anhydrid	kein Anhydrid	Anhydrid	kein Anhydrid

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass die Caronsäure zum Caron in derselben Beziehung steht, wie die Norpinsäure zum Pinen:



In beiden Fällen ist es gelungen, einmal den Trimethylen- und einmal den Tetramethylen-Ring in Form einer Dicarbonsäure aus der complicirten Verbindung herauszuschälen.

---

528. C. Graebe: Ueber die Frage, ob die Phtalsäure in zwei Modificationen existirt.

(Eingegangen am 1. December.)

In einer im vorigen Sommer publicirten Abhandlung gelangt W. T. H. Howe[1]) zu der Ansicht, dass die Phtalsäure in zwei Modificationen auftritt, und zwar in einer bei 203° und einer bei 184° schmelzenden. Die erstere bezeichnet er als α-Phtalsäure und die zweite als β-Phtalsäure. Die Existenz dieser beiden Modificationen erklärt er durch die Annahme, dass in dem einen Fall die mit den Carboxylen verbundenen Kohlenstoffatome durch einfache, in dem anderen durch doppelte Bindung vereinigt sind. Er hat dadurch die früher wiederholt discutirte Frage über die Isomerie der 1.2- und 1.6-Benzolderivate wieder angeregt und im bejahenden Sinne beantwortet. Ich hatte mir nun die Aufgabe gestellt, die experimentellen Grundlagen dieser Ansicht möglichst unparteiisch zu prüfen, und habe daher versucht, entsprechend Howe's Angaben die α- und β-Phtalsäure darzustellen.

Die erstere soll durch mehrstündiges Kochen wässriger Lösungen der käuflichen Phtalsäure entstehen, während die β-Säure nach zwei verschiedenen Methoden erhalten wird. Nach Howe bildet sie sich erstens durch Auflösen von Phtalsäureanhydrid in verdünnter Natronlauge und Fällen mittels Salzsäure bei 0°, und ferner durch mehrstündiges Kochen der α-Säure mit 30procentiger Kali- oder Natronlauge und nachheriges Fällen bei 0°. Ich habe nun wiederholt Phtalsäure nach diesen drei Methoden aus käuflichem Anhydrid oder käuflicher Phtalsäure dargestellt, aber nie eine Verschiedenheit der Schmelzpunkte beobachten können. In Uebereinstimmung mit meiner früheren Angabe bin ich wieder zu dem Resultat gelangt, dass von einem bestimmten Schmelzpunkt[2]) der Phtalsäure nicht die Rede sein kann. Je nach der Art des Erhitzens, der Menge der Substanz und dem Durchmesser des Schmelzpunktsröhrchens kann man das Schmelzen bei jeder beliebigen zwischen 180—200° liegenden Temperatur bewirken. In der Regel beobachtete ich es bei ungefähr 195°; etwas tiefer bei langsamem Erhitzen des Bades und etwas höher bei schnellem Erwärmen. Aber immer zeigten Proben der nach obigen drei

[1]) Americ. Chem. Journ. 18, 390. [2]) Ann. d. Chem. 238, 321.

Methoden dargestellten Phtalsäure, wenn sie gleichzeitig in demselben Bade erhitzt wurden, ein gleichzeitiges Flüssigwerden durch Uebergang in Phtalsäureanhydrid.

Ebenso wenig liess sich eine Verschiedenheit in Betreff der Löslichkeit constatiren. Nach Howe lösen sich bei 20° 11.74 Theile der α-Säure und 14.08 Theile der β-Säure in 100 Theilen absolutem Alkohol. Mein Assistent Hr. Dr. Honegger erhielt für die mehrere Stunden in wässriger Lösung gekochte Säure die Zahl I, für die aus der Lösung des Anhydrids in Natronlauge erhaltene β-Säure die Zahl II und für die längere Zeit mit 30procentiger Natronlauge gekochte Phtalsäure den Werth III:

I	II	III
11.80	11.70	11.90.

Diese Bestimmungen wurden genau unter denselben Bedingungen und bei 18° ausgeführt.

Als ferneren Unterschied der α- und β-Säure führt Howe die Eigenschaften einiger Salze mit organischen Basen an. Auch hier lieferten mir die drei Proben von Phtalsäure genau dieselben Verbindungen. Eine für mich unerklärliche Verschiedenheit ergaben nun meine analytischen Bestimmungen mit denen Howe's. Während nach demselben beim Vermischen alkoholischer Phtalsäurelösungen mit zwei Molekülen Anilin, α-Naphtylamin oder Chinolin die neutralen Salze entstehen sollen, erhielt ich immer Verbindungen von einem Molekül Phtalsäure mit einem Molekül obiger Basen.

Phtalsaures Anilin, $HO_2C.C_6H_4.CO_2.NH_3.C_6H_5$ Dieses Salz habe ich durch Auflösen von Phtalsäure in Alkohol und Zufügen von Anilin erhalten, und zwar entstand dasselbe sowohl beim Zufügen von 1, 2, 3 oder 4 Molekülen Anilin für 1 Molekül Phtalsäure. Bei diesem Vermischen bleibt die Lösung einige Augenblicke klar, und dann beginnt sofort Ausscheidung des Salzes in Form von Blättchen. Auch beim Vermischen wässriger Lösungen von neutralem phtalsaurem Natrium mit genau zwei Molekülen Anilinchlorhydrat schied sich dasselbe Salz aus. Dasselbe schmilzt bei 155° und verwandelt sich dann unter Wasserabspaltung und Festwerden sofort in Phtalanil. Nach Howe liefert α-Phtalsäure ein bei 160° schmelzendes Salz und β-Phtalsäure ein Salz, welches bei 147° schmilzt. Er nimmt für beide die Formel $C_6H_4(CO_2NH_3C_6H_5)_2$ an; doch stimmen weder die gefundenen Werthe, noch der berechnete (66.01 pCt. C und 5.63 pCt. H) mit dieser Formel, welche 68.18 pCt. C und 5.68 pCt. H verlangt, überein.

Dass ein saures Salz bei allen meinen Versuchen erhalten wurde, dafür spricht ausser den Analysen auch das Verhalten beim Erhitzen.

Analyse:	Ber. für $C_{14}H_{13}NO_4$.		
Procente:	C 64.87,	H 5.02,	N 5.40.
Gef. »	» 65.04, 64.80, 64.74,	» 5.18, 5.09, 5.03,	» 5.28, 5.60, 5.80.

Schon beim Erwärmen auf 90—100° wird das phtalsaure Anilin vollkommen in Phtalsäure, die zurückbleibt, und in Anilin, welches sich verflüchtigt, gespalten. Bei Anwendung eines Dampfbades, dessen Temperatur nicht über 90° lag, war erst nach 20—24 Stunden Gewichtsconstanz eingetreten, und der Rückstand bestand aus vollkommen stickstofffreier Phtalsäure. Bei 120—125° wurde dasselbe Resultat nach 4—6stündigem Erhitzen erreicht. Die Gewichtsabnahme entspricht genau dem Verlust von einem Molekül Anilin.

Analyse: Ber. Procente: Anilin 35.90.
Gef. » » 35.98, 36.08, 35.86, 35.94.

Höher wie 125° darf man nicht erhitzen, da sonst Verflüchtigung von Phtalsäure eintritt.

Erwärmt man dagegen das phtalsaure Anilin rasch auf 160—200°, so geht es in der Hauptmenge in Phtalanil über, dem nur etwas Phtalsäureanhydrid beigemengt ist. Der Verlust betrug 18.3 pCt. und 18.7 pCt., während der Bildung von Phtalanil 13.9 pCt. und dem Uebergang in Phtalsäureanhydrid 43 pCt. entsprechen.

Der Schmelzpunkt von 155° blieb auch beim Umkrystallisiren des phtalsauren Anilins derselbe. Es ist sehr reichlich in heissem Alkohol, viel weniger in kaltem Alkohol, nicht sehr reichlich in Aether und kaum in Ligroïn löslich.

Phtalsaures α-Naphtylamin, $HO_2C.C_6H_4.CO_2.NH_3.C_{10}H_7$, wurde wie das vorhergehende Salz dargestellt. Alle Proben von Phtalsäure lieferten dasselbe bei 159—160° schmelzende Salz, welches nur ein Molekül Naphtylamin enthält.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{15}NO_4$.
Procente: C 69.90, H 4.86, N 4.53.
Gef. » » 69.40, 69.50, » 5.11, 4.91, » 4.65, 4.80.

Dieses Salz zersetzt sich noch nicht bei 90—100°; beim Erwärmen auf 115—125° kann man es aber vollkommen spalten; doch war dazu eine Zeit von 36—40 Stunden erforderlich. Es bleibt reine Phtalsäure zurück, und der Gewichtsverlust entspricht einem Molekül Naphtylamin.

Analyse: Ber. Procente: Naphtylamin 46.28.
Gef. » » 46.27.

Taucht man das phtalsaure Naphtylamin in ein auf ungefähr 190° erhitztes Bad, so wird es nach wenigen Minuten quantitativ in Naphtylphtalimid verwandelt. Der Gewichtsverlust betrug 11.77 pCt., während die Rechnung 11.65 pCt. ergiebt. Das phtalsaure α-Naphtylamin lässt sich gut aus Alkohol in grossen Tafeln oder Säulen erhalten. Es ist in heissem Alkohol reichlich und weniger in kaltem löslich. Nach Howe soll die α- wie die β-Phtalsäure beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Säure mit zwei Molekülen Naphtyl-

amin Salze, $C_8H_6O_4(C_{10}H_7NH_2)_2$ liefern, von denen das erstere bei 163° und das andere bei 155° schmilzt. Sowohl bei Anwendung von 2 wie von 3 Molekülen α-Naphtylamin für ein Molekül Phtalsäure erhielt ich immer obiges saure Salz.

Phtalsaures Chinolin, $HO_2C.C_6H_4.CO_2.NHC_9H_7$, ist in Alkohol viel löslicher als die vorhergehenden Salze, man verwendet daher zur Darstellung weniger Alkohol als zum Lösen der Phtalsäure bei gewöhnlicher Temperatur nöthig ist. Auf Chinolinzusatz geht dann alle Phtalsäure rasch in Lösung, aber meist erst nach längerem Stehen krystallisirt das Salz aus. Auch hier wurde, bei Anwendung von genau zwei Molekülen Chinolin und Vermeidung von Erwärmen, aus der nach obigen drei Methoden erhaltenen Phtalsäure immer dieselbe bei 98—99° schmelzende Verbindung gebildet. Nach Howe schmilzt das Chinolinsalz der α-Phtalsäure bei 98° und dasjenige der β-Säure bei 92°. Während nach Howe neutrale Salze entstehen sollen, entsprechen meine Analysen einem sauren Salz.

Analyse:	Ber. für	$C_{17}H_{13}O_4N$	Proc. C 69.15,	H 4.40,	N 4.75
	» »	$C_{36}H_{20}N_2O_4$	» 73.54,	» 4.68,	» 6.60
		Gef. »	» 68.73,	» 4.63,	» 4.93, 4.60.

Bei längerem Liegen im Exsiccator über Schwefelsäure tritt ein Chinolinverlust ein, und die Analysen ergeben dann etwas weniger Kohlenstoff und Stickstoff. Bei diesem Salz konnte die Zusammensetzung nicht durch Erhitzen controllirt werden. Schon bei 90—100° bleibt bei längerem Erwärmen nur wenig Substanz zurück, und zwar weniger als selbst einem Verlust von zwei Molekülen Chinolin entsprechen würde. Beim Erwärmen auf 120° verflüchtigt sich fast das ganze Salz nach einigen Stunden; und der aus Phtalsäure bestehende Rückstand entsprach nur noch ungefähr 10 pCt. der angewandten Menge.

Nach Howe soll ferner die β-Phtalsäure sich beim Reduciren in anderer Weise verhalten wie die α-Phtalsäure. Während letztere die von A. Baeyer beschriebene Δ-3.5-Dihydrophtalsäure liefert, welche in der Kälte eine ammoniakalische Silberlösung nicht reducirt, soll die aus β-Phtalsäure entstehende Dihydrosäure Silberlösung in der Kälte reduciren. Proben von Phtalsäure, welche nach den beiden von Howe für die Gewinnung von β-Phtalsäure angegebenen Bedingungen dargestellt waren, wurden unter genauem Einhalten der von A. Baeyer für Δ-3.5-Dihydrophtalsäure gegebenen Vorschrift mit Natriumamalgam behandelt. Die erhaltene Säure reducirt die Silberlösung in der Kälte nicht, aber beim Erwärmen und stimmt auch in Betreff der anderen Eigenschaften mit Baeyer's Δ-3.5-Dihydrophtalsäure überein.

Da es mir trotz vieler Versuche nicht gelungen war, die von Howe als β-Phtalsäure bezeichnete Modification zu erhalten, so suchte ich nach einer Erklärung der Howe'schen Beobachtungen. Es erschien als möglich, dass vielleicht im Handel eine Phtalsäure vorkomme, welche eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure enthält. Der Uebergang der niedrig schmelzenden Phtalsäure in die höher schmelzende bei längerem Kochen mit Wasser würde sich dann erklären. Ich habe nun eine Reihe von Proben der beiden im Handel vorkommenden Sorten von Phtalsäureanhydrid, der geschmolzenen wie der sublimirten, untersucht und gefunden, dass man sie als chemisch rein bezeichnen kann. Dasselbe Resultat ergab eine käuflich bezogene krystallisirte Phtalsäure. Der Freundlichkeit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik verdanke ich eine Probe roher Phtalsäure, welche durch directe Oxydation des Naphtalins gewonnen wird. Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ist es schon seit 1880 gelungen, diese directe Oxydation technisch durchzuführen; die alte Laurent'sche Methode, Behandeln von Naphtalintetrachlorid mit Salpetersäure, welche in einigen neueren technischen Werken noch als die alleinige Fabrikationsweise angeführt wird, dürfte jetzt im Grossen nicht mehr benutzt werden[1]).

Obige rohe Phtalsäure enthält nur sehr wenig mit Wasserdämpfen flüchtige Substanzen, welche wesentlich aus dem bei 125° schmelzenden Naphtochinon bestehen.

Auf diese geringen Verunreinigungen lassen sich nun die Howe-schen Beobachtungen nicht zurückführen. Die rohe Säure gab direct ein bei 154—155° schmelzendes Anilinsalz. Ich finde nun für die Howe'schen Beobachtungen keine andere Erklärung, als die Annahme, dass sein Anhydrid zufällig eine fremde Beimengung enthielt. Bei seiner zweiten Methode, die β-Säure durch mehrstündiges Erhitzen von Phtalsäure mit 30procentiger Natronlauge darzustellen, kann leicht ein benzoësäurehaltiges Product entstehen. Sorgt man nicht dafür, dass durch Zutropfen von Wasser oder durch Anwendung eines

[1]) Ausser der erwähnten directen Oxydation des Naphtalins zu Phtalsäure ist, unter den technischen Gewinnungsweisen die Ueberführung des Naphtalins in Phtalonsäure und die weitere Oxydation derselben zu Phtalsäure zu nennen. Dieses von Tscherniac aufgefundene, im Jahre 1894 patentirte Verfahren soll sich im Grossen glatt durchführen lassen. Auf eine neue, auch theoretisch interessante Methode, Naphtalin direct zu oxydiren, hat in diesem Jahre die Badische Anilin- und Soda-Fabrik ein Patent eingereicht. Nach demselben wird Naphtalin und ebenso eine Reihe Derivate, wie die Naphtole, die Naphtylamine und Sulfosäuren, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und Quecksilber oder Quecksilbersulfat auf 220—300° in Sulfophtalsäure und bei einer Temperatur über 300° in Phtalsäureanhydrid verwandelt.

Rückflusskühlers ein Eintrocknen verhindert wird, so bildet sich Benzoësäure. Diese Umwandlung der Phtalsäure beim Erhitzen mit Aetznatron beginnt bei ungefähr 250°. Wird die Temperatur bis etwas über 300° gesteigert, so wird reichlich Benzoësäure erhalten. Tritt kein Eintrocknen der 30procentigen Natronlauge ein, so ist, wie aus dem Obigen hervorgeht, keine Veränderung der Phtalsäure zu constatiren.

Bei den mitgetheilten Versuchen bin ich aufs Beste durch Hrn. Dr. Honegger unterstützt worden.

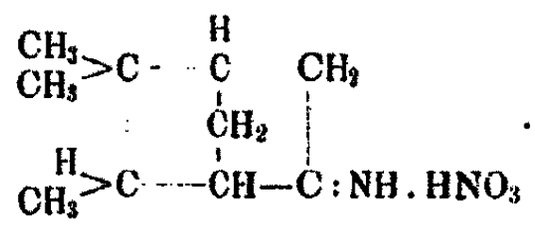
529. Fr. Mahla und Ferd. Tiemann: Ueber einige Umwandlungsproducte des Campheroxims und Fenchonoxims.

[Aus dem Berliner I. Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns[1]) über Camphenylnitramin und salpetersaures Campherimin berichtet. Wir kommen auf diese Untersuchung heute zurück, um die Einzelheiten derselben mitzutheilen, und um gegenüber den Veröffentlichungen von A. Angeli und E. Rimini[2]) über Pernitrosocampher unsere Ansichten über die chemische Natur der Einwirkungsproducte von salpetriger Säure auf Campheroxim nochmals darzulegen.

Salpetersaures Campherimin,



Dies Salz scheidet sich in fester Form aus, wenn man freie salpetrige Säure auf eine ätherische Lösung von Campheroxim wirken lässt. Man hält dabei zweckmässig die in der früheren Mittheilung[3]) bereits beschriebenen Bedingungen inne, d. h. man schichtet in einem Scheidetrichter die ätherische Campheroximlösung über eine concentrirte wässrige Lösung von überschüssigem Natriumnitrit, fügt durch ein Trichterrohr eine zur Zersetzung dieses Salzes nicht ganz genügende Menge Schwefelsäure hinzu, schüttelt um, damit die in Freiheit gesetzte salpetrige Säure vom Aether aufgenommen wird, trennt alsdann die wässrige Salzlösung sofort ab und giesst die ätherische Lösung durch ein trockenes Filter. Diese färbt sich bald blauviolet und darnach tief dunkelroth. Gleichzeitig tritt eine heftige Reaction ein, bei welcher der Aether zuweilen in's Sieden geräth.

[1]) Ferd. Tiemann, diese Berichte 28, 1079.
[2]) Diese Berichte 28, 1077. Gazz. chim. 25, 1, 406; 26, 1, 29 und 34.
[3]) Diese Berichte 28, 1080.

Allmählich entfärbt sich die ätherische Lösung, und es scheiden sich an dem Boden des Gefässes reichliche Mengen von Campherimin-nitrat ab. Dieses Salz ist löslich in Wasser und lässt sich reinigen, indem man es aus einer alkoholischen Lösung mit Aether fällt. Es schmilzt in reinem Zustande bei 158—159°.

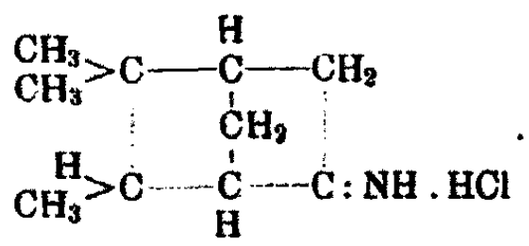
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}N_2O_3$.

Procente C 56.07, H 8.42, N 13.08.
Gef. » » 55.62, » 8.44, » 13.12.

Aus einer wässrigen Lösung des Nitrats lässt sich die freie Base sowohl durch Alkalihydrat, wie auch durch Ammoniak fällen. Das Campherimin ist eine leicht zersetzliche Verbindung und hält sich noch am besten in Gegenwart überschüssigen Ammoniaks, weshalb die Fällung mit Ammoniak der mit Alkalihydrat vorzuziehen ist.

Das Campherimin schmilzt bei 95°; jedoch tritt die theilweise Zersetzung desselben so leicht ein, dass man oft niedere Schmelzpunkte beobachtet. Die freie Base sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur, erleidet aber auch dabei meist Zersetzung. Beim Kochen mit Natriumbisulfitlösung wird das Campherimin in Ammoniak und Campher gespalten. Ebenso verhalten sich die Salze dieser Base. Campherimin wie seine Salze sind nach Untersuchungen von J. v. Mering stark giftige Substanzen.

Campheriminchlorhydrat,

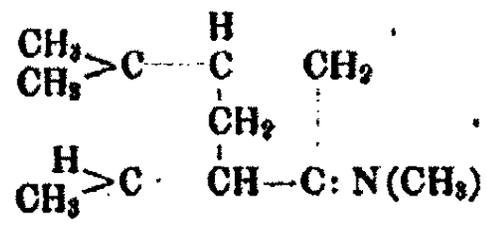


Das Campheriminchlorhydrat gewinnt man am leichtesten im reinen Zustande, wie folgt:

Man überschichtet die wässrige Lösung des Nitrates mit Aether, setzt die Base mittels Natronlauge in Freiheit und nimmt sie alsbald in Aether auf. Die ätherische Lösung wird durch ein Faltenfilter gegossen und gasförmige Salzsäure eingeleitet. Das salzsaure Salz scheidet sich dabei in langen Nadeln aus, welche beim Erhitzen unter Atmosphärendruck sublimiren, ohne zu schmelzen. Das Chlorhydrat kann, ebenso wie das Nitrat, durch Aufnehmen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt werden. Es löst sich unschwer in Wasser; in der wässrigen Lösung ruft Goldchlorid, nicht aber Platinchlorid, eine Fällung hervor. Das ausgeschiedene Golddoppelsalz ist nach der Formel $C_{10}H_{17}N.HCl.AuCl_3$ zusammengesetzt und wie alle bislang untersuchten Golddoppelsalze von Campherbasen durch Löslichkeit in Aether ausgezeichnet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}N, HCl, AuCl_3$.

Procente: Au 40.00, N 2.86.
Gef. » » 39.94, » 2.85.

Methylcampherimin, 

Das Jodhydrat des Methylcampherimins bildet sich, wenn man Campherimin in ätherischer Lösung mit Jodmethyl zusammenbringt, und scheidet sich in kurzer Zeit in fein krystallinischer Form ab. Das Salz kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}NCH_3.HJ$.

Procente: C 45.07, H 6.81, J 43.34.

Gef. » » 44.51, » 6.91, » 42.51.

Das Jodhydrat löst sich in Wasser. Aus dieser Lösung wird das Methylcampherimin durch Alkalihydrat als Oel gefällt.

Umwandlungsproducte des Campherimins.

Das Campherimin ist eine wohlcharakterisirte Base, die, aus der wässrigen Lösung ihres Nitrates durch Ammoniak in Freiheit gesetzt, in Form einer krystallinischen, bei ca. 95° schmelzenden Masse gewonnen wird. Unter der Einwirkung von Alkalilauge, wie auch beim Stehen an der Luft verflüssigt sich die Base in kurzer Zeit infolge theilweiser Zersetzung, wobei der Geruch nach Ammoniak auftritt. Die Zersetzung erfolgt indessen keineswegs schnell. Man kann die Base z. B. im Dampfstrome destilliren, wobei sie allerdings in Form eines Oeles erhalten wird. Destillirt man dieses Oel, so geht unter 17 mm Druck bei 104° die Base über und erstarrt zum Theil in der Vorlage, um sich indessen wieder zu verflüssigen, sobald sich beim Weitertreiben der Destillation Umwandlungsproducte der krystallisirten Base beimischen. Dem öligen Destillat lässt sich die unveränderte Base durch verdünnte Säuren entziehen. Dabei bleibt ein Säurenitril, dessen weitere Untersuchung noch aussteht, ungelöst. Das Auftreten dieses, zweifellos unter Wasserstoffverschiebung entstandenen Nitrils ist unseres Erachtens besonders bemerkenswerth.

Behandelt man das Campherimin längere Zeit mit chemischen Agentien, so geht es unter Ammoniakabspaltung in Campher über. Besonders leicht geschieht dies beim Kochen der Base mit Jodwasserstoffsäure.

Unter anderen Bedingungen, z. B. bei der Einwirkung ausschliesslich der Luft auf die Base, ferner beim längeren Erwärmen von wässrigen Lösungen ihrer Salze, bilden sich eine Reihe von Zwischenproducten, von denen einige sich als sehr beständig erweisen.

Wir haben noch nicht Zeit gefunden, die chemische Natur dieser Zwischenproducte völlig aufzuklären, glauben jedoch aus den bislang erhaltenen Resultaten den Schluss ziehen zu dürfen, dass das Campher

imin die Erscheinung der Tautomerie zeigt, d. h. unter gewissen Bedingungen in Form des damit isomeren Iminderivates des Campholenaldehydes reagirt. Dieses scheint zwar als solches nicht beständig zu sein, sondern alsbald in eine dem Hydrobenzamid analog zusammengesetzte Verbindung überzugehen.

Wenn man z. B. die wässrige Lösung des Chlorhydrates von Campherimin längere Zeit erhitzt, so bilden sich mehrere Zersetzungsproducte, und unter diesen eine um 100° schmelzende Substanz von nur schwach basischen Eigenschaften, welche nach den bis jetzt angestellten Analysen zu dem Hydramid des Campholenaldehydes in gleicher Beziehung steht, wie das Hydrobenzamid, $C_{21}H_{18}N_2$ zu dem Lophin: $C_{21}H_{16}N_2$. Die Analyse dieser Substanz, auf deren Isolirung wir später zurückzukommen gedenken, hat nämlich die folgenden Zahlen ergeben:

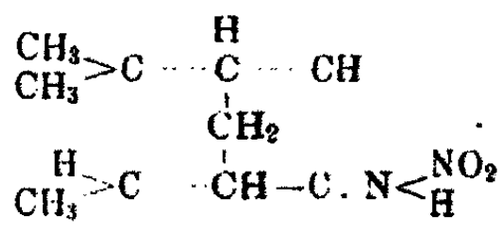
Analyse: Ber. für $C_{30}H_{46}N_2$.
Procente: C 82.95, H 10.55, N 6.50.
Gef. » » 82.81, » 10.86, » 5.67.

Wie erwähnt, hat diese Verbindung nur schwach basischen Charakter. Aus ihrer Auflösung in Salzsäure wird indessen durch Goldchlorid ein nach der Formel $C_{30}H_{46}N_2 . HCl . AuCl_3$ zusammengesetztes Doppelsalz gefällt.

Analyse: Ber. Procente: Au 29.19.
Gef. » » 31.50.

Bei Darstellung dieses Doppelsalzes haben wir bislang nicht verhindern können, dass kleine Mengen von Goldchlorid gleichzeitig reducirt werden, daher der etwas zu hoch gefundene Goldgehalt.

Camphenylnitramin,



Die vom Campheriminnitrat abfiltrirte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers ein Oel, welches schnell zu Camphenylnitramin erstarrt. Dasselbe schmilzt bei 43°, ist unlöslich in Wasser und wird von den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit der grössten Leichtigkeit aufgenommen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}N_2O_2$.
Procente: C 61.22, H 8.16, N 14.29.
Gef. » » 61.14, » 8.14, » 14.25.

Die Verbindung giebt in Schwefelsäure aufgelöst mit Phenol die Liebermann'sche Reaction, wodurch die Anwesenheit eines Salpetersäurerestes in derselben angezeigt wird. Sie wird von wässrigem Alkali nicht ohne Weiteres angegriffen, liefert aber, wenn man sie mit alkoholischem Kali erwärmt, ein Kaliumsalz, welches aus der

alkoholischen Lösung durch Aether in Krystallen gefällt und so in reinem Zustande gewonnen werden kann.

Bei der Einwirkung alkoholischen Kaliumhydrates wird indessen immer ein Theil des Camphenylnitramins unter Abspaltung der Nitrogruppe und Ersetzung derselben durch Wasserstoff in das unter diesen Bedingungen leicht weiter veränderliche Campherimin verwandelt.

Das Kaliumsalz des Camphenylnitramins ist nach der Formel: $C_{10}H_{15}N_2O_2K$ zusammengesetzt. Es explodirt beim Erhitzen, so dass sich sein Kaliumgehalt nicht durch Veraschen ermitteln lässt. Wir haben daher das bei 100° getrocknete Salz durch Schwefelsäure zersetzt, von dem ausgeschiedenen Camphenylnitramin abfiltrirt und das Kalium in Form von schwefelsaurem Kalium bestimmt. Dabei wurde das folgende Resultat erhalten:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}N_2O_2K$.

Procente: K 16.81.

Gef. » » 16.94.

Diese Zahl lässt über die Zusammensetzung des Salzes keinen Zweifel.

Das Kaliumsalz ist in gereinigtem Zustande rein weiss, löst sich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit und dissocirt sich in wässriger Lösung nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen. Fügt man zu dieser Auflösung Chamäleonlösung, so wird die letztere sofort reducirt, woraus wir schliessen, dass die betreffende Substanz eine Aethylenbindung enthält.

Wenn man zu der Lösung des Kaliumsalzes unter gelindem Erwärmen so lange Kaliumpermanganatlösung hinzufügt, bis eine Entfärbung nicht mehr eintritt, so geht das Camphenylnitramin glatt in Camphersäure über. Es ist dies eine der bequemsten Darstellungsweisen der Camphersäure. Die so erhaltene Camphersäure wurde durch die Schmelzpunktsbestimmung, sowie durch Ueberführen in das bei 218° schmelzende Anhydrid als d-Camphersäure charakterisirt.

Nach dieser Darstellung der Camphersäure können Zweifel nicht mehr obwalten, dass im Molekül des Camphenylnitramins die Aethylenbindung sich in der von uns angenommenen und durch die obige Formel bezeichneten Stellung befindet.

Wenn man das Camphenylnitramin einige Zeit am Rückflusskühler mit wässrigem Ammoniak kocht, so wird es quantitativ in das bei 95° schmelzende Campherimin umgewandelt, welches durch Ueberführung in das charakteristische, bei 159° schmelzende Nitrat als solches nachgewiesen wurde. Da bei der beschriebenen Einwirkung von salpetriger Säure auf Campheroxim immer Camphenylnitramin in grösserer und Campherimin-nitrat in geringerer Menge gebildet wird, so ist die soeben beschriebene Umwandlung des Camphenylnitramins

in Campherimin von Interesse, wenn es sich besonders um die Darstellung von Campherimin aus Campheroxim handelt.

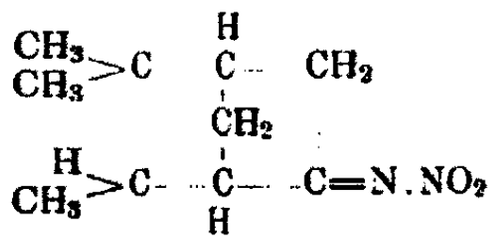
Die durch Ammoniak bewirkte Umwandlung sollte sich nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}N_2O_2 + NH_3 + H_2O = C_{10}H_{17}N + NH_4NO_3$$

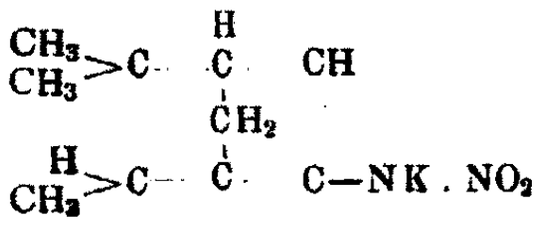
vollziehen, und demnach in der wässrigen Lösung Ammoniumnitrat enthalten sein. Wir haben indessen in dieser Lösung wohl salpetrige Säure, nicht aber Salpetersäure mit Bestimmtheit nachweisen können. Der Grund dürfte darin zu suchen sein, dass Salpetersäure in statu nascendi durch Ammoniak bezw. Campherimin theilweise oder ganz zu salpetriger Säure reducirt wird. Eine stets beobachtete gelinde Gasentwickelung deutet auf einen derartigen Vorgang hin.

Die Abspaltung von Salpetersäure aus Nitraminen scheint im Allgemeinen nicht glatt zu verlaufen. So geben z. B. Thiele und Lachmann[1]) an, Nitramine vom Typus $R_2N.NO_2$ durch Kalilauge in Amin und Salpetersäure zerlegt zu haben, während H. van Erp[2]) aus Dimethylnitramin nur salpetrige Säure und nicht Salpetersäure hat abspalten können.

Es ist noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass das von uns beschriebene Camphenylnitramin im freien Zustande ein Nitrimin von der Formel:



sei und sich erst bei der Umwandlung in das Kaliumsalz in ein Kaliumnitramin von der Formel:



umlagere. Wir haben daher nicht unterlassen, auf refractometrischem Wege zu controlliren, ob auch in dem freien Nitramin eine doppelte Bindung anzunehmen ist.

Durch die ausführlichen einschlägigen Untersuchungen von J. W. Brühl[3]) haben sich für den Stickstoff nicht ebenso, wie für andere Elemente, bestimmte allgemein gültige Brechungsincremente ergeben. Die betreffenden Untersuchungen haben vielmehr gezeigt, dass dem

[1]) Diese Berichte 29, Ref. 78.
[2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 327.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 193, 226, 497, 512.

Stickstoff in verschiedenen Stickstoffverbindungen etwas verschiedene Brechungsincremente zukommen.

Für alkylirte Amine berechnen wir aus den von Brühl ermittelten Molekularrefractionen dieser Verbindungen ein Brechungsincrement des Stickstoffs von 2.30 bis 2.74 ansteigend.

Für die Nitrogruppe ergiebt sich aus den Brühl'schen Untersuchungen ein Brechungsincrement, welches zwischen 6.73 und 7.58 schwankt. Wir selbst haben durch Bestimmung des Brechungsindex von Nitrobenzol das Brechungsincrement der Nitrogruppe zu 7.40 ermittelt und diesen Werth, der genügend genau mit den Brühl'schen Werthen übereinstimmt, in die Rechnung eingesetzt.

Brechungsindex n_D = 1.48583 bei 61° beobachtet.

" = 1.48183 auf 21° reducirt.

Volumgewicht = 1.0512,

woraus sich als Molekularrefraction 53.44 ergiebt.

Setzt man für den aminartigen Stickstoff als Brechungsincrement den Werth 2.50, für die Nitrogruppe den Werth 7.40 ein, so berechnet sich die Molekularrefraction zu 53.14, unter Annahme einer Aethylenbindung in der Substanz. Diese Zahl weist also darauf hin, dass dem Camphenylnitramin nicht nur in der Form von Salzen, sondern auch im freien Zustande die oben angeführte Formel zukommt.

Camphenylnitramin haben gleichzeitig mit uns, wie bereits in der ersten Publication [1]) über diesen Gegenstand constatirt wurde, A. Angeli und E. Rimini [2]) erhalten und als Pernitrosocampher bezeichnet.

Gegen die Auffassung der Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_2$ als ein Nitramin wendet sich A. Angeli in einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung [3]).

Wir haben die Bildung der betreffenden Substanz, wie folgt, gedeutet:

Wir nehmen an, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Campheroxim zunächst ein unbeständiges Nitrit des letzteren gebildet wird, dass dieses sich nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}NOH . HNO_2 = C_{10}H_{16}NH . HNO_3$$

in salpetersaures Campherimin umlagert, und letzteres im Entstehungszustande unter Wasserverlust theilweise in Camphenylnitramin übergeht.

Diese Wasserabspaltung erscheint A. Angeli unwahrscheinlich, weil das Camphenylnitramin sich auch bei Gegenwart von viel Wasser

[1]) Diese Berichte 28, 1079.

[2]) Diese Berichte 28, 1077; Gazz. Chim. 25, 406.

[3]) Gazz. Chim. 26, II, 29.

bildet, wenn salpetrige Säure auf Campheroxim einwirkt, und weil salpetersaures Campherimin durch wasserentziehende Mittel sich bislang nicht in Camphenylnitramin hat überführen lassen.

Es ist vollkommen richtig, dass das Camphenylnitramin unter mannigfach verschiedenen Bedingungen, d. h. sowohl bei Anwesenheit von Wasser, wie bei möglichster Ausschliessung von Wasser, z. B. bei der Einwirkung von Amylnitrit auf Campheroxim, sich bildet. Das Campheriminnitrat ist ferner eine sehr stabile Substanz, welche z. B. nicht einmal durch kurzes Erwärmen mit Salzsäure verändert wird. Bei alledem darf man nicht aus dem Auge lassen, dass Wasserabspaltungen oft unter sehr eigenartigen Verhältnissen eintreten, und dass es in gewissen Fällen nur einer geringen Störung des chemischen Gleichgewichtes bedarf, um sie zu bewirken. So führt z. B. ein äusserst geringer Procentsatz Salzsäure, der in einem Gemenge einer organischer Säure und eines Alkohols vorhanden ist, die theilweise bis überwiegende Esterification des letzteren unter Wasserabspaltung herbei. Ob sich salpetrigsaures Campheroxim einerseits unter Wasserabspaltung zu Camphenylnitramin umsetzt und andererseits ohne Wasserabspaltung zu Campheriminnitrat umlagert, dürfte von ähnlichen Bedingungen abhängig sein, wie die mehr oder weniger vorschreitende Esterification von Gemischen aus organischen Säuren und Alkohol.

Wenn die Umwandlung von *Campheriminnitrat* in Camphenylnitramin noch nicht gelungen ist, so dürfte dies ausschliesslich daran liegen, dass geeignete Bedingungen dazu noch nicht aufgefunden worden sind. Unseres Erachtens erscheint zur Zeit die Auffassung der Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_2$ als Camphenylnitramin als die einfachste, weil diese Substanz beim Kochen mit Ammoniak unter Ersetzung der Nitrogruppe durch Wasserstoff in Campherimin übergeht, weil ferner ihrem Kaliumsalz nach der von uns damit angestellten Analyse die Formel $C_{10}H_{15}N_2O_2K$ zukommt, und weil das letztere durch seine stark reducirende Einwirkung auf Kaliumpermanganat, sowie die so bewirkte Umwandlung in Camphersäure mit Sicherheit als eine ungesättigte, eine Aethylenbindung enthaltende organische Verbindung charakterisirt worden ist.

Freies Camphenylnitramin wirkt, wie A. Angeli constatirt hat, nur langsam auf Chamäleonlösung ein. Diese Erscheinung dürfte auf die Unlöslichkeit des Camphenylnitramins in Wasser zurückzuführen sein.

A. Angeli[1]) hebt ferner hervor, dass bei dem Kochen von Camphenylnitramin mit alkoholischem Kali ein gelbes Kaliumsalz erhalten wird, welches sich mit gelber Farbe löse und bei dem Zer-

[1]) Gazz. Chim. 26. II 32.

setzen durch Mineralsäuren eine Verbindung liefere, die zunächst bei 57° und erst nach längerem Liegen bei 43° schmilzt. Die höher schmelzende Substanz löst sich in wässrigem Alkali, während der bei 43° schmelzende Körper von diesem Agens nicht ohne Weiteres angegriffen wird.

Wir bestreiten die Möglichkeit, dass unter den betreffenden Bedingungen sich ein Stickstoffisomeres des Camphenylnitramins bildet, durchaus nicht, haben aber wiederholt constatirt, dass das nach der früher gegebenen Vorschrift durch mehrfaches Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigte Kaliumsalz des Camphenylnitramins von weisser Farbe ist, sich farblos auch in Wasser löst und bei der Zersetzung mit Mineralsäuren alsbald das bei 43° schmelzende Camphenylnitramin liefert.

Inzwischen ist es R. Scholl und G. Born[1]) gelungen, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Pinakolinoxim ein Nitrimin:

$$\begin{matrix}(CH_3)\\(CH_3)_3C\end{matrix}\!\!>C:N.NO_2$$

darzustellen.

Wir halten es für besonders bemerkenswerth, dass diese Verbindung ein Kaliumsalz nicht liefert und sich gegen Kaliumpermanganat indifferent verhält. Dies rührt voraussichtlich davon her, dass im Molekül derselben ein leicht bewegliches, die Umlagerung des Nitrimins in ein Nitramin ermöglichendes Wasserstoffatom sich nicht vorfindet.

Die Nitramine sind unter geeigneten Bedingungen[2]) durch Reduction in Hydrazine umzuwandeln. Wir haben oft versucht, das Camphenylnitramin in ein Hydrazin überzuführen, dabei aber bislang immer nur Campherimin erhalten, also die Nitrogruppe abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt. Es ist bekannt, dass Nitroso- und Nitro-Gruppen, welche Wasserstoff in Alkylaminen substituiren, aus denselben leicht wieder abzuspalten sind. Wir erinnern an den leichten Uebergang von Nitrosomethylanilin in Methylanilin. Wir halten es für wahrscheinlich, dass schliesslich die Umwandlung auch des Camphenylnitramins in ein Hydrazin gelingen wird, und glauben daher aus den negativen Ergebnissen der von uns angestellten bisherigen Versuche keinen Grund gegen die Auffassung der aus dem Campheroxim dargestellten Verbindung als Camphenylnitramin herleiten zu können, da im Uebrigen das Verhalten des Camphenylnitramins dem der anderen Nitramine durchaus entspricht.

A. Angeli und E. Rimini[3]) haben das Camphenylnitramin noch nach einer anderen Richtung untersucht und constatirt, dass

[1]) Diese Berichte 28, 1361.
[2]) A. Franchimont und H. van Erp, Rec. trav. chim. Pays Bas 14, 317.
[3]) Gazz. Chim. 26, 36.

diese Substanz unter der Einwirkung concentrirter, mit Eis gekühlter Schwefelsäure in eine mit dem Campher isomere Verbindung übergeht, welche unter Atmosphärendruck bei 216°, bei 20—30 mm Druck zwischen 95—100° siedet und einen angenehmen Geruch besitzt. Sie nennen diesen Körper Isocampher.

Wir können die Richtigkeit dieser Angaben durchaus bestätigen.

Im luftverdünnten Raume ging der nach den Angaben der italienischen Forscher dargestellte, aus dem krystallisirten bei 105° schmelzenden Oxim in Freiheit gesetzte Isocampher unter 33 mm Druck bei 115—117°, entsprechend einem Siedepunkt von 215° unter Atmosphärendruck über.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O$.

Procente: C 78.94, H 10.42.
Gef. » » 78.73, » 10.46.
» » 78.81, » 10.52.

Brechungsindex: $n_D = 1.4798$.
Vol. Gew.: = 0.9191 bei 21°.
Molekularrefraction: gef. = 47.00.
ber. für OH und $_3$ = 46.76.

Die Molekularrefraction deutet mithin auf zwei Aethylenbindungen hin, während in dem Körper auf chemischem Wege nur eine Aethylenbindung nachzuweisen ist. In dieser Beziehung verhält sich der Isocampher ebenso wie das von O. Wallach aus Trioxyhexahydrocymol durch Wasserabspaltung mittels Schwefelsäure erhaltene Carvenon[1]).

Der Name Isocampher scheint uns wenig glücklich gewählt, da er an nahe Beziehungen des aus Camphenylnitramin durch concentrirte Schwefelsäure erhältlichen ungesättigten Ketons $C_{10}H_{16}O$ zum Campher erinnert, die kaum bestehen dürften. Denn zur Zeit kann es einem Zweifel nicht mehr unterliegen, dass diejenigen Verbindungen, welche aus dem Campher unter der Einwirkung wasserentziehender Mittel oder starker Säuren entstehen, wie z. B. Pseudocumol, Cymol, Isocymol, die Elemente in wesentlich anderer Anordnung wie der Campher selbst enthalten.

Aus der Constitution derartiger Umlagerungsproducte wird man mithin Rückschlüsse auf die Constitution des Camphers erst ziehen können, nachdem der Mechanismus der in Frage kommenden Umlagerung vollkommen klar gelegt ist. Als Mittel zur chemischen Charakteristik des Camphenylnitramins verdienen indessen derartige Umlagerungsproducte schon jetzt Beachtung. Wir unterlassen es daher nicht, die Resultate noch weiter zu beleuchten, welche die genannten Forscher bei der Untersuchung ihres Isocamphers erhalten haben.

[1]) O. Wallach, Ann. d. Chem. 277, 110 u. 122, sowie 286, 129.

Der Isocampher ist ein ungesättigtes Keton, welches ein bei 105° schmelzendes Oxim, und ein bei 215° schmelzendes Semicarbazon liefert, und sich mit Nitrosochlorid zu einem bei 120—121° schmelzenden, krystallisirten Bisnitrosochlorid vereinigt, wenn man Acetylchlorid tropfenweise auf ein Gemisch aus vier Theilen Isocampher und drei Theilen Amylnitrit unter guter Abkühlung wirken lässt.

Durch Reduction geht der Isocampher in das Dihydroderivat des entsprechenden secundären Alkohols über, welches ein angenehm nach Lavendel und Thymian riechendes Oel ist. Angeli und Rimini haben diesen Alkohol nicht völlig zu isoliren vermocht, ihn aber durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in das entsprechende dihydirte Keton (Dihydroisocampher) übergeführt und daraus ein aus Benzol schön krystallisirendes, bei 162° schmelzendes Semicarbazon von der Formel

$$C_{10}H_{18} : N . NH . CO . NH_2$$

dargestellt.

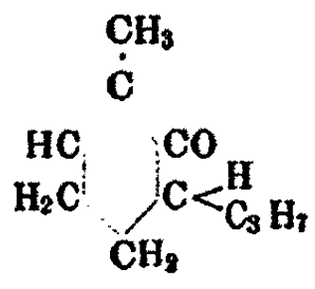
Der aus dieser Verbindung durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure regenerirte Dihydroisocampher siedet bei 203°.

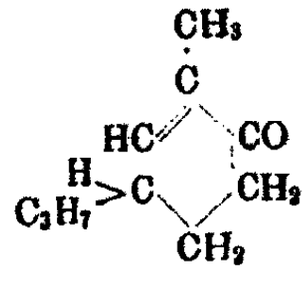
Durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung haben Angeli und Rimini aus dem Isocampher eine bei 96° schmelzende, aus Wasser umkrystallisirbare zweibasische Säure von der Formel $C_8H_{14}O_4$ dargestellt, deren elektrische Dissociationsconstante K 0.00525, beträgt, und welche in dieser Beziehung mit anderen Glutarsäuren übereinstimmt.

Das mit Hülfe von Acetylchlorid aus dieser Säure dargestellte Anhydrid $C_8H_{12}O_3$ bildet lange, weisse, bei 60° schmelzende Nadeln.

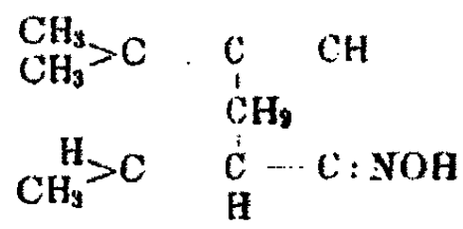
Durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure geht die Säure $C_8H_{14}O_4$ in Bernsteinsäure über.

Aus den soeben angeführten Thatsachen folgern A. Angeli und E. Rimini, dass die bei 96° schmelzende Säure von der Formel $C_8H_{14}O_4$ eine Isopropylglutarsäure bezw. Methoäthyl-2-pentandisäure ist, und dass man den Isocampher dementsprechend als einen nach einer der beiden folgenden Formeln zusammengesetzten Abkömmling des Metacymols aufzufassen hat:





Angeli und Rimini[1]) haben festgestellt, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphenonoxim



die Gruppe :NOH ebenfalls in die Gruppe N_2O_2 umgewandelt wird, und den gleichen Verlauf der Reaction auch bei der Wechselwirkung zwischen Fenchonoxim und salpetriger Säure[2]) beobachtet.

Nach den von uns angestellten einschlägigen Versuchen scheint die Reaction bei Oximen im Allgemeinen in analoger Weise zu verlaufen, die Producte derselben aber nur in vereinzelten Fällen leicht fassbar zu sein.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Fenchonoxim.

Dem Campheroxim am ähnlichsten verhält sich auch nach unseren Beobachtungen das Fenchonoxim; wir haben das letztere in reichlicher Ausbeute aus ausgesiedetem, bei 189° übergehendem Fenchelöl erhalten und den Schmelzpunkt des Fenchonoxims etwas höher wie Wallach (148—149°), nämlich bei 163° beobachtet. Auch in diesem Falle färbt sich die mit salpetriger Säure gesättigte ätherische Lösung des Oxims zuerst violet, dann roth, um später wieder farblos zu werden. Gleichzeitig scheidet sich das bei 152° schmelzende Fenchoniminnitrat aus der Lösung ab, während die Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_2$ in Lösung bleibt und beim Verdunsten des Aethers in schönen, um 52° erweichenden und bei 58° schmelzenden Krystallen erhalten wird.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}N_2O_2$.
Procente: C 61.22, H 8.16, N 14.28.
Gef. » » 61.35, » 8.31, » 14.84.

Wir nennen diese Verbindung Fenchonitrimin, weil wir darin ein mit dem Stickstoff verbundenes Wasserstoffatom noch nicht haben nachweisen können.

Fenchonitrimin unterscheidet sich vom Camphenylnitramin wesentlich dadurch, dass es bei Einwirkung alkoholischer Kalilauge ein Kaliumsalz nicht liefert, sondern durch dieses Agens unter Abspaltung der Nitrogruppe alsbald in Fenchonimin übergeführt wird. Die analoge Umwandlung von Camphenylnitramin in Campherimin findet, wie wir bereits erwähnt haben, unter den gleichen Bedingungen nur sehr theilweise statt. Durch Jodwasserstoffsäure wird aus Fenchonitrimin Fenchon regenerirt.

[1]) Gazz. chim. 25. 1. 507. [2]) Gazz. chim. 26, 2, 228.

Das Fenchoniminnitrat löst sich leicht in Wasser. Wir haben aus der wässerigen Lösung die Base in Freiheit gesetzt, sie in das Chlorhydrat übergeführt und in dieser Form analysirt:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NHCl$.

Procente: N 7.47, Cl 18.88.

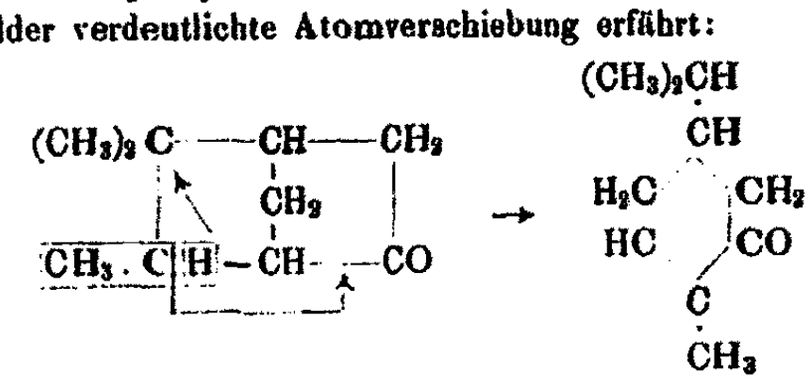
Gef. » » 7.66, » 19.06.

Fenchoniminnitrat und Fenchoniminchlorhydrat sind Campheriminnitrat und Campheriminchlorhydrat zum Verwechseln ähnlich, sind aber nicht damit identisch, denn unter der Einwirkung von saurem schwefligsaurem Natrium und von Mineralsäuren liefern die einen Fenchon und die anderen Campher.

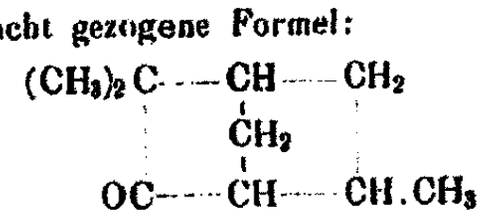
Angeli und Rimini[1]) haben mitgetheilt, dass die aus Campheroxim und Fenchonoxim erhaltenen isomeren Verbindungen $C_{10}H_{16}N_2O_2$ bei der Zersetzung mit concentrirter Schwefelsäure in gleicher Weise unter Stickoxydulentwickelung in ein und dasselbe ungesättigte Keton $C_{10}H_{16}O$, von ihnen als Isocampher bezeichnet, überzuführen sind.

Diese Thatsache, welche übrigens an und für sich der weiteren Feststellung bedarf, da Isomere in der Campherreihe des Oefteren eine weitgehende Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften zeigen, verdient, wenn sie sich bewährt, Interesse; ein bestimmter Rückschluss auf die Constitution des Camphers und Fenchons, sowie auf das Verhältniss beider Verbindungen zu einander lässt sich indessen daraus zur Zeit noch nicht ziehen.

Der Eine von uns nimmt an, dass der Campher bei dem Uebergang in Verbindungen mit sechsgliedrigem Kohlenstoffring vom Typus eines hydrirten *p*-Cymols zunächst eine durch die nachstehenden Formelbilder verdeutlichte Atomverschiebung erfährt:



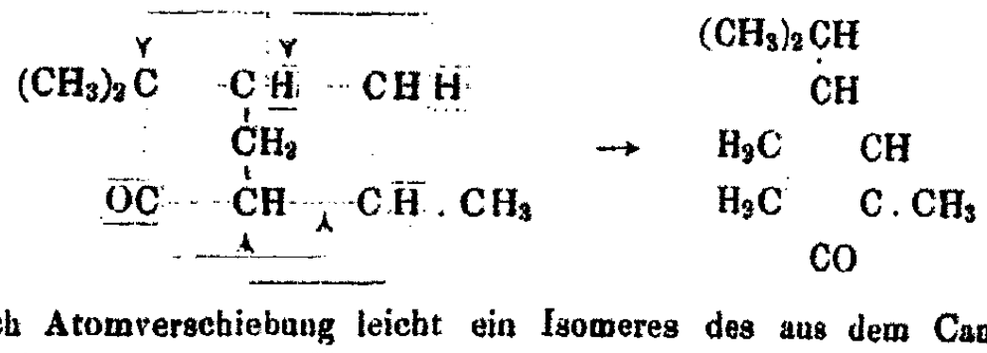
Wenn dem Fenchon die von dem Einen von uns[2]) für diese Verbindung in Betracht gezogene Formel:



zukommt, so kann daraus, wie die folgenden Schemata ersehen lassen,

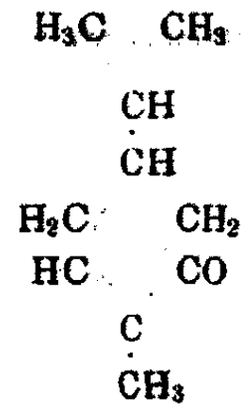
[1]) Gazz. chim. 26. 2, 229.

[2]) F. Tiemann, diese Berichte 28, 1090.



durch Atomverschiebung leicht ein Isomeres des aus dem Campher zunächst entstehenden Umwandlungsproductes sich bilden, von dem vorauszusehen ist, dass er ähnliche Eigenschaften wie das letztere zeigen wird.

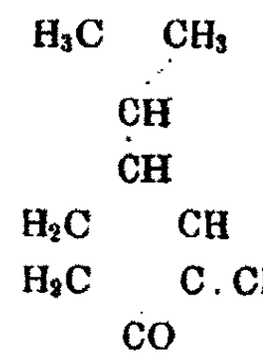
Nach den vorliegenden Erfahrungen sollte die Verbindung:



bei der Oxydation β-Isopropylglutarsäure:

$$HO_2C.CH_2.\underset{H_3C.CH.CH_3}{CH}.CH_2.CO_2H$$

liefern, während die Verbindung:



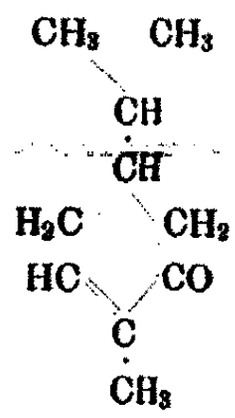
bei dem Abbau zunächst α-Isopropylglutarsäure

$$HO_2C.\underset{H_3C.CH.CH_3}{CH}.CH_2.CH_2.CO_2H$$

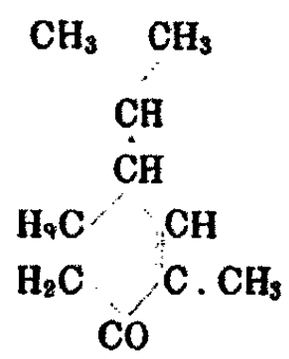
geben sollte. Die von Angeli und Rimini aus Isocampher erhaltene Isopropylglutarsäure schmilzt bei 96°, die von B. Schryver[1]) synthetisch und durch Reduction von Terpenylsäure dargestellte β-Isopropylglutarsäure schmilzt bei 99—100°.

[1]) Journ. Chem. Soc. Transactions 1893, 63, 1343.

Es ist von vornherein keineswegs ausgeschlossen, dass auch die β-Isopropylglutarsäure $\begin{array}{c} HO_2C.CH_2.CH.CH_2.CO_2H \\ H_3C.CH.CH_3 \end{array}$ bei weiterem Abbau Bernsteinsäure liefert, wie dies Angeli und Rimini von ihrer Isopropylglutarsäure dargethan haben. Zur Zeit lässt sich also aus den Beobachtungen von Angeli und Rimini noch nicht ableiten, ob die von ihnen erhaltene Isopropylglutarsäure der α- oder β-Reihe angehört und daher ebenso wenig, ob dem ersten Umlagerungsproduct des Camphenylnitramins die Formel



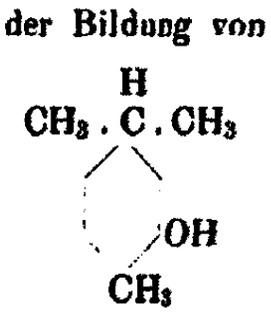
zukommt, oder ob dafür die Formel



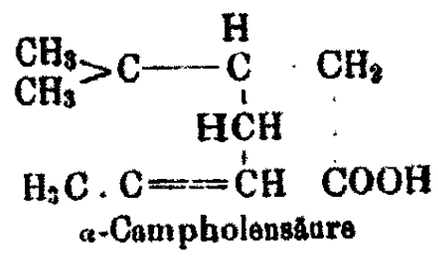
in erster Linie in Betracht zu ziehen ist.

Wenn die letztere Formel sich thatsächlich als zutreffend erweisen sollte, so würden bei der Bildung des Isocamphers aus Camphenylnitramin sehr eigenartige Umlagerungen anzunehmen sein.

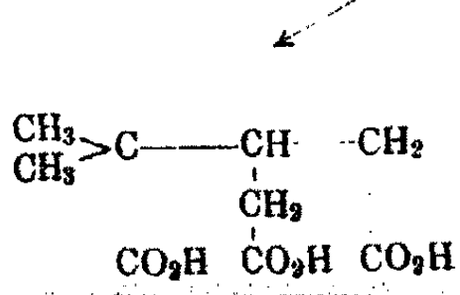
Dass in dem Campher das Ketoncarbonyl zu dem die Gruppe $.C(CH_3)_2$ tragenden Kohlenstoffatom in der 1.3-Stellung steht, geht unter anderem hervor aus der Bildung von Carvacrol:



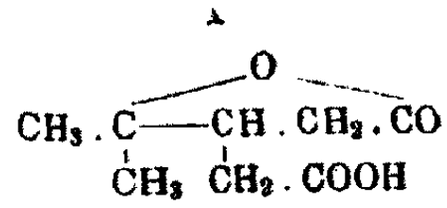
bei der Einwirkung von Jod auf Campher. Ein weiterer Beweis hierfür ist die Bildung von Isocamphoronsäure und Terpenylsäure aus α-Campholensäure:



α-Campholensäure

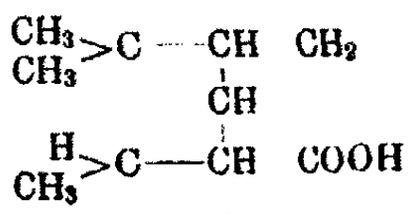


Isocamphoronsäure

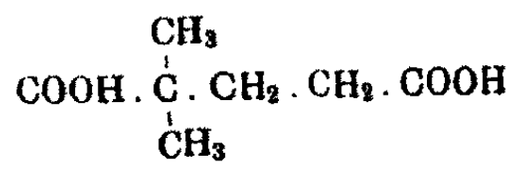


Terpenylsäure

und drittens die Bildung der Dimethylglutarsäure aus der β-Campholensäure:



β-Campholensäure

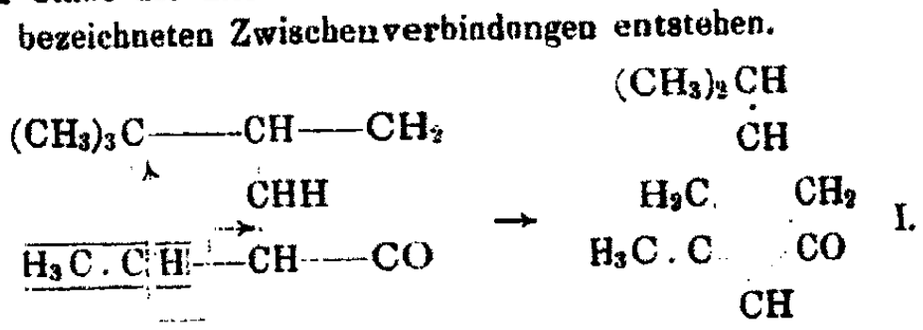


Dimethylglutarsäure

Die Bildung von *m*-Isocymol neben *p*-Cymol bei der Einwirkung von Fünffachschwefelphosphor oder Phosphorsäureanhydrid auf Campher, lässt indessen ersehen, dass bei der Sprengung des einen Ringes im Campher die . C(CH₃)-Gruppe nicht immer in die *p*-Stellung zu dem die Gruppe C . (CH₃)₂ tragenden Kohlenstoffatom tritt.

Die Bildung von *m*-Cymol aus dem Campher kann sich vollziehen, indem im Sinne der hierunter verzeichneten Schemata zunächst die mit I und II bezeichneten Zwischenverbindungen entstehen.

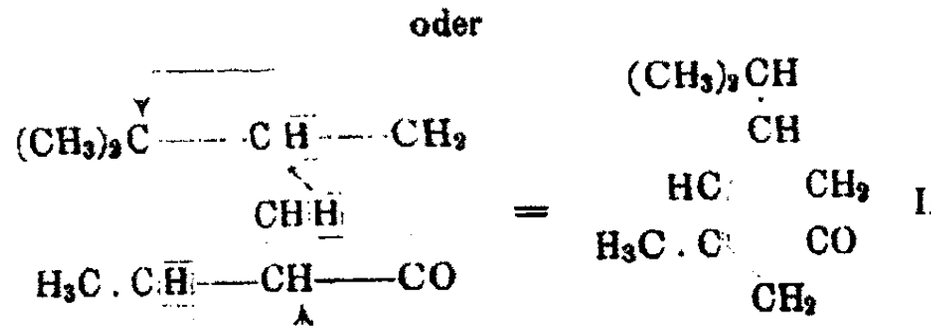
a)



I.

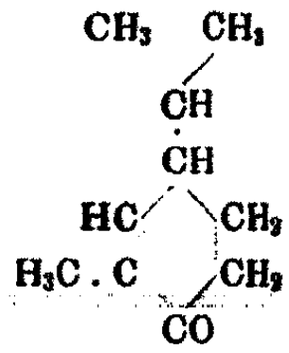
oder

b)



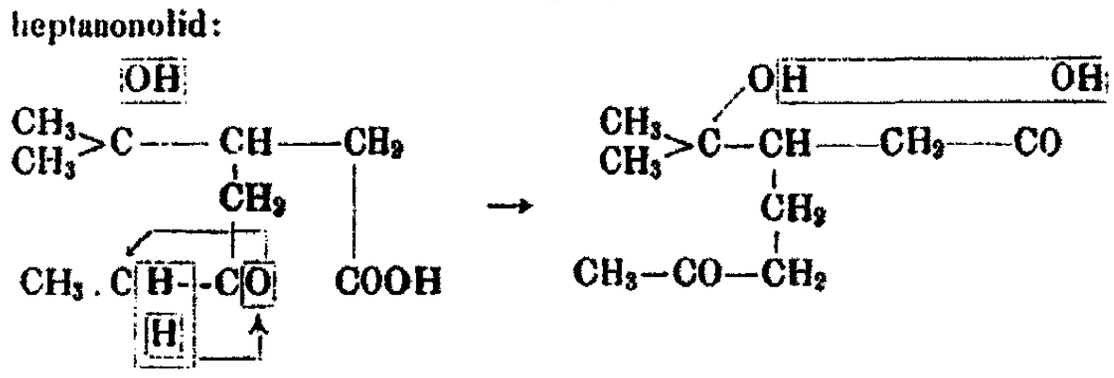
II.

Aus der Zwischenverbindung No. I sollte beim Abbau zunächst β-Isopropylglutarsäure, und aus der Zwischenverbindung No. II Isopropylbernsteinsäure (Pimelinsäure), nicht aber α-Isopropylglutarsäure entstehen. Damit diese sich bilden kann, müssten die Zwischenverbindungen I und II unter Verschiebung eines Sauerstoffatoms und zweier Wasserstoffatome sich zunächst in die Verbindung:

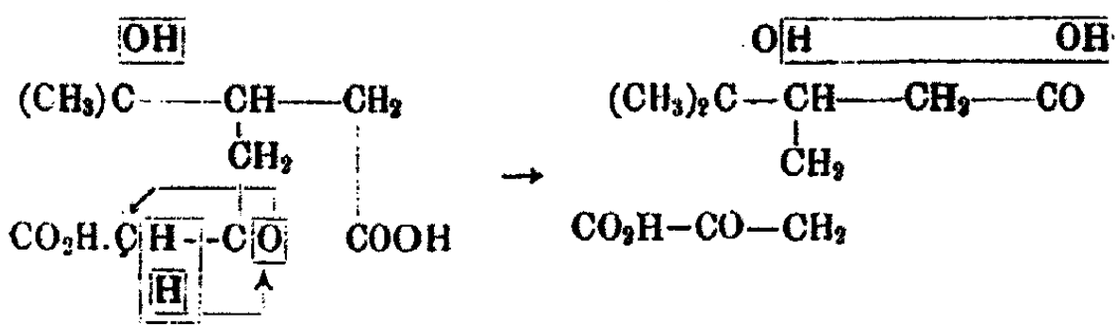


umlagern.

Eine solche Umlagerung erscheint allerdings zur Zeit nicht mehr ausgeschlossen; denn sie würde sich in ähnlichem Sinne vollziehen, wie die Verschiebungen eines Sauerstoffatoms und zweier Wasserstoffatome bei dem Uebergang von Pinonsäure in Methoäthylheptanonolid:



und von Pinoylameisensäure in Homoterpenoylameisensäure



erfolgen.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass diese in den Formelbildern so einfach erscheinenden Atomverschiebungen voraussichtlich durch mehrere auf einander folgende Reactionen, z. B. Umwandlung der Gruppe $-CH_2-CO-$ in die Gruppe $-CH=C(OH)-$, und wiederholtes Anlagern und Abspalten von Wasser zu Stande kommen.

Nach der gefundenen Molekularrefraction des Isocamphers ist schliesslich auch noch die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass in demselben ein aliphatisches Keton mit zwei Aethylenbindungen und offener Kohlenstoffkette vorliegt.

Wir haben es für zweckmässig erachtet, gleichzeitig mit unseren Beobachtungen ausführlich auch diejenigen der italienischen Forscher zu erörtern, weil daraus von Neuem hervorgeht, dass man aus der Constitution der bei allen tiefgreifenden Umwandlungen des Camphers erhaltenen Umwandlungsproducte, so lange der Mechanismus dieser Reactionen noch nicht völlig klar gelegt ist, nur mit grösster Vorsicht Rückschlüsse auf die Atomlagerung im Campher ziehen kann; es liegt auf der Hand, dass in solchen Fällen eine grössere Anzahl von Möglichkeiten in Frage kommt, und dass es nothwendig ist, sich bei dem Abbau solcher Verbindungen auf einfache, völlig durchsichtige, eindeutige Reactionen zu beschränken, wenn das gesuchte Ziel, d. h. Einblick in die Atomlagerung des Camphers und der damit nahe verwandten Körper erreicht werden soll.

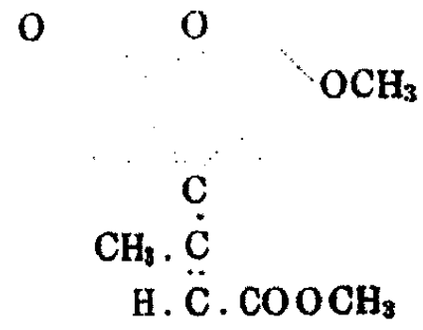
530. J. T. Hewitt und F. G. Pope: Ueber den Abbau des Citraconfluoresceïns.

(Eingegangen am 3. December.)

Die im letzten Hefte[1]) erschienene Mittheilung des Hrn. Prof. R. Meyer veranlasst uns, eine kurze Notiz über eine noch nicht abgeschlossene Arbeit zu veröffentlichen. Der Eine von uns hat sich schon seit Jahren bemüht, Fluoresceïnkörper in hydroxylhaltige Xanthonderivate umzuwandeln. Zu diesem Zwecke wurde Citraconfluoresceïn, das Condensationsproduct aus Citraconsäureanhydrid und Resorcin gewählt, weil dasselbe im Moleküle ausser dem Xanthonreste noch einen aliphatischen Theil mit doppelter Bindung enthält[2]).

Da das Citraconfluoresceïn, für sich in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat behandelt, völlig zerstört wurde und mit verdünnter Salpetersäure nur das Dinitrocitraconfluoresceïn lieferte, so wurde der Versuch gemacht, den Xanthonrest resistenzfähiger zu machen durch Einführen von Acyl oder Alkyl anstatt des Hydroxyls.

Die Oxydation des Dimethylesters war jedoch ohne Erfolg, weil die Methylirung wahrscheinlich an der Carboxylgruppe stattfindet und dem Aether daher folgende Formel zukommt:



[1]) Diese Berichte 29, 2622. [2]) Journ. chem. Soc. 1893, 63, 677.

Ein solcher Körper wird natürlich in alkalischer Lösung partiell verseift und sodann durch Oxydation zerstört.

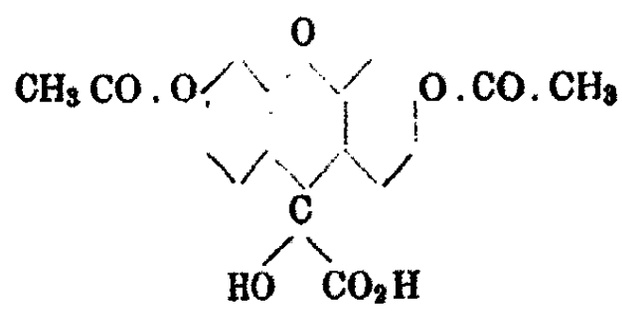
Die Acetyl- und Benzoylderivate, welche ohne Zweifel an den Hydroxylgruppen acylirt sind, gaben wegen ihrer leichten Verseifbarkeit auch keine Resultate bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Um das Verseifen zu vermeiden, haben wir versucht, das Diacetylcitraconfluoresceïn in Eisessiglösung durch Chromsäure zu oxydiren, und sind auf diese Weise zu Substanzen gelangt, welche in naher Beziehung zu den von Möhlau entdeckten Fluoronkörpern stehen.

Um die Oxydation des Diacetylcitraconfluoresceïns zu bewirken, ist es nicht nothwendig, den Körper in trocknem Zustande zu isoliren; man verfährt zweckmässiger in folgender Weise.

7 g Citraconfluoresceïn und 35 ccm Essigsäureanhydrid werden im Kolben unter Rückfluss eine Stunde in gelindem Sieden erhalten, sodann mit 20 ccm Eisessig verdünnt und siedend heiss mit einer Lösung von 15 g Chromsäure in Essigsäure allmählich versetzt. Die Oxydation findet unter starker Kohlensäureentwickelung statt; nachdem alle Chromsäure zugegeben ist, kocht man die Lösung noch 15 Minuten, um die Reaction ganz sicher zu Ende zu führen, und giesst die nun dunkelgrün gefärbte Lösung in ungefähr $^1/_2$ Liter Wasser ein. Es fällt zunächst eine fast weisse Substanz aus, welche abfiltrirt und auf Thon abgepresst eine schwach grünlich gefärbte Masse bildet.

Diese Substanz aschenfrei zu erhalten, scheint uns unmöglich zu sein, sie hält immer sehr beträchtliche Mengen von Chromoxydhydrat hartnäckig zurück. Es ist nicht möglich, das Chromoxyd durch wiederholtes Auflösen in Chloroform und Versetzen mit Ligroïn zu entfernen, wir haben daher auf die Darstellung dieser Substanz in ganz reinem Zustande verzichtet[1]). Dass ihr wahrscheinlich die Constitution



zukommt, folgt aus dem Verhalten gegen Alkalien.

---

[1]) Eine Analyse, welche mit der aus der Acetonlösung durch Ligroïn ausgefällten und über Schwefelsäure getrockneten Substanz ausgeführt wurde, gab Resultate, welche, wenn man den Chromgehalt berücksichtigt, ziemlich gut mit der oben gegebenen Constitution stimmen.

0.1287 g gaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome 0.2591 g Kohlen-

Mit kalter Kali- oder Natronlauge geht sie schnell in Lösung mit nur blassgelber Farbe; die Färbung wird jedoch immer dunkler, und durch Kochen der Lösung erhält man bald eine Flüssigkeit, welche reine dunkelbraune Farbe besitzt, aber keine Fluorescenz zeigt.

Durch Säurezusatz wird aus dieser Lösung eine Säure in braunen Flocken ausgefällt, welche noch Chromoxyd enthält. Um die Säure von dieser Verunreinigung zu befreien, wird sie in verdünntem Ammoniak gelöst, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, in Wasser unter Ammoniakzusatz gelöst, das überschüssige Ammoniak bis zum Verschwinden des Geruchs durch Kochen entfernt, die Lösung filtrirt, und die Säure bei Siedehitze mit überschüssiger Salzsäure niedergeschlagen. Durch oft wiederholte Behandlung auf diese Weise ist die Säure fast aschenfrei zu erhalten.

In feuchtem Zustande löst sich die neue Säure ziemlich leicht in Aceton auf und wird von diesem Lösungsmittel als braunes Krystallpulver zurückgelassen.

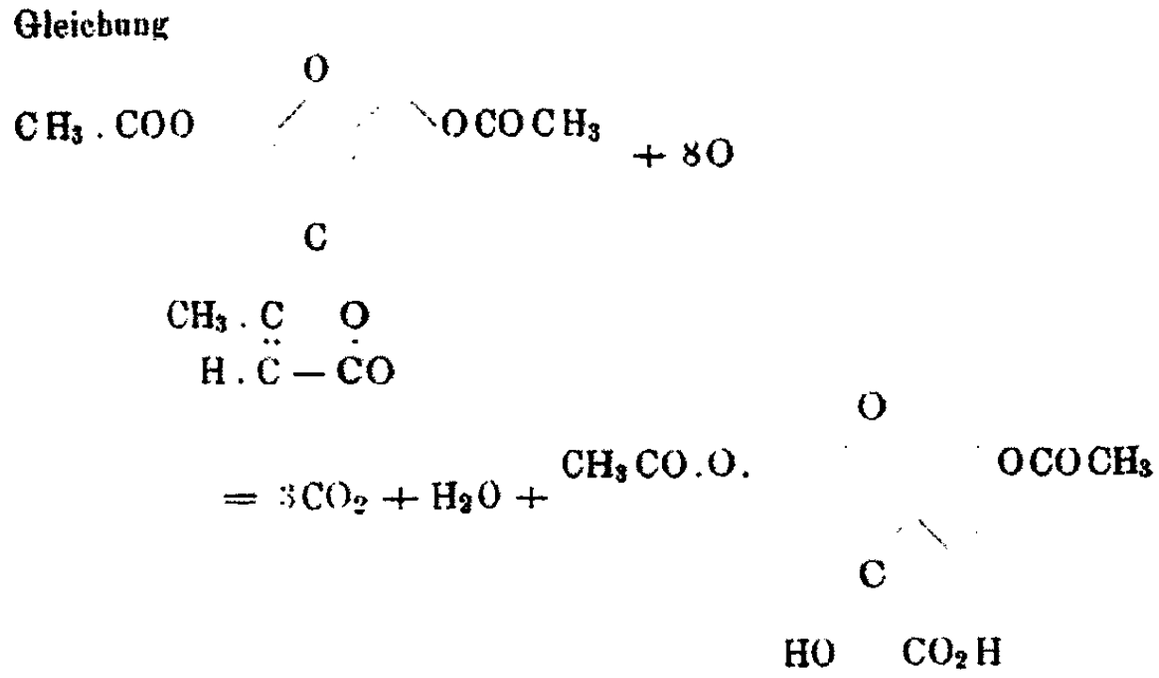
Bei der Analyse der bei 125° getrockneten Substanz erhielt man Zahlen, welche auf die Formel einer Hydroxyfluoroncarbonsäure stimmen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_8O_5$.

Procente: C 65.63, H 3.13.

Gef. » » 66.25, » 3.09.

Die Oxydation des Diacetylcitraconfluoresceïns ist durch die Gleichung



zu veranschaulichen.

---

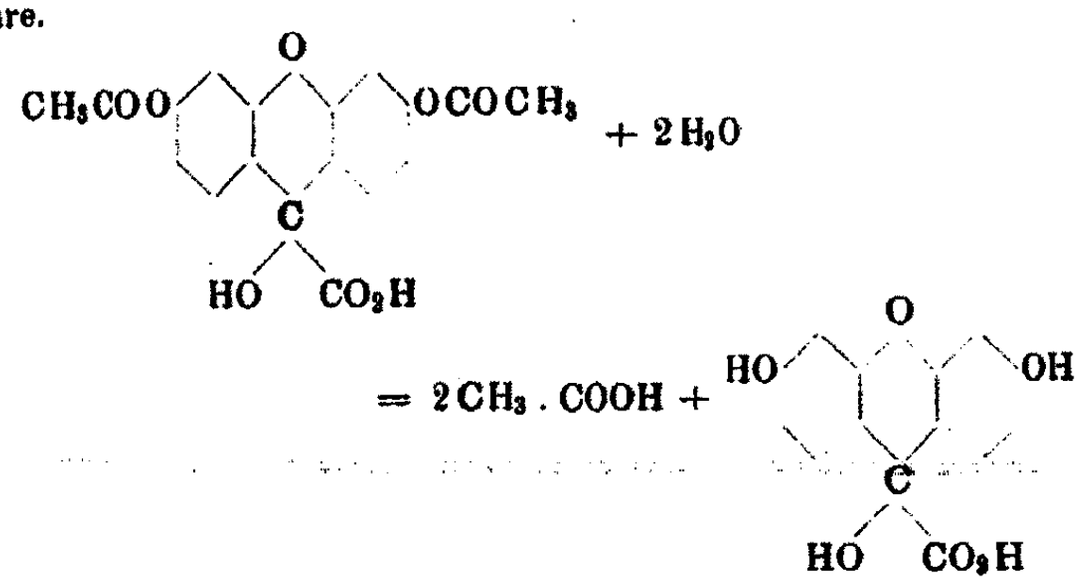
säure und 0.0486 g Wasser. Das rückständige Chromoxyd wog 0.0084 g. 0.0084 g Cr_2O_3 entsprechen 0.0114 g $Cr(OH)_3$ und 0.0030 g Wasser. 0.1173 g gaben daher 0.2591 g Kohlensäure und 0.0456 g Wasser.

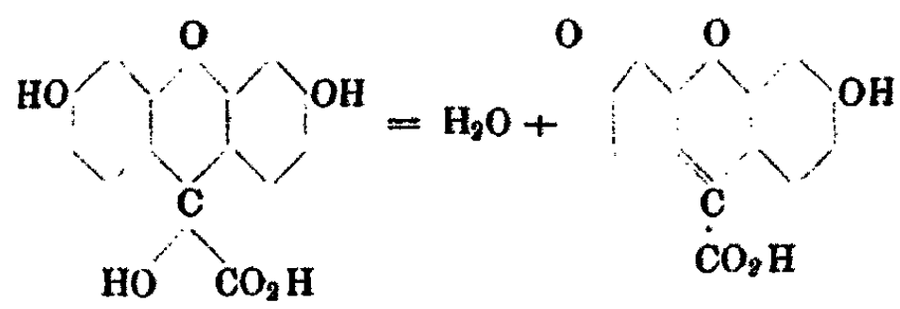
Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}O_8$.

Procente: C 60.31, H 3.91.

Gef. » » 60.26, » 4.37.

Wird das farblose Oxydationsproduct mit Kalilauge verseift, so werden nicht nur die Acetylgruppen entfernt, sondern es entsteht unter Wasserabspaltung die chinoïde gefärbte Hydroxylfluoroncarbonsäure.

1. 

2. 

Die getrocknete Säure ist in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, löst sich aber in alkalischen Laugen mit grosser Leichtigkeit. Die ammoniakalische Lösung gab folgende Niederschläge mit Metallsalzen: mit Silbernitrat einen dunkelrothen Niederschlag, beim Kochen nicht verändert; mit Bleiacetat und Cadmiumsulfat einen ziegelrothen, mit Kupfersulfat und Ferrosulfat einen braunen, einen dunkelbraunen mit Ferrichlorid, während rothe krystallinische Niederschläge mit Baryum-, Calcium- und Magnesium-Salzen erhalten wurden. Quecksilberchlorid fällt nichts aus der ammoniakalischen Lösung.

Das getrocknete Silbersalz gab Zahlen, welche mit der Formel $C_{14}H_7O_5Ag$ stimmen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_7O_5Ag$.

Procente: Ag 29.75.

Gef. » » 29.51.

Da die Säure keine Neigung zeigt, ein Lacton zu bilden, so ist zu vermuthen, dass die Hydroxylgruppe in der Parastellung zum Kohlenstoffatom des Pyronringes steht. Es folgt daraus, dass im Citraconfluorescein beide Hydroxylgruppen in der Parastellung zum betreffenden Kohlenstoffatom stehen.

East London Technical College. 30. November 1896.

531. H. Hirtz und Victor Meyer: Ueber die langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenstoff.

[II. Abhandlung; mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingegangen am 3. December.)

Nach der Veröffentlichung der Abhandlung über die langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd von M. von Recklinghausen und V. Meyer [1]) sind mir von verschiedenen Seiten mündliche und briefliche Mittheilungen zugegangen, welche bezwecken, zur Aufklärung der von uns gemachten, zunächst noch räthselhaften Beobachtung beizutragen, nach welcher die sehr geringe Sauerstoff-Entwicklung aus übermangansaurem Kali und Schwefelsäure durch Schütteln mit reducirenden Gasen, wie Wasserstoff und Kohlenoxyd, eine enorme Steigerung erfährt.

Ich gestatte mir, auf einige der gegebenen Anregungen, welche ein allgemeineres Interesse beanspruchen, hier einzugehen.

I. Ozon.

Von verschiedenen Seiten wurde ich darauf hingewiesen, dass die beobachteten Erscheinungen im Zusammenhange stehen möchten mit der Bildung von Ozon, welches aus übermangansaurem Kali und Schwefelsäure entstehe. Ich erlaube mir hierauf zu antworten, dass Ozon zwar aus Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure entsteht, dass aber mittels verdünnter Schwefelsäure, wie sie bei meinen Versuchen Anwendung fand, keine Spur davon auftritt. Wir haben das Gas, welches sich beim ruhigen Stehen einer 5procentigen Kaliumpermanganatlösung, die mit $2^1/_2$ Vol.-pCt. Schwefelsäure versetzt ist, langsam entwickelt, aufgesammelt und gefunden, dass es vollkommen geruchlos, gänzlich inactiv ist und irgend welchen Unterschied von gewöhnlichem Sauerstoff nicht zeigt. Zumal die Ozon-Reactionen blieben gänzlich aus.

II. Die Frage der Einwirkung von Uebermangansäure auf Braunstein.

Einen sehr werthvollen Hinweis verdanke ich einem befreundeten Fachgenossen, welcher mich auf eine jüngst erschienene Arbeit von Morse, Hopkins und Walker aufmerksam machte [2]), die zunächst eine einfache Erklärung der von uns beobachteten Erscheinungen zu enthalten schien.

Diese Forscher haben gefunden, dass eine Lösung von übermangansaurem Kali unter gewissen Bedingungen durch fein vertheilten Braunstein unter Entwickelung von Sauerstoffgas zersetzt wird. Wäre

---

[1]) Diese Berichte 29, 2549.

[2]) Amer. Chem. Journ. 18, 401—19. Chem. Centralblatt 1896 II, 12.

diese Zersetzung auch bei den Bedingungen unserer Versuche eingetreten — was, wie hernach gezeigt wird, nicht der Fall war —, so hätte darin eine Erklärung der Erscheinung liegen können. Da nämlich Wasserstoff und Kohlenoxyd als reducirende Körper aus der Lösung der Uebermangansäure Braunstein ausscheiden, und dieser, nach den genannten Autoren, mit Kaliumpermanganat Sauerstoff unter gewissen Bedingungen entwickeln kann, so wäre die gesteigerte Sauerstoffentwickelung in unseren Versuchen vielleicht auf die durch die reducirenden Gase bewirkte Braunsteinbildung zurückzuführen gewesen.

In Wirklichkeit treffen indessen diese Verhältnisse für unsere Versuche nicht zu. Bei diesen wurde, wie hervorgehoben, Wasserstoff und Kohlenoxyd durch übermangansaures Kali [ohne Anwesenheit von Säure] absorbirt, ohne dass irgend nennenswerthe Mengen eines anderen Gases auftraten oder übrig blieben. Ob nun die Morse-Hopkins-Walker'sche Erscheinung bei unseren Säurelösungen eintrete, war durch ein einfaches experimentum crucis zu entscheiden: es musste unsere Säurelösung, genau unter den früheren Versuchsbedingungen, mit soviel Braunsteinschlamm versetzt werden, als sich bei uns durch die Wirkung des angewandten Wasserstoffs bildete. Eine solche Lösung musste, falls die Beobachtung der amerikanischen Forscher für unsere Versuche in Betracht käme, auch ohne Schütteln mit Wasserstoff, dieselbe Menge Sauerstoff entwickeln, welche wir mit Wasserstoff erhalten hatten. In Wirklichkeit tritt hiervon indessen nichts ein.

Wir füllten unsere Röhre zunächst wie gewohnt mit 20 ccm saurer Kaliumpermanganatlösung und 40 ccm Wasserstoffgas und schüttelten sie 24 Stunden lang, wobei der Wasserstoff unter Sauerstoffentwickelung oxydirt und reichlich Manganschlamm ausgeschieden wurde. Nun wurde die Röhre geöffnet, die darin enthaltenen Gase durch reine Kohlensäure ersetzt, das Rohr zugeschmolzen und die Flüssigkeit sammt Schlamm und Gas 24 Stunden lang geschüttelt.

Es trat die kleine Menge von $2^1/_2$ ccm Sauerstoff auf, die wir auch ohne Wasserstoff immer erhielten, während, wenn der gebildete Manganschlamm die Ursache der Erscheinung wäre, wiederum 20 ccm Sauerstoff hätten erhalten werden müssen.

Die interessante Arbeit von Morse, Hopkins und Walker bezieht sich offenbar auf Versuchs-Bedingungen, welche von den unserigen gänzlich verschieden sind, wie das deutlich aus dem Studium der Original-Abhandlung [das Referat im Centralblatt ist sehr kurz gehalten] hervorgeht. Die Ergebnisse dieser Arbeit stehen daher mit denjenigen der unseren in keinem Zusammenhange.

III. Ist die freiwillige Zersetzung der sauren Kaliumpermanganat-Lösung eine reversible Reaction?

Die hier aufgeworfene Frage ist schon in der ersten Abhandlung besprochen und durch einige Experimente beleuchtet worden. Wir hatten beobachtet, dass man beim Schütteln einer sauren Kaliumpermanganat-Lösung nicht mehr Sauerstoff erhält, wenn man das Schütteln kürzere oder längere Zeit vornimmt. So erhielten wir unter gleichen Bedingungen in 94 und 197 Stunden dieselbe Menge Sauerstoffgas. Lässt man die Zersetzung aber ohne Schütteln in der Ruhe vor sich gehen, so findet, wie damals gezeigt, eine derartige Begrenzung der Reaction keineswegs, weder in offenen, noch in geschlossenen Gefässen statt. Die Sauerstoff-Entwickelung geht vielmehr unbehindert durch viele Tage, Wochen und Monate weiter und erreicht einen unvergleichlich höheren Betrag, als er beim Schütteln jemals erhalten werden kann.

Da beim Schütteln die Sauerstoff-Entwickelung so bald eine Grenze erreicht, hatten wir uns schon neulich die Frage vorgelegt, ob die gebildeten Reductionsproducte der Uebermangansäure im Stande seien, den abgegebenen Sauerstoff wieder aufzunehmen. Die damals mitgetheilten Versuche waren negative. Um nun genau die Bedingungen unserer Original-Versuche einzuhalten, haben wir folgendes Experiment angestellt: Eine Röhre wurde in der üblichen Weise zu $^1/_3$ mit der sauren Lösung und zu $^2/_3$ mit Wasserstoff gefüllt und 24 Stunden lang geschüttelt. Sie musste nun alle diejenigen Reductionsproducte — bekannte oder unbekannte — enthalten, welche bei unseren Versuchen überhaupt gebildet werden. Nunmehr wurde der Gasinhalt aus der Röhre entfernt und durch Sauerstoff ersetzt, während Flüssigkeit und Schlamm unverändert in derselben gelassen wurden. Das Rohr wurde zugeschmolzen und 24 Stunden lang geschüttelt. Waren die bei unseren Versuchen entstehenden Reductionsproducte befähigt, Sauerstoff zu absorbiren, so hätte nunmehr eine Absorption dieses Gases stattfinden müssen. Eine solche trat indessen nicht ein, vielmehr war die Menge des Sauerstoffgases unverändert geblieben.

Sonach fehlt es bisher an jedem Anhalt, um die »freiwillige« (ohne Anwesenheit von reducirenden Gasen eintretende) Zersetzung der Uebermangansäure als eine reversible Reaction anzusehen. Wieso dieselbe beim Schütteln in geschlossenen Gefässen nach kurzer Zeit ihre Grenze erreicht, während sie bei ruhigem Stehen, gleichviel ob in offenen oder geschlossenen Gefässen, immer weiter fortschreitet, lässt sich zur Zeit noch nicht angeben.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt und auch auf andere oxydirende Flüssigkeiten ausgedehnt. Weitere Mittheilungen werden später erfolgen, sobald die schon neulich er-

wähnten Untersuchungen von Hrn. Stud. Saam beendet sein werden. Dieselben beschäftigen sich hauptsächlich mit dem zeitlichen Verlauf der Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten und haben bisher ergeben, dass derselbe ein regelmässiger ist, dass also — bei unendlich grossem Ueberschusse des Oxydationsmittels — die Absorption der Zeit proportional verläuft, ohne dass, bei Schüttelversuchen, Störungen durch eine Mitwirkung der Gefässwände zu constatiren waren.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

532. Victor Meyer und W. Mols: Ueber das »Mesitylen aus Aceton«.

[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingegangen am 3. December.)

Vor Kurzem wurde von V. Meyer und Pavia[1]) nachgewiesen, dass tri-alkylirte Benzole, welche die Substituenten in symmetrischer Stellung enthalten, beim Acetyliren mit 6 Gewichtstheilen Chloraluminium 2 Acetylreste aufnehmen, während im allgemeinen Benzol und seine alkylirten Homologen — über das besondere Verhalten des *m*-Xylols vergl. man l. c. — beim Behandeln nach der Friedel-Crafts'schen Reaction unter keinen Umständen mehr als einen solchen Rest aufzunehmen vermögen.

Diese Beobachtung hat sich als ein werthvolles Mittel erwiesen, um die Constitution von Kohlenwasserstoffen unter Anwendung sehr kleiner Substanzmengen aufzuklären.

Wie schon neulich mitgetheilt[2]), habe ich das Mittel benutzt, um die gegenwärtig schwebende Frage nach der chemischen Natur des »Mesitylens aus Aceton« zu entscheiden.

Ist dies »Mesitylen«, wie Hantzsch[3]) annimmt, ein Gemisch von symmetrischem und einem anderen Trimethylbenzol, so muss es beim Acetyliren mit 6 Gewichtstheilen Chloraluminium ausser einem Biacetylderivat auch ein Monoketon geben; enthält es aber nur den symmetrischen Kohlenwasserstoff, so kann es so nur ein Biketon erzeugen.

Wie schon früher mitgetheilt, konnte ich aus käuflichem Mesitylen kein Monoketon isoliren, und ich habe deswegen die höher siedenden Antheile untersucht, welche beim Fractioniren des Mesi-

---

[1]) Diese Berichte 29, 2564. [2]) Diese Berichte 29, 2568.
[3]) Diese Berichte 29, 958.

tylens in der Fabrik von Dr. König in Leipzig erhalten werden. Da das Hemellithol, dessen Anwesenheit im Mesitylen Hantzsch annahm, 10° höher siedet als Mesitylen, so musste die Untersuchung dieser Antheile einen sicheren Aufschluss geben. Durch die Güte der HHrn. Dr. Heinrich König & Co., welchen ich hierfür meinen verbindlichsten Dank sage, erhielt ich 85 g dieser Antheile, bezeichnet als »siedend bei 167 — 175°«. Dies Product haben wir nun zunächst einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen, bei welcher sich herausstellte, dass sie zum grössten Theile noch aus Mesitylen bestehen. Wir gewannen aus 65 g dieser Antheile: 25 g reines Mesitylen, weiter 13 g fast reines Mesitylen, daneben einige kleine Mittelfractionen [1]), und endlich nur 6.6 g einer Fraction vom Siedepunkt 171—177° C., in welcher, wenn überhaupt vorhanden, das Hemellithol (Sdp. 174°) vorhanden sein musste. Allein auch diese Antheile enthalten als aromatischen Kohlenwasserstoff nur Mesitylen.

Als wir die erhaltene Menge von 6.6 g mit Chloracetyl und 6 Gewichtstheilen Aluminiumchlorid in der bekannten Weise behandelten, gewannen wir daraus 6.5 g reines Diacetomesitylen, welches den Schmelzpunkt und alle so sehr charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers zeigte, während eine Fraction vom Siedepunkt des Monoacetotrimethylbenzols nicht auftrat.

Nach alledem halten wir es für festgestellt, dass auch die höher siedenden Antheile, welche bei der Fractionirung des »Mesitylens aus Aceton« in der Fabrik von Dr. König abfallen, kein Hemellithol enthalten, und es ist alsdann kein Grund vorhanden, in diesem Producte ein Isomeres anzunehmen.

Welches die minimalen Mengen höher siedender Beimengungen sind, die hier, wie bei jedem flüssigen organischen Körper, den man durch Fractioniren reinigt, als Nebenprodukte auftreten, haben wir nicht ermittelt. Nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Professor Hantzsch ist Hr. Lucas in Würzburg mit der Untersuchung derselben beschäftigt.

---

[1]) Das Ergebniss der Fractionirung, genauer beschrieben, war das folgende: Von den uns übersandten 85 g wurden fractionirt 65 g. Hiervon destillirten nach mehrfachem Fractioniren:

bis 165°	4.5 g	
165 — 167°	25 »	(Sdp. des Mesitylens 165°)
167 — 169°	13 »	
169 — 171°	1 »	
171 — 177°	6.6 »	(Sdp. des Hemellithols 175°)
177 — 179°	1 »	
über 179°	9 »	
	60.1 g.	

Wenn, wie Lucas und C. Sohn übereinstimmend fanden, bei der Einführung der Carboxyl-Gruppe in Mesitylen etwas Hemellitholcarbonsäure entsteht, so ist diese hiernach durch Verschiebung der Methylgruppen bei der Carboxylirung entstanden, ganz ähnlich, wie nach den Versuchen von V. Meyer und L. Wöhler[1]) reines, festes symmetrisches Durol bei der Einführung von COOH zum Theil in isomere Durole umgelagert wird. Das »Mesitylen aus Aceton« aber ist nach wie vor als ein einheitliches symmetrisches Trimethylbenzol anzusehen.

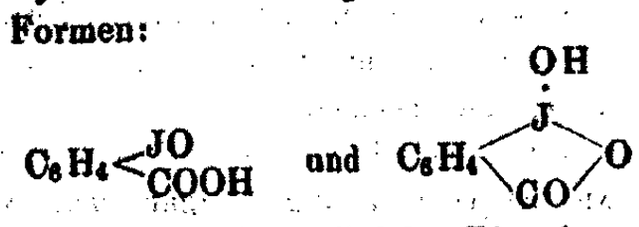
Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

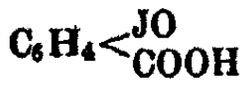
533. Jacob Lütjens: Ueber das chemische Verhalten und die Oxydation der Tetrajodterephtalsäure, und über Trijoddiamidobenzoësäure.

(Eingegangen am 8. December.)

Nach den Untersuchungen von Victor Meyer und seinen Schülern giebt die *o*-Jodbenzoësäure leicht eine beständige Jodosoverbindung, während die *m*- und *p*-Verbindungen unter gleichen Umständen keine Oxydationsproducte geben[2]). Diese auffallende Erscheinung ist schon von Victor Meyer darauf zurückgeführt worden, dass die *o*-Jodososäuren in den Formen:

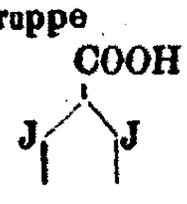


reagiren. Der so entstehende 5gliedrige Ring kann aber in der *m*- und *p*-Reihe nicht zu Stande kommen, weshalb die diesen Reihen angehörigen Säuren nur in der Form



auftreten.

Diese Erwägung lässt nun die Frage auftreten, wie sich eine Di-*o*-jodsäure, welche die Gruppe

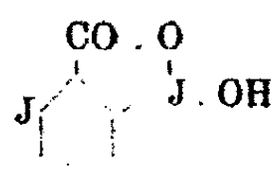


---

[1]) Diese Berichte 29, 2569.

[2]) Die von Willgerodt später erhaltenen, äusserst unbeständigen *m*- und *p*-Jodosobenzoësäuren entstehen nicht durch Oxydation, überhaupt nur unter Innehaltung ganz bestimmter Vorsichtsmaassregeln, und zeigen in jeder Hinsicht ein ganz anderes Verhalten als die beständigen und charakteristischen *o*-Jodososäuren.

enthält, bei der Oxydation verhalten werde. A priori könnte man zu der Annahme geneigt sein, dass sie zwei Sauerstoffatome aufnehmen werde. Allein die Ringformel lässt nur die Aufnahme je eines Sauerstoffatoms zu, und es war daher wahrscheinlich, dass sich eine Jodososäure der Formel:



bilden, das eine Jodatom also intact bleiben werde.

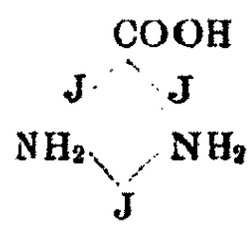
Um diese Frage zu entscheiden, wurde zunächst versucht, die bisher noch nicht sicher bekannte *o-o*-Dijodbenzoësäure:

darzustellen. Diese Aufgabe übernahm Hr. Dr. Boos, welcher in der That zu dieser Säure gelangte, der aber durch einen Wechsel seiner Lebensstellung an der Untersuchung der Säure verhindert wurde [1]). Schon vor den Versuchen des Hrn. Boos hatte ich auf Veranlassung von Hrn. Professor Victor Meyer versucht, leichter gewinnbare Säuren darzustellen, welche die Gruppe

enthalten. Zuerst richteten wir unser Augenmerk auf die

Symmetrische Diamidobenzoësäure.

Nach dem allgemeinen Orientirungsgesetz war zu erwarten, dass dieselbe bei der Substitution mit Jod eine Säure der Formel:



liefern werde. Gelang es, in dieser Säure die beiden Amidogruppen zu eliminiren, so musste eine symmetrische Trijodbenzoësäure erhalten werden, welche zwar ein weiteres, für die vorliegende Untersuchung unnöthiges, aber für dieselbe auch nicht schädliches Jodatom enthielt, und welche also zur Untersuchung durchaus geeignet erschien. Ich habe daher zunächst die

[1]) Die Säure soll im hiesigen Laboratorium in Bezug auf Oxydation und Esterbildung untersucht werden. V. M.

Trijoddiamidobenzoësäure

dargestellt. Zu diesem Zwecke löst man 9 Theile Jod und 3 Theile Jodsäure in so viel verdünnter Natronlauge, dass die Lösung gerade farblos ist. Diese lässt man langsam zu einer schwefelsauren Lösung von 10 Theilen *m*-Diamidobenzoësäure unter starkem Umrühren zufliessen. Der braune Niederschlag wird mit schwefliger Säure ausgewaschen, in möglichst wenig schwachem Ammoniakwasser gelöst, filtrirt und mit schwefliger Säure gefällt. Die rohe Säure wird aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt und fällt in grauen filzartigen Nadeln. Mehr als die angegebene Menge Jod zu gebrauchen, ist nicht rathsam, da sich dabei ein schwarzer schmieriger Körper bildet, der auch durch freiwillige Zersetzung der Säure beim längeren Aufbewahren entsteht.

Die Analyse der reinen Säure ergab:

Ber. Procente:	C 15.9,	H 0.95,	N 5.3,	J 71.8.
Gef. »	» 15.41,	» 1.43,	» 5.36,	» 71.1.

Das Silbersalz ergab bei der Analyse:

Ber. Procente:	Ag 16.99.
Gef. »	» 17.2, 17.3.

Die weiteren Untersuchungen dieser Säure habe ich aufgegeben, da es mir auf keine Weise gelang, die Amidogruppen aus derselben zu eliminiren.

Da die Säure

(welche, wie oben erwähnt, inzwischen Hr. Dr. Boos im hiesigen Laboratorium dargestellt hat) zur Zeit meiner Versuche noch nicht sicher bekannt war, so wandte ich mich nun zur Untersuchung der

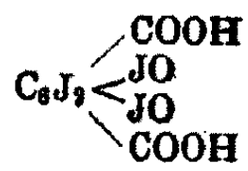
Tetrajodterephtalsäure,

welche vor Kurzem von E. Rupp[1]) in seiner schönen Arbeit:

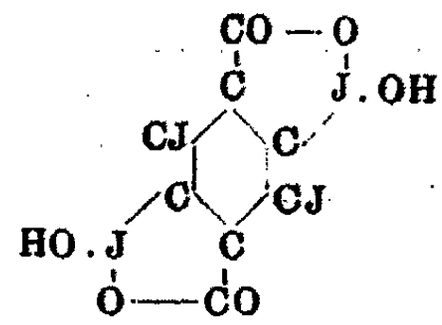
»Ueber die perhalogenirten Phtalsäuren und das Hexajodbenzol«

im hiesigen Laboratorium dargestellt worden ist. — Rupp hat schon gezeigt, dass diese Säure sich durch Alkohol und Salzsäure nicht esterificiren lässt, und dadurch eine neue Bestätigung für das Estergesetz erbracht. Für die mich beschäftigende Frage erschien die Säure in hohem Maasse geeignet. War bei der Bildung der *o*-Jodososäuren die Ringformel maassgebend, so musste diese Säure bei der Oxydation nur 2 Atome Sauerstoff aufnehmen und eine Säure:

[1]) Diese Berichte 29, 1625.



bezw.



liefern. Im andern Falle war die Bildung einer Säure $C_6(JO)_4(COOH)_2$ zu erwarten. Der Versuch hat meine Erwartungen bestätigt. Es ergab sich, dass die Säure bei der Oxydation nur zwei Atome Sauerstoff aufnahm.

Die Darstellung der Tetrajodterephtalsäure geschah nach den Angaben von Rupp.

Bevor ich zur Oxydation derselben überging, unternahm ich eine eingehende Untersuchung dieser nach so vielen Richtungen hin interessanten Säure.

Ester und Salze der Tetrajodterephtalsäure.

Der Entdecker hat von Derivaten der Säure nur das Silbersalz beschrieben. Ich habe folgende Ester und Salze dargestellt:

Calciumsalz, $C_6J_4(CO_2)_2Ca + 2H_2O$, aus der Säure durch Kochen mit Calciumcarbonat bereitet; wurde aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 4.65.
Gef. » » 4.87.

Die wasserfreie Substanz ergab:

Analyse: Ber. Procente: Ca 5.67.
Gef. » » 5.70.

In analoger Weise bereitete ich das ebenfalls lösliche Strontiumsalz, $C_6J_4(CO_2)_2Sr + 8H_2O$.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 16.05.
Gef. » » 16.08.

Die wasserfreie Substanz ergab:

Analyse: Ber. Procente: Sr 11.59.
Gef. » » 11.05.

Baryumsalz, $C_6J_4(CO_2)_2Ba + 4H_2O$. Wurde in gleicher Weise bereitet; es ist in Wasser löslich.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 8.23.
Gef. » » 8.69.

Die wasserfreie Substanz ergab:

Analyse: Ber. Procente: Ba 17.06.
Gef. » » 16.58.

Magnesiumsalz, $C_6J_4(CO_2)_2Mg + 6H_2O$. Ebenfalls in gleicher Weise bearbeitet; in Wasser löslich.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 13.54.
Gef. » » 13.42.

Wasserfreie Substanz:

Analyse: Ber. Procente: Mg 3.47.
Gef. » » 3.43.

Cadmiumsalz, $C_6J_4(CO_2)_2Cd + 4H_2O$. Gleichfalls in Wasser löslich.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 8.47.
Gef. » » 8.46.

Wasserfreie Substanz:

Analyse: Ber. Procente: Cd 14.37.
Gef. » » 14.16.

Das Kupfersalz, $C_6J_4(CO_2)_2Cu + 3H_2O$, ist in Wasser schwer löslich. Man erhält es krystallisirt durch Lösen der Säure in verdünntem Ammon und Versetzen mit Kupfersulfat. Nach kurzem Stehen bilden sich blaugrüne Kryställchen. Eine Krystallwasserbestimmung war wegen Zersetzung nicht ausführbar, der Metallgehalt führte aber zu der obigen Formel.

Analyse: Ber. Procente: Cu 8.07.
Gef. » » 8.01.

Der Methylester, $C_6J_4(CO_2CH_3)_2$, wird aus dem Silbersalze mit Jodmethyl durch Kochen unter Rückfluss bereitet. Da er in Aether sehr schwer löslich ist, so muss die Masse mit Xylol ausgekocht werden, aus welchem sich der Ester umkrystallisiren lässt. Er bildet weisse Krystalle, welche bei 310—312° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: J 72.72.
Gef. » » 73.0.

Der Aethylester ebenso dargestellt und umkrystallisirt. Schmelzpunkt 262.5°.

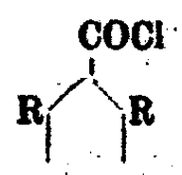
Analyse: Ber. Procente: Jod 69.9.
Gef. » » 69.98.

Propylester, Schmelzpunkt 239°.

Analyse: Ber. Procente: J 67.3.
Gef. » » 67.55.

Das Chlorid der Säure bildet wegen seiner enormen Beständigkeit ein besonderes Interesse.

Schon früher haben Victor Meyer und dann namentlich J. J. Sudborough gezeigt, dass die aromatischen Chloride der Formel



sehr beständig sind und durch Wasser und Alkalien nur schwierig angegriffen werden. Es liess sich daher erwarten, dass das Chlorid der vorliegenden Säure, bei welchem die Gruppen COCl zwischen die

beiden »grossen« [1]) Jodatome eingezwängt sind, besonders schwer angreifbar sein werde.

Ich bereitete das Chlorid durch Erwärmen von 12 Th. Säure, 14 Th. Phosphorpentachlorid und 10 Th. Phosphoroxychlorid, während 3 Stunden im Oelbade auf 135°. Das Phosphoroxychlorid wurde im Vacuum vertrieben und die zurückbleibende Masse nach dem Auswaschen mit Wasser aus Chloroform umkrystallisirt. Sie schmilzt bei 279°.

Die Analyse nach Carius ergab:

Analyse: Ber. Procente: Cl. 10.07, J 71.78.
Gef. » » 10.38, » 71.72.

Das Chlorid ist so beständig, dass es beim andauernden Erhitzen mit Wasser und selbst mit Natronlauge nur sehr schwer angegriffen wird. Selbst nach mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 150° war noch ein grosser Theil des Chlorids unverändert. Die Untersuchung dieser und ähnlicher Chloride ist im hiesigen Universitätslaboratorium im Gange.

Oxydation der Säure.

Wird die Säure, fein gepulvert, mit einem grossen Ueberschusse von rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) eine Stunde im lebhaft kochenden Wasserbade erwärmt, so verwandelt sie sich in ein gelbes Pulver, welches nach dem Filtriren und Auswaschen lebhaft auf warme, angesäuerte Jodkaliumlösung reagirt.

Die rohe Substanz ist sehr unrein und wird durch Umwandlung in das Natriumsalz gereinigt.

Letzteres ist in Wasser löslich, sehr schwer aber in Natronlauge. Um daher die Säure in Lösung zu bringen wird sie mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben und tropfenweise mit verdünnter Natronlauge versetzt, bis sie eben gelöst ist. Die gelbe Lösung wird filtrirt und aus derselben die reine Säure durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt.

Die so erhaltene

Dijodosodijodterephtalsäure

bildet ein citronengelbes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

Die Bestimmung des activen Sauerstoffs wurde mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure in einem mit Kohlensäure gefüllten Bombenrohre bei 100° vorgenommen. Das ausgeschiedene Jod wurde durch Titriren bestimmt. So wurden gefunden:

Berechnet: Activer Sauerstoff 4.57 pCt.
Gefunden: » » 4.73, 4.75, 4.79, 4.83 pCt.
im Mittel 4.77 pCt.

[1]) Man vergleiche die Betrachtungen von V. Meyer, diese Berichte 29, 839 und 1399.

Die Jodbestimmung nach Carius ergab:

Analyse: Ber. Procente: J 72.3.
Gef. » » 71.93, 72.3.

Die neue Säure ist, ganz wie die übrigen *o*-Jodososäuren eine äusserst schwache Säure, so dass sie durch Kohlensäure aus ihren Salzen ausgefällt wird. — Eine Oxydation derselben zu einer Dijodoverbindung ist mir bisher nicht gelungen. Im hiesigen Universitätslaboratorium wird soeben versucht, auch die Tetrajodderivate der Phtalsäure und der Isophtalsäure, welche durch die Versuche des Hrn. Rupp leicht zugänglich geworden sind, in ihre Oxydationsproducte umzuwandeln.

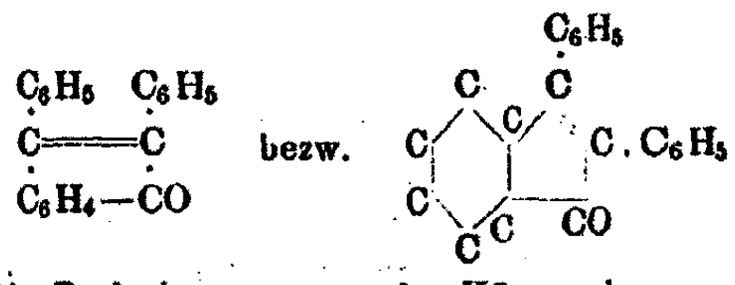
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

534. Adolf Dahl: Ueber das Diphenylindon.

(Eingegangen am 3. December.)

Durch Einwirkung von Benzophenonchlorid auf Phenylessigsäuremethylester erhielten Heyl und V. Meyer[1]), neben der von ihnen gesuchten Triphenylacrylsäure, einen prachtvoll krystallisirenden rothen Körper, welcher ein Molekül Wasser weniger enthält als die genannte Säure und welchem offenbar die Formel



zukommt. Die Entdecker nannten den Körper deswegen »Diphenylindon«. Da diese prächtige Substanz bisher fast gar nicht näher studirt war, beauftragte mich Hr. Geheimrath V. Meyer mit einer näheren Untersuchung derselben.

Die Darstellung geschah ganz nach den Angaben von V. Meyer und Heyl, nur arbeitete ich in grösserem Maassstabe, was u. A. den Vortheil mit sich bringt, dass das Indon nicht erst nach Wochen, sondern schon nach wenigen Tagen aus dem Reactionsgemisch auskrystallisirt.

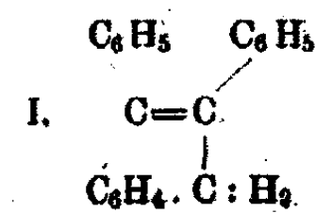
Reduction des Diphenylindons. Triphenylpropan.

Die Reduction des Diphenylindons wurde mit Jodwasserstoff nach dem von Graebe[2]) angegebenen Verfahren in folgender Weise zur Ausführung gebracht. 2 g Diphenylindon wurden mit 2—2.5 g

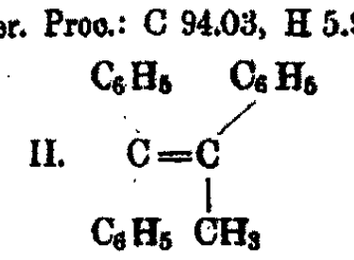
[1]) Diese Berichte 28, 2776. [2]) Diese Berichte 7, 1624.

Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von 0.4 g rothem Phosphor 6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich am Boden des Rohres eine durchsichtige, gallertartige Masse angesammelt, während das rothe Diphenylindon verschwunden war. Der Röhreninhalt wurde mit schwefliger Säure und Wasser gereinigt, ausgeäthert, und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb ein gallertartiger Körper zurück, der allmählich fest wurde, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich war, aber nicht krystallisirte. Der Körper ging jedoch bei der Destillation unzersetzt bei 365° über und erstarrte sodann zu einer weissen festen Masse.

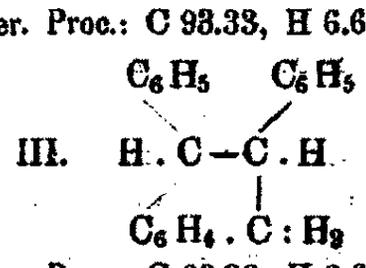
Die Reduction des Diphenylindons konnte zu folgenden Körpern führen:



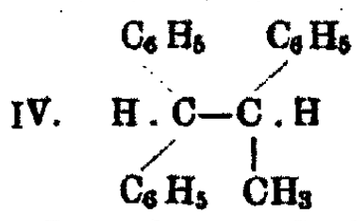
Ber. Proc.: C 94.03, H 5.97.



Ber. Proc.: C 93.33, H 6.67.



Ber. Proc.: C 93.33, H 6.67.



Ber. Proc.: C 92.64, H 7.35.

Die Analyse des Körpers ergab die folgenden Zahlen:

Procente: C 92.70, 92.62, H 7.2, 7.4 pCt.

Wenn schon diese Zahlen mit der procentischen Zusammensetzung des sub IV bezeichneten Körpers genau übereinstimmen, so zeigen die folgenden Versuche, dass dem neuen Körper mit grosser Wahrscheinlichkeit die Constitutionsformel IV zukommt. Der Körper liess sich durch eine energische Oxydation nicht wieder in Diphenylindon zurückführen und dürfte daher kaum die Formel I haben. In II ist

eine Doppelbindung vorhanden, und es hätte der Körper sowohl Brom anlagern, als auch die von Beyer angegebene Permanganatreaction[1]) geben müssen, was Beides nicht der Fall war. Ferner ist die Differenz der Procente Wasserstoff mit den durch die Analyse gefundenen Zahlen zu gross, um die Formeln II und III wahrscheinlich zu machen. Es bleibt sonach nur noch die Formel IV; und da die Analysenzahlen mit den berechneten sehr gut übereinstimmen, dürfte der, durch Reduction des Diphenylindon enstandene Kohlenwasserstoff die Constitutionsformel IV haben und als

Triphenylpropan

bezeichnet werden. Alle Versuche, krystallisirende Derivate des Körpers herzustellen, hatten negative Resultate.

Kalischmelze des Diphenylindons.
(Triphenylmilchsäure.)

Die Constitution des Diphenylindons lässt die Möglichkeit zu, durch eine Kalischmelze Triphenylacrylsäure zu bilden. Die Ausführung der Reaction bot viele Schwierigkeiten, da es nicht leicht war, die geeignete Temperatur ausfindig zu machen. Nach Beendigung der Vorversuche wurden je 1 g Diphenylindon mit 3—4 g Kalihydrat und einigen Tropfen Wasser in einem Nickeltiegel verschmolzen. Der Wasserzusatz ist unbedingt erforderlich, da ohne ihn die Reaction nicht eintritt, welche auf 3—4 Minuten ausgedehnt werden darf. Ein längeres Erhitzen führt Zersetzung herbei. Die erkaltete Schmelze wurde in Wasser gelöst; diese Lösung soll farblos bis hellgelb sein. Eine dunkle Färbung zeigt eine zu hohe Reactionstemperatur an. Auf Zusatz von Säure fiel aus der Lösung ein Körper aus, welcher sich durch seine Löslichkeit in Ammoniak als Säure charakterisirte, aber noch sehr unrein war. Als bestes Reinigungsmittel erwies sich eine Digestion mit kohlensaurem Ammon, wobei die reine Säure in Lösung ging, während die Verunreinigungen abfiltrirt werden konnten. Aus der Lösung wurde die freie Säure mit Salzsäure ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisirt. Sie zeigte einen scharfen Schmelzpunkt von 189° und bildete schwach gelbliche, dem Kochsalz ähnliche Krystalle.

Ich hatte die Bildung von Triphenylacrylsäure erwartet, von welcher sich indessen die neue Säure durch den Schmelzpunkt durchaus unterscheidet. Ihre Zusammensetzung stimmt indessen mit der um 1 Mol. Wasser reicheren Triphenylmilchsäure überein.

Analyse:	Ber. Procente:	C 79.24,		H 5.66.
	Gef. »	» 79.71,	80.00,	» 5.9, 5.18.

Leider waren die Mengen der erhaltenen Säuren zu gering, um die Constitution derselben mit Sicherheit bestimmen zu können. Die

[1]) Ann. de Chem. 245, 5, 149.

Säure soll daher im hiesigen Laboratorium neu hergestellt und genauer untersucht werden. Bis dahin möge die obige Benennung derselben noch mit Vorbehalt gegeben werden.

Triphenylacrylsäuremethylester.

Bei der Darstellung des Diphenylindons bilden sich, neben den rothen Krystallen dieses Körpers noch gelbe, welche in Ligroïn bei weitem leichter löslich sind und daher beim Umkrystalliren leicht rein erhalten werden. Aus Ligroïn krystallisirt der neue Körper in gelben Nadeln vom Schmp. 136°. Die Substanz erwies sich als der Methylester der Triphenylacrylsäure, welcher schon von V. Meyer und Heyl in der rohen Schmelze angenommen, aber nicht isolirt wurde, und welchen sie sogleich zur Säure verseiften.

Analyse: Ber. Procente: C 84.08, H 5.75.
Gef. » » 83.93, 84.05, » 6.24, 6.17.

Dass in der That der oben bezeichnete Körper vorlag, wurde durch eine Verseifung bewiesen, welche als Reactionsproduct einen Körper ergab, der mit der Triphenylacrylsäure identisch war und nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig einen Schmp. 213° zeigte.

Zur Charakterisirung der Triphenylacrylsäure habe ich noch deren Baryumsalz dargestellt. Es krystallisirt aus Wasser in feinen Nädelchen und ergab bei der Analyse:

Ber. Procente: Ba 18.64.
Gef. » » 18.23.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

585. M. Bialobrzeski: Ueber die chemische Zusammensetzung des nach verschiedenen Methoden dargestellten Hämins und Hämatins.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Instituts für experimentelle Medicin in Petersburg.]

(Eingegangen am 27. November.)

Die wesentlichen Ergebnisse der in den Jahren 1884—1888 publicirten Untersuchungen von M. Nencki und N. Sieber[1]) über den Blutfarbstoff, lassen sich dahin resumiren, dass die aus dem Hämoglobin abgespalteten Häminkrystalle nach der Formel: $C_{32}H_{31}N_4O_3FeCl$ zusamengesetzt sind, wobei sie je nach dem angewandten Lösungsmittel in wechselnden Mengen dasselbe in ihrem Molekül enthalten. Für die mit salzsäurehaltigem Amylalkohol extrahirten Krystalle wurde auf Grund der analytischen Daten die Formel: $(C_{32}H_{31}N_4O_3FeCl)_4C_5H_{12}O$

[1]) Arch. f. exp. Path. und Pharmac. 18, 401, 24, 430.

berechnet. Durch Auflösen der Häminkrystalle in Alkalien entsteh das Hämatin nach der Gleichung: $C_{32}H_{31}N_4O_3FeCl + H_2O = C_{32}H_{31}N_4O_3FeOH + HCl$. Es findet eine Verseifung der Häminkrystalle statt, und folglich sind sie als der chlorwasserstoffsaure Ester des Hämatins zu betrachten. Durch Einwirkung von Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung entsteht aus dem Hämin unter Abspaltung von Eisen das Hämatoporphyrin, dessen Zusammensetzung $= C_{16}H_{18}N_2O_3$ gefunden wurde, und das also dem Gallenfarbstoff, dem Bilirubin, isomer ist.

Im vergangenen Jahre sind zwei Untersuchungen über das Hämin und Hämatin, nämlich die von W. Küster[1]) und die von M. Cloetta[2]) veröffentlicht worden. In der ersten Arbeit wurden im Wesentlichen die Resultate der Untersuchungen von Nencki und Sieber bestätigt und erweitert insofern, als es W. Küster gelang, auch den bromwasserstoffsauren $= (C_{32}H_{31}N_4O_3FeBr)C_2H_5OH$ und den Acetylester $= C_{32}H_{31}N_4O_3Fe.O.COCH_3$ des Hämatins darzustellen. Dagegen findet Cloetta, dass Häminkrystalle, durch Extraction des Blutpulvers mit schwefelsäurehaltigem Aethylalkohol erhalten, auf ein Atom Eisen nicht vier, sondern drei Atome Stickstoff enthalten, und berechnet aus seinen Analysen für das Hämin folgende Formel: $C_{30}H_{34}N_3FeO_3{}^4/_5HCl = 4(C_{30}H_{34}N_3FeO_3HCl) + C_{30}H_{34}N_3FeO_3$. Es war nun wünschenswerth, die Ursachen der so differenten Resultate kennen zu lernen und den wahren Sachverhalt zu ermitteln. Ich habe daher Hämin nach dem Verfahren von Nencki und Sieber, von Cloetta sowie durch Extraction des Blutes mit Essigsäure nach der Vorschrift von Schalfejew[3]) dargestellt und nicht allein durch Vergleich und Analysen der Hämine und Hämatine verschiedenen Ursprungs, sondern auch durch die Untersuchung der in den Mutterlaugen gelösten Farbstoffe eine Aufklärung hierüber zu erhalten gesucht. Ich erlaube mir hier über die erzielten Resultate kurz zu berichten und werde an einem anderen Orte meine Untersuchungen sammt den analytischen Belegen ausführlicher veröffentlichen.

Bei der Darstellung der Häminkrystalle nach Nencki und Sieber befolgte ich genau ihre Vorschrift. Dass Blutpulver enthielt 34—35 pCt. festen Rückstand, und die Ausbeute an Hämin war durchschnittlich 2 g aus einem Kilo Blutpulver. Nencki und Sieber verlangen ein langes Auswaschen der Krystalle mit Alkohol und Aether, bis die Flüssigkeit nur wenig gefärbt abläuft. Wir machten aber die Beobachtung, dass der gleiche Zweck durch Waschen mit Chloroform viel rascher erzielt wird. Ich habe daher die abfiltrirten Krystalle nur so

[1]) Beiträge zur Kenntniss des Hämatins, von Dr. W. Küster, Tübingen 1896.
[2]) Arch. f. exp. Path. und Pharmac. 36, 349.
[3]) Schalfejew, diese Berichte 18 c, Ref. 232, 1885.

lange mit Aethylalkohol gewaschen, bis der Amylalkohol entfernt wurde; dann wurden die Krystalle mit Chloroform in ein Kölbchen heruntergespült, tüchtig umgeschüttelt, filtrirt und auf dem Filter mit Chloroform nachgewaschen. Das anfangs ablaufende Chloroform ist dunkelroth gefärbt, während die späteren Filtrate nur wenig gefärbt sind. Ist dieser Punkt erreicht, so werden die Krystalle zur Verflüchtigung des Chloroforms auf Fliesspapier liegen gelassen, hierauf mit Aethylalkohol von Neuem auf ein Filter gebracht und, nachdem durch Waschen mit Alkohol das Chloroform entfernt ist, mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction im Filtrate ausgewaschen. Schliesslich werden die Krystalle noch mit Alkohol und Aether nachgewaschen und über conc. Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet.

Zur Darstellung des Hämins verwendete ich Pferdeblut, theils von gesunden, theils von gegen Diphterie immunisirten Thieren, denen seit mehr als einem Jahre alle 2 Monate 5—6 Liter Blut entzogen wurden. Wie die Analysen zeigen, hatten diese häufigen Aderlässe auf die Zusammensetzung des Hämins keinen Einfluss. Der Stickstoff wurde hier wie in allen folgenden Analysen volumetrisch, das Eisen theils gleichzeitig mit Chlor durch Erhitzen mit Salpetersäure nach Carius, theils durch Veraschen der Substanz und Titriren mit Kaliumpermanganat bestimmt.

Die Formel $(C_{32}H_{31}N_4FeO_3Cl)_4C_5H_{12}O$ verlangt:		Die Elementaranalysen ergaben: I.	II.	III.	IV.
C	63.09 pCt.	62.68	62.74	62.82 pCt.	
H	5.37 »	5.73	5.81	5.69 »	
N	8.86 »	8.87	8.94	9.03 u. 8.91,	9.07 pCt.
Fe	8.86 »	8.90	8.94	8.72 u. 8.74,	8.95 u. 8.85 pCt.
Cl	5.59 »	5.12	5.22	5.32 u.	5.46 pCt.

Das Hämin III und IV war aus dem Blute immunisirter Pferde bereitet. Die so gereinigten und über Schwefelsäure getrockneten Häminkrystalle haben also die Zusammensetzung der von Nencki und Sieber aufgestellten Formel. Sie sind in Alkohol und Chloroform nur wenig, in Aether fast gar nicht löslich. Unter dem Mikroskope erscheinen die Krystalle ganz homogen, frei von den dunkel gefärbten Körnchen, welche dem Rohproducte öfters anhaften.

Um nun die verunreinigenden Beimengungen kennen zu lernen, wurde die von den Krystallen decantirte, amylalkoholische Lösung filtrirt, der Amylalkohol bis auf ein kleines Volumen abdestillirt, und in einem Becherglase erkalten gelassen. Dabei scheidet sich noch Farbstoff theils amorph, theils krystallinisch aus, mit Kochsalzkrystallen vermengt. Der abgeschiedene Farbstoff wurde abfiltrirt, mit Aethylalkohol nachgewaschen und in Chloroform gelöst. Diese Lösung

wurde mit der beim Auswaschen der Häminkrystalle erhaltenen Chloroformlösung vereinigt, hiervon der grösste Theil des Chloroforms abdestillirt, und die concentrirte Lösung durch ein kleines Filter in einen grossen Ueberschuss von Aether hineinfiltrirt. Der Aether färbt sich dunkel rothbraun, und gleichzeitig entsteht ein brauner amorpher Niederschlag, welcher nach mehrstündigem Stehen sich zu Boden setzte, und von welchem der Aether abfiltrirt wurde. Nach Abdestilliren der filtrirten Aetherlösung wurde der Rückstand auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet und von Neuem mit reinem Aether aufgenommen. Der geringe, darin ungelöste Rückstand wurde mit dem ersten in Aether unlöslichen Producte vereinigt. Der in Aether unlösliche Körper ist amorph, braunroth, löst sich schwer und erst beim Erwärmen in Alkalien und wird von Salpetersäure bedeutend schwerer als das reine Hämin entfärbt.

Der in Aether lösliche Farbstoff hinterbleibt nach Verdunsten des Aethers als eine amorphe, leicht trocknende, pulverisirbare Masse von schön violetter Farbe. Die Substanz ist in Aether, Chloroform und Alkohol leicht löslich, ebenso in Alkalien und wird durch Säuren daraus amorph gefällt. Mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wird der Körper nur langsam entfärbt. Sowohl dieser, wie auch das in Chloroform lösliche, in Aether unlösliche Product zeigen in Chloroform gelöst im Spectrum den gleichen Absorptionsstreifen wie das Hämin in saurer Lösung. Die Menge des in Aether löslichen sowie des in Aether unlöslichen Productes war bei den verschiedenen Darstellungen sehr wechselnd. Allem Anscheine nach sind dies Umwandlungsproducte des Hämins unter dem Einflusse der Säure, die je nach der Dauer des Erhitzens, Säurezusatz u. s. w. in wechselnden Mengen entstehen. Obgleich die beiden Producte schwerlich als chemisch reine Substanzen zu betrachten waren, so war es doch von Wichtigkeit, ihre elementare Zusammensetzung zu ermitteln, um dadurch zu erfahren wie ihre Beimischung die Zusammensetzung des Hämins beeinflusst.

Ueber Schwefelsäure getrocknet ergaben die beiden Producte folgende Zahlen; es wurden 6 Präparate verschiedener Darstellung analysirt.

Die in Aether unlösliche Substanz:		Die in Aether lösliche Substanz:		
C	64.93 pCt.	C	65.13	65.34 pCt.
H	6.46 »	H	6.66	6.01 »
N	8.34, 7.93, 7,73, 8.08 pCt.	N	7.09	7.24 »
Fe	7.77, 7.95, 8.18 pCt.	Fe	6.16	5.99 »
Cl	4.74, 4.72, 4.29 »	Cl	4.95	4.40 »

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass eine Beimengung dieser Substanzen zu Hämin den Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt erhöhen,

den Stickstoff-, Eisen- und Chlor-Gehalt herabsetzen muss. Ueberdies ist der Eisengehalt in der in Aether löslichen Substanz um ein Procent niedriger als der Stickstoffgehalt, was auf eine Abspaltung von Eisen hindeutet.

Aus den nach obiger Vorschrift dargestellten Häminkrystallen wird durch Alkalien leicht Hämatin erhalten, wobei jedoch einige Vorsichtsmaassregeln zu beobachten sind. Denn einerseits wird Hämin schon durch längeres Auswaschen mit heissem Wasser theilweise verseift, andererseits wird, wenn die Verseifung in der Wärme durch Alkalien geschieht, in geringen Mengen auch das Eisen abgespalten. Am zweckmässigsten werden auf 1 Gewichtstheil Hämin 3 Gewichtstheile Natronlauge in 10 procentiger wässeriger Lösung angewendet. Das Hämin löst sich darin in der Kälte leicht auf. Die sofort abfiltrirte alkalische Lösung wird mit Salzsäure zersetzt, und der entstandene Niederschlag so lange mit kaltem Wasser gewaschen bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt. Der schlammige Niederschlag, welcher hartnäckig das Chlor zurückhält, wird nunmehr lange bis zum Verschwinden jeder Spur von Chlor im Filtrate mit heissem Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und im Exsicator über Schwefelsäure getrocknet. Ein so dargestelltes Hämatin enthielt noch 0.3 pCt. Chlor und ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	I.	II.	Die Formel: $C_{32}H_{31}N_4FeO_3 . OH$ verlangt:	
C	65.02	64.86 pCt.	C	64.86 pCt.
H	5.61	5.54 »	H	5.40 »
N	9.64	9.43 »	N	9.46 »
Fe	9.33	9.36 »	Fe	9.46 »
Cl	0.33	0.31 »		

Dass die Häminkrystalle schon durch heisses Wasser verseift werden, geht aus folgendem Versuche hervor: 4.2 g reines Hämin wurden vier Tage lang mit kochendem Wasser auf dem Filter gewaschen. Unter dem Mikroskope sah man hierauf neben amorphen Körnern noch wohlausgebildete Krystalle. Die Elementaranalyse zeigte aber, dass der grösste Theil des Hämins in Hämatin umgewandelt wurde. In dem über Schwefelsäure getrockneten Präparate fand ich: C 64.64. H 5.84, N 9.23, Fe 9.21 und 9.20, Cl 0.61 und 0.71 pCt. Mehr als 80 pCt. des Hämins sind also verseift worden, und die elementare Zusammensetzung des Productes entspricht schon der Formel des Hämatins.

Die Vorschrift von Schalfejew[1]) ist was die Ausbeute betrifft sehr günstig. Man erhält in der That aus einem Liter defribrinirten Blutes 4—5 g reines Hämin. Der nach Abgiessen der Essigsäure

[1]) Diese Berichte 18, 232.

erhaltene Krystallbrei zeigt unter dem Mikroskope die charakteristischen Krystallformen, welche nach Laborio's Messungen dem triklinen System angehören. Da den Krystallen in geringer Menge farblose, amorphe Klümpchen, allem Anscheine nach Eiweisspartikelchen, beigemischt waren, so habe ich den Krystallbrei mit Eisessig, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, tüchtig durchgeschüttelt, hierauf mit viel Wasser, das zur Vermeidung der Dissociation ebenfalls mit Salzsäure angesäuert war, übergossen und nach Absetzen der Krystalle decantirt. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation wurden die Krystalle auf ein Filter gebracht, mit Alkohol bis zum Verschwinden des Chlors im Filtrate und hierauf noch mit Aether gewaschen. Schalfejew hat die von ihm dargestellten Krystalle nicht analysirt. Ich fand, dass die über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrockneten Krystalle Essigsäure enthalten und erhielt bei ihrer Verbrennung folgende procentische Zusammensetzung:

	I. aus Rinderblut	II. aus Pferdeblut	III. aus Hundeblut
C	62.30 und 62.47 pCt.	62.42 pCt.	—
H	5.44 » 5.20 »	5.32 »	—
N	8.65 » 8.64 »	8.65 »	8.68 pCt.
Fe	8.74 » 8.74 »	8.86 und 8.63 pCt.	8.78 und 8.80 pCt.
Cl	4.54 » 4.49 »	4.51 pCt.	—

Die Krystalle sind in Alkohol und Chloroform wenig löslich, nur spurenweise in Aether. Von Alkalien werden sie leicht gelöst. Durch längere Behandlung mit kochendem Wasser werden sie ebenfalls dissociirt. Ein so behandeltes Hämin enthielt beispielsweise nur 0.7 pCt. Chlor. In dem wässrigen Filtrate konnte ich nur Salzsäure, aber keine Essigsäure nachweisen. Es wurden nun 10.0 g des Hämins in 30.0 g Natronlauge in 10 pCt. Lösung gelöst, filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschusse versetzt. Die vom ausgefällten Hämatin filtrirte Lösung wurde destillirt, das Destillat mit Soda genau neutralisirt, zur Trockne auf dem Wasserbade verdunstet, und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Nach Verdunsten des Alkohols krystallisirte Natriumacetat aus. Beim Zersetzen des Salzes mit concentrirter Schwefelsäure entwich Essigsäure, kenntlich an ihrem Geruche und dem des Essigäthers bei Erwärmen mit verdünntem Alkohol. Eine quantitative Bestimmung der Essigsäure habe ich leider nicht gemacht. Die analytischen Zahlen dieser Häminkrystalle entsprechen der Formel: $(C_{32}H_{31}N_4FeO_3Cl)_3 + C_{32}H_{31}N_4FeO_3 . O . CO . CH_3 + C_2H_4O_2$. Aeq. 2525.5, welche verlangt: C 62.72, H 5.18, Cl 4.21, N und Fe 8.87 pCt. Das auf gleiche Weise wie aus dem mittels Amylalkohol erhaltenem Hämin dargestellte Hämatin ergab mir, bei den Elementaranalysen, Zahlen, die am besten der Formel $C_{32}H_{31}N_4O_3Fe . OH$ entsprechen. Ich erhielt in Procenten:

	I. Hämatin aus Rinderblut		II. Pferdeblut	III. Hundeblut
C	64.75 und	64.66 pCt.	64.73 pCt.	64.53 pCt.
H	5.51 »	5.45 »	5.48 »	5.71 »
N	9.44 »	9.32 »	9.63 »	9.28 »
Fe	9.21 »	9.03 »	9.14 »	9.27 »
Cl	0.23		0.32 »	—

Aus dem nach der Vorschrift von Schalfejew dargestellten Hämin habe ich mittels Bromwasserstoff in Eisessig das Hämatoporphyrin dargestellt und erhielt aus 10 g der Häminkrystalle genau 1 g chemisch reines, zweimal umkrystallisirtes, salzsaures Hämatoporphyrin, das bei den Verbrennungen folgende Zahlen ergab: C 59.88 pCt., H 5.79 pCt., N 8.73 pCt., Cl 10.92 pCt. Die Formel: $C_{16}H_{18}N_2O_3HCl$, verlangt: C 59.53 pCt., H 5.89 pCt., N 8.68 pCt. und Cl 11.00 pCt.

In den mittels Amylalkohol oder Essigsäure dargestellten gereinigten Krystallen war kein Xanthin nachweisbar, und es unterliegt keinem Zweifel, dass in diesen Häminen resp. den daraus dargestellten Hämatinen auf 1 Atom Eisen 4 Atome Stickstoff enthalten sind. Um den Grund des abweichenden Resultats von Cloetta, in dessen Hämin auf 1 Atom Eisen nur 3 Atome Stickstoff enthalten sein sollten, zu ermitteln, befolgte ich anfangs nicht seinen Rath, von jeder Schematisirung sich fern zu halten, sondern hielt mich im Gegentheil genau an die von ihm gegebene Vorschrift. Ich betone dies deshalb, weil es mir nie gelungen ist, danach ein so eisenreiches und stickstoffarmes Product, wie das von Cloetta, zu erhalten. Da ich den Grund hiervon in dem zu grossen oder vielleicht zu geringen Zusatz von concentrirter Schwefelsäure vermuthete, so habe ich drei verschiedene Producte dargestellt, wobei in No. I das alkalisch reagirende Blutpulver in Portionen von 40 — 50 g in der Reibschale mit 96procentigem Aethylalkohol gut gemischt und nur mit soviel concentrirter Schwefelsäure tropfenweise versetzt wurde, bis der rothe Brei eine bräunliche Farbe angenommen hatte; in No. II war die Menge der zugesetzten Schwefelsäure etwa 1.5 ccm und in No. III noch grösser (für die 50 g Blutpulver gegen 2 ccm). Nach 24stündigem Stehen wurden die Auszüge filtrirt, auf dem Wasserbade fast bis zum Sieden erhitzt, mit einigen ccm alkoholischer Salzsäure versetzt und allmählich erkalten gelassen. Die Elementaranalysen der abgeschiedenen und über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrockneten Krystalle ergaben mir für die 3 Portionen folgende Zahlen:

	No. I		No. II	No. III	
C	63.92 pCt.		64.07 pCt.	64.83 pCt.	
H	5.65 «		6.24 «	6.44 «	
N	8.15 »		8.05 «	7.85 und	7.76 pCt.
Fe	9.17 «	9.32 und 9.24 pCt.	8.67 und 8.71 pCt.	8.30 «	8.40 «
Cl	4.92 und	5.07 pCt.	4.55 « 4.80 «	4.90 «	4.87 «

Bei grösserem Zusatz von concentrirter Schwefelsäure steigt also der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt, während der Gehalt an Eisen und Stickstoff sinkt. Nicht allein die procentische Zusammesetzung, auch die physikalischen Eigenschaften dieses Hämins sind verschieden von denen, der beiden oben beschriebenen Hämine. Wie die Abbildnng von Cloetta zeigt, und ich es bestätigen kann, sind die Krystalle, mikroskopisch betrachtet, nicht homogen und sind im Gegensatz zu den anderen Häminen in Chloroform leicht und ohne jeden Rückstand löslich. Ich habe nach der Vorschrift von Cloetta die filtrirten, vollkommen klaren alkoholischen Auszüge des Blutpulvers in der Kälte mit etwas alkoholischer Salzsäure versetzt und nach 24stündigem Stehen den Niederschlag abfiltrirt. Der entstandene Niederschlag war amorph, wenigstens war daran selbst bei 600facher Vergrösserung keine Krystallform zu erkennen und im Polarisationsmikroskop keine Doppelbrechung. Auf dem Filter mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction, hierauf mit Alkohol und Aether gewaschen, ergab dieses Product nach dem Trocknen über Schwefelsäure folgende Zusammensetzung: C 64.50 pCt., H 6.30 pCt., N 7.61 pCt., Fe 7.41 und 7.57 pCt., Cl 4.43 und 4 65 pCt. Also auch hier ein erheblich höherer Gehalt an C und H und ein geringerer an N, Fe und Cl. Das Verhältniss von N : Fe ist gleich 4 N : 1 Fe. Diese Substanz, von mattbrauner Farbe, war in Chloroform leicht löslich, etwas weniger in Alkohol. In Alkalien war sie nur theilweise und erst beim Erwärmen löslich. Ich habe die Ursache dieser Erscheinung näher verfolgt und gefunden, dass unter dem Einflusse wässriger oder alkoholischer, 3—5procentiger Salzsäure das Hämin, in der Kälte langsam, viel rascher in der Wärme in eine in Aetzalkalien unlösliche Modification übergeht, wobei die Krystalle ihre Form behalten. In der Absicht, jede Dissociation zu vermeiden, wurden ca. 5 g Hämin, nach Cloetta bereitet, mit verdünnter, wässriger Salzsäure lange ausgewaschen und im Exsiccator bis zu constantem Gewichte über concentrirter Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet. Als hierauf eine Probe der Substanz mit verdünnter Kalilauge digerirt wurde, blieben die Krystalle selbst beim Aufkochen völlig ungelöst. Der leichte Uebergang in die unlösliche Modification brachte mich auf die Vermuthung, dass vielleicht das Häminmolekül sich polymerisire und eine leicht bewegliche, aldehydische Gruppe enthalte. Es wurden deshalb 5 g nach Cloetta's Vorschrift einmal aus Alkohol umkrystallisirten Hämins in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Phenylhydrazin ca. 20 Minuten gekocht und, da beim Erkalten nichts abgeschieden wurde, die Lösung mit Wasser gefällt. Der entstandene braune, amorphe Niederschlag, gut ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, enthielt 8.04 pCt. Stickstoff, während das zu diesem Versuche ver-

wendete Hämin 8.28 pCt. Stickstoff enthielt. Ein Phenylhydrazon ist also hier nicht entstanden.

Da das Cloetta'sche Hämin in Chloroform ohne Rückstand löslich ist, so habe ich eine grössere Menge der Krystalle in Chloroform gelöst, die Lösung bis auf ein kleines Volumen auf dem Wasserbade verdunstet und mit viel Aether gemischt, wobei in reichlicher Menge ein amorpher, brauner Niederschlag entstand, der abfiltrirt, mi Aether nachgewaschen und nach dem Trocknen analysirt wurde. Andererseits wurde die Aether-Chloroformlösung grösstentheils abdestillirt, der Rückstand auf dem Wasserbade verdunstet, im Vacuum getrocknet, pulverisirt und ebenfalls verbrannt. Für die in Aether unlösliche Fraction erhielt ich folgende Zahlen:

C 64.85 pCt.
H 6.41 «
N 7.65, 8.09 und 7.82 pCt.
Fe 7.48. 7.26 « 7.45 «
Cl 5.21 und 5.16 pCt.

Die in Aether lösliche Fraction hatte aber folgende Zusammensetzung:

C 65.41 pCt.
H 5.77 «
N 6.97, 6.81 und 6.72 pCt.
Fe 5.97 und 5.88 pCt.
Cl 4.48 « 4.54 «

Von dem in Aether unlöslichen Producte erhielt ich 57.14 pCt., von dem in Aether löslichen 52.86 pCt. von dem Gewichte des angewandten Hämins. Das Hämin von Cloetta kann demnach in zwei Fractionen von verschiedener Zusammensetzung getrennt werden, ähnlich wie der in den Mutterlaugen des mit Amylalkohol extrahirten Hämins gelöste Farbstoff. Allem Anscheine nach haben wir es hier mit Zersetzungsproducten des Hämins zu thun. Für die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme spricht noch folgende Beobachtung. Wird die Mutterlauge des nach Cloetta dargestellten Hämins mit etwa dem 5 fachen Vol. Wasser verdünnt und hierauf mit Chloroform geschüttelt, so geht der grösste Theil des Farbstoffs in das Chloroform über; die wässrige rothgefärbte Lösung zeigt spectroskopisch untersucht ausser dem Häminstreifen die beiden Streifen des Hämatoporphyrins in saurer Lösung. Nach Uebersättigen der wässrigen Lösung mit Alkali treten dann die charakteristischen Bänder des Hämatoporphyrins in alkalischer Lösung auf. Bei der Darstellung des Hämins mittels concentrirter Schwefelsäure wird also jedenfalls aus dem Hämin Eisen abgespalten, das vielleicht dann mit einem anderen Molekül des Hämins noch verbunden bleibt. Unter solchen Umständen habe ich auf die Darstellung des Hämatins aus dem Cloetta'schen Hämin verzichtet.

Uebrigens giebt Cloetta selbst an, dass das aus seinem Hämin dargestellte Hämatin nur 8.8 pCt. Eisen enthielt.

Aus dem Cloetta'schen Hämin kann ebenfalls Hämatoporphyrin dargestellt werden; doch war die Ausbeute hier bedeutend geringer. Sie war kaum halb so gross wie aus dem Hämin nach Schalfejew. Das zweimal umkrystallisirte salzsaure Salz wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, und durch Zersetzen mit Natriumacetat das freie Hämatoporphyrin daraus erhalten. Eine Stickstoffbestimmung in dem über Schwefelsäure getrockneten Präparate ergab 9.72 pCt. Stickstoff. Die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ verlangt 9.79 pCt. Stickstoff.

536. O. Liebermann und S. Friedländer: Zur Geschichte der natürlichen Krappfarbstoffe.

(Eingeg. am 3. December.)

Bekanntlich haben die natürlichen Krappfarbstoffe von ihrer ersten Isolirung bis in die sechsiger Jahre hinein eine sehr wechselvolle Geschichte gehabt. Selbst die beiden Hauptfarbstoffe, das 1826 von Robiquet und Colin[1]) entdeckte Alizarin und das von den Vorgenannten auch schon erwähnte aber kurz darauf von Gaultier de Claubry und Persoz[2]) als matière colorante rose eingehender beschriebene jetzige Purpurin, die sich im reinen Zustande aufs Schärfste von einander unterscheiden, haben dieses Schicksal Jahrzehnte lang getheilt, indem infolge der Schwierigkeiten ihrer vollkommenen Trennung Gemische für reine Verbindungen, mehrfach bis zum Verwechseln des Hauptbestandtheils, angesprochen wurden. Auch Runge hat in seiner 1835 vom Verein für Gewerbfleiss preisgekrönten »Monographie des Krapps und der Krappfarbstoffe«[3]) behauptet, dass weder Robiquet und Colin, noch Gaultier de Claubry und Persoz reine Farbstoffe in Händen gehabt hätten[4]). Als reine Farbstoffe spricht dagegen Runge sein Krapproth und seinen Krapppurpur an, von denen ersteres gemäss der von Runge angegebenen Kennzeichen, namentlich der veilchenblauen Lösungsfarbe in Kali, dem heutigen Alizarin, letzteres wegen der kirschrothen Farbe seiner alkalischen Lösung u. a. m. dem heutigen Purpurin entsprechen muss. Da nun Runge seiner Monographie zahlreiche Ausfärbungen seiner

[1]) Ann. Chim. Phys. 34, 225.

[2]) Ann. Chim. Phys. 48, 69; siehe auch Persoz: Impression des tissus, Bd. I, S. 487.

[3]) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1835.

[4]) Ueber die thatsächliche Reinheit von Robiquet und Colin's Alizarin siehe dagegen Graebe u. Liebermann (Ann. d. Chem. Supplbd. 7, 291.)

Farbstoffe auf thonerdegebeiztem Kattun beigegeben hat, so schien es historisch nicht uninteressant, festzustellen, wie weit ihm die behauptete Trennung beider Farbstoffe thatsächlich gelungen ist.

Zu unserer grossen Ueberraschung hat nun unsere Untersuchung ergeben, dass, gemäss den auf den Zeugproben vorfindlichen Farbstoffen, diese Trennung Runge keineswegs geglückt ist. Meist sind auf den Proben Mischungen beider Farbstoffe vorhanden; fast reines Purpurin befindet sich allerdings auf mehreren Proben, namentlich No. 2 und No. 7, doch sind dies gerade diejenigen, welche Runge als Krapproth bezeichnet. Auch nur annähernd reines Alizarin kommt auf keiner der Proben vor; dagegen ist die als Krappurpur bezeichnete Probe No. 3 hervorragend alizarinreich. Danach enthalten die Proben bisweilen das gerade Gegentheil von Runge's Angabe. Eine Verwechslung der Proben beim Einkleben, an die man hier zunächst denken möchte, ist ausgeschlossen, da das äussere Ansehen der Proben mit ihrer im Text gegebenen Beschreibung gut übereinstimmt; auch erschienen die gleichnummerirten Proben in vier zum Vergleich herangezogenen Exemplaren der Monographie durchaus gleich, und ergaben aus zwei Monographien bei der Untersuchung ähnliche Resultate. Bei einzelnen Proben deckt sich allerdings das Untersuchungsergebniss, vielleicht mehr zufällig, besser mit Runge's Bezeichnung derselben; doch sind auch da noch beide Farbstoffe ziemlich stark gemischt. Besonders auffallend ist das stets beträchtliche Vorwiegen von Purpurin, im Gegensatz zu dem sonst in den meisten Krappsorten vorhandenen Mischungsverhältniss beider Farbstoffe.

Der mehrfache Befund an fast reinem Purpurin und sehr purpurinhaltigem Farbstoff auf den vorliegenden Proben liess uns anfangs vermuthen, dass der Farbstoff sich auf dem Zeuge während der 60 jährigen Aufbewahrung desselben theilweise von Alizarin zu Purpurin oxydirt haben könnte. Ganz lässt sich diese Möglichkeit allerdings nicht von der Hand weisen; indessen macht doch das Folgende diese Annahme recht unwahrscheinlich.

Wir haben nämlich aus dem bekannten, nun auch 50 Jahre alten Werke von Persoz »Impression des tissus« zahlreiche Proben von Türkischroth, dann aber auch von rothen, rosa, violetten und schwarzen Ausfärbungen untersucht und im Türkischroth fast ausschliesslich Alizarin, aber auch in allen übrigen Proben höchst alizarinreichen Farbstoff gefunden. Allerdings sind diese Proben alle weit sorgfältiger und echter gefärbt als die ziemlich mangelhaften Ausfärbungen Runge's. Auch sind die ersteren Proben appretirt und könnten durch diese beiden Umstände den Atmosphärilien besser als die Runge'schen widerstanden haben; doch enthielten auch einige nicht appretirte und weniger sorgfältig behandelte sog. »Beizausfärbungen« des Persoz'schen Werkes wesentlich Alizarin.

Desgleichen ergab die Untersuchung von Probemustern aus Schützenberger's »Farbstoffe« (deutsch von Schroeder 1868 bis 1870), welche bei Paraf Javal in Thann gedruckt sind, durchweg sehr alizarinreichen Farbstoff.

Einigen Aufschluss über diese Verhältnisse ergab uns die Untersuchung der Ausfärbungen zahlreicher Krappsorten (Avignon-, Elsasser, Speyerer, Schlesischer, Holländischer etc. Krapp), welche Runge seiner Monographie beigefügt hat, und welche offenbar die damals hierorts verwendeten Krappe darstellen. Von diesen erwies sich der Avignon-Krapp zwar als der alizarinreichste, aber auch noch auffallend stark purpurinhaltig; weit grösser ist der Purpuringehalt der übrigen Sorten, bei einigen geht er sogar bis fast zum Verschwinden des Alizarins.

Will man daher nicht die unbewiesene Annahme machen, dass sich auf Runge's Proben das Alizarin zu Purpurin oxydirt habe oder die noch weit unwahrscheinlichere, dass das Alizarin ausgeblasst, das Purpurin aber erhalten geblieben sei, so kommt man zu dem Schlusse, dass entweder zu Runge's Zeit die Krappe besonders purpurinreich waren, oder dass dies doch bezüglich der Runge zugänglichen, hierorts verwendeten Sorten der Fall war. Es erscheint dabei wohl möglich, dass die mit Runge in Beziehung stehenden Färber das purpurinreiche Material höher schätzten oder verhältnissmässig billiger erlangten, während umgekehrt vielleicht die französischen (elsasser) Fabriken die alizarinreichen Sorten bevorzugten und deshalb diese Waare selbst im Lande behielten. Jedenfalls ist der Unterschied der hier (1835) und dort (1845 u. 1869) benutzten Farbstoffe höchst bemerkenswerth.

Aus der annähernd richtigen Beschreibung, die Runge von den Eigenschaften des Alizarins (Krapproths) und Purpurins (Krapppurpurs) giebt, muss man schliessen, dass Runge die Trennung der beiden Farbstoffe im kleinen Maassstabe bis zu einem gewissen Grade erreicht hat. Wahrscheinlich wird er aber, als es sich um die nicht ganz unbeträchtlichen Mengen Farbstoff handelte, deren er zu den veröffentlichten Färbeproben bedurfte, den Farbstoff hierfür mehr betriebsmässig und weniger sorgfältig dargestellt haben. Thatsächlich konnte auch bei dem so purpurinreichen Ausgangsmaterial, welches er benutzte, die, auch in günstigeren Fällen unzureichende[1]), von ihm angewandte Trennungsmethode mit Alaun kaum zu einem brauchbaren Resultat führen.

Aus dem grossen Alizarinreichthum der in Frankreich benutzten Krappsorten wird es nun auch verständlich, wie Robiquet und Colin

[1]) Siehe auch Schunck und Römer, diese Berichte 10, 175.

schon beim ersten Anlauf so glatt zu reinem Alizarin gelangen konnten, wie denn überhaupt die nach dem Vorstehenden offenbar sehr grossen Schwankungen in der Relation beider Farbstoffe in dem natürlichen Material auf die Geschichte der Krappfarbstoffe ein neues klareres Licht werfen.

Bei unserer Untersuchung der Stoffproben verfuhren wir so, dass wir diese mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Salzsäure durchfeuchtet ½ Stunde oder mit wenig reiner Salzsäure (spec. Gewicht 1.125) übergossen 12—20 Stunden stehen liessen. Dann wurde die drei- bis vierfache Menge Wasser zugesetzt, aufgekocht und das Auskochen noch mit etwas Alkohol wiederholt, bis der Farbstoff vollständig in Lösung war. Das Ganze wurde nun mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Farbstoffe in diesen übergingen. Die ätherische Lösung wurde abgehoben und zum Nachweis und zur Schätzung des Purpurins spectroskopisch untersucht. Dann wurde sie mit sehr stark überschüssiger 5 procentiger Kalilauge ausgeschüttelt und die Farbstoffe dadurch in letztere übergeführt. Diese alkalische Lösung wurde nach ihrer mehr nach roth oder blau hin liegenden Mischfarbe auf ihr relatives Verhältniss an Purpurin und Alizarin beurtheilt, eine ältere Schätzungsart, die bei hinlänglich geübtem Auge garnicht so üble Resultate liefert. Die alkalische Lösung wurde ferner spectroskopisch untersucht, und dabei zugleich das relative Mengenverhältniss der Farbstoffe schätzungsweise festgestellt. Dann wurde die Lösung etwa 20 Minuten dem diffusen Sonnenlicht ausgesetzt, um das Purpurin zu zerstören, und der Gehalt an Alizarin nochmals aus der Restfärbung beurtheilt.

Dieser Weg giebt allerdings auch in seiner Gesammtheit keine irgend genauen Resultate; die Schätzungen sind nur annähernd und beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Wir haben aber genauere, sehr umständliche, übrigens als absolut zuverlässig auch noch nicht erwiesene Methoden deshalb ausschliessen können, weil die angewandten zur Begründung des oben Mitgetheilten vollkommen ausreichten.

Organ. Labor. d. Technisch. Hochschule z. Berlin.

Berichtigungen.

Jahrgang 29, Heft 16, S. 2621, Z. 8 v. o. lies: »vorstehenden« statt »folgenden«.
» » » » » 2645, Z. 5 v. u. lies: »Glutiminsäure« statt »Glutaminsäure«.
» » » » » 2645, Anmerkung [3] [5] [4] lies: »v. Lippmann« statt »Otto«.
» » » » » 2647, Z. 8 v. o. lies: »Versuchszwecken« statt »Versuchszecken«.
» » » » » 2647, Z. 6 v. u. Das »das« vor Guanin ist zu streichen.
» » » » » 2648, Z. 22 v. u. Beide Citate betreffen die »Z. phys. Chemie«.
» » » » » 2650, Z. 16 v. o. lies: »Bleiessig« statt »Bleiwasser«.
» » » » » 2653, Z. 4 v. o. lies: »wiesen« statt »weisen«.
» » » » » 2653, Z. 13 v. u. lies: »38.11« statt »33.11«.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr 45 46.

Sitzung vom 14. December 1896.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren

v. Majewski, Karl, } Mülhausen i./E.;
Roessler, Armand, }
Weigert, Fritz, Berlin;
Pelzer, Joseph, Mainz;
Smythe, J. A., }
Kötz, Dr. Arthur, } Göttingen;
v. Braun, Julius, }
Knoch, Franklin, E., }
Weisse, Dr. Carl, München;
Stiasny, Edmund, } Zürich;
Rehlen, Hans, }
Schlossberg, Samuel, Charlottenburg;
Landau, Joseph, } Berlin.
Friedländer, Siegfried, }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Bakhuis-Roozeboom, Prof. H., Sarphatistr. 109, Amsterdam (durch A. Lobry de Bruyn und J. C. Simon-Thomas);

Stoklasa, Dr. Julius, Docent an der technischen Hochschule, Karlsplatz 2, Prag (durch F. Tiemann und P. Jacobson);

Johnson, Prof. Dr. Samuel W., Connecticut Agricultural Experiment Station, New Haven, Conn. U. S. A. (durch H. L. Wells und H. L. Wheeler);

van der Meulen, } Assist. a. chem. Labor. d. Polytechnicums } Delft (durch L. Aronstein und S. Hoogeworff);
Dr. P. Hojonides, }
Eykman jun., Fl. H., }
Heldring, A., chem. Laborat. des Polytechnicums }

Kačer, Karl, Rue de la Coulouvrenière 8bis, Genf (durch Fr. Reverdin und E. Ador);

Kjellin, Dr. Carl, Mölnlycke, Schweden (durch H. G. Söderbaum und W. Abenius);

Fischer, Armin, Feith, Hermann, Merz, August, Universitäts-Laboratorium Heidelberg (durch H. Goldschmidt und L. Gattermann);

Micko, Dr. Karl, Wien XVIII, Währing, Kutschkergasse 5 (durch J. Herzig und J. Pollak):

Harz, Dr. Kurt, Kgl. Realschule, Kulmbach (durch H. Schlegel und G. Zwanziger);

Kölle, Martin, hintere Grabenstr. 13, Völter, Paul, Grabenstr. 29, Tübingen (durch G. Hüfner und W. Küster);

Hefelmann, Dr. Rud., Schreibergasse 4, Dresden-A. (durch K. Auwers und P. Jacobson);

Schimmel, Hermann, Bismarckstr. 84, II, Charlottenburg (durch L. Liebermann und H. Finkenbeiner);

Davis, William. A., 108 Gordon Road, Pedcham, London (durch H. E. Armstrong und P. Jacobson);

Findlay, Alexander, chem. Department, University of Aberdeen, Aberdeen (durch J. R. Japp u. J. S. Murray);

Mayer, Fritz, Kaiserstr. 47, Mainz (durch L. Gattermann und K. Auwers);

v. Bittó, Dr. Béla, Privatdocent am Polytechnikum, Gemsengasse 8, Budapest (durch H. Landolt und W. Marckwald).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

703. Beilstein, F., Handbuch der organischen Chemie. III. Aufl. Lfrgn. 8 u. 9. Hamburg u. Lpzg. 96.

134. Roscoe, H. E. und C. Schorlemmer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie. Fortges. von J. W. Brühl. V. Bd. Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie. 2. Abthlg. Bearbeitet gemeinschaftlich mit E. Hjelt und O. Aschan. Braunschweig 1896.

26. v. Fehling, H., Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortges. v. C. Hell. Lfrg. 80. Braunschweig 1896.

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge; Hrggbn. v. F. B. Ahrens. I. Bd. Heft 11 u. 12: Hans Freiherr von Jüptner: Kohlenstoffformen im Eisen. Stuttgart 1896.

794. Prior, Eugen. Chemie und Physiologie des Malzes und des Bieres. Leipzig 1896. (Bd. 5 der Bibliothek für Nahrungsmittel-Chemiker. Hrggbn. von Julius Ephraim).

Der Bibliothekar weist auf die Beschlüsse des Vorstandes in Bezug auf die Bibliothek und das Lesezimmer hin, die in dem unten abgedruckten Protocoll der Vorstandssitzung unter No. 57 aufgeführt sind, und macht bekannt, dass die neuen Einrichtungen, welche die Benutzung der Bibliothek wesentlich erleichtern sollen, voraussichtlich Ende Januar 1897 in Kraft treten werden.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstandssitzung vom 1. December d. J.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
i. V.
W. Will.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 1. December 1896.

Anwesend die Herren Vorstandsmitglieder: H. Landolt, H. Drehschmidt, E. Fischer, S. Gabriel, R. Hasenclever, E. Jacobsen, C. Liebermann, A. Pinner, C. Scheibler, C. Schotten, H. Thierfelder, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt, sowie der General-Secretär Herr P. Jacobson.

Auszug aus No. 55. Der Vorstand beschliesst, dem Ordner der »Referate« Hrn. W. Will, welcher infolge des Erwerbs des »Chem. Centralblatts« mit dem Ablauf dieses Jahres aus seinem Amte scheidet, durch ein Schreiben des Präsidenten den Dank für seine langjährige Thätigkeit im Dienste der Gesellschaft auszusprechen.

Auszug aus No. 57. Auf Antrag des Bibliothekars genehmigt der Vorstand, dass

a) eine Summe von ca. 500 ℳ für die Einrichtung eines Lesezimmers neben dem Redactionsbureau zur Verfügung gestellt wird, in welchem der Gehülfe des Secretariats die Ausgabe der Bücher zu besorgen hat.

c) die Bibliotheks-Ordnung die folgende Fassung erhält:

§ 1. Das Lesezimmer der Bibliothek, Georgenstrasse 35, NW., ist zur Benutzung, sowie zur Ausgabe und Zurückgabe von Büchern Montags Abends von 6—8 Uhr, an den übrigen Wochentagen von 11—2 Uhr geöffnet.

§ 2. Nach auswärts werden nur die zweiten Exemplare der seit 1887 (incl.) erschienenen Dissertationen verliehen.

§ 3. Für jedes aus der Bibliothek entnommene Buch etc. ist eine Quittung zu hinterlegen.

§ 4. Ein Mitglied darf ohne besondere Genehmigung des Bibliothekars im Ganzen nie mehr als 6 Bände aus der Bibliothek entnehmen.

§ 5. Zeitschriften dürfen nur im Lesezimmer benutzt, aber nicht verliehen werden.

§ 6. Die entnommenen Bücher müssen spätestens nach 4 Wochen wieder abgeliefert werden; der Bibliothekar hat jedoch das Recht, diesen Termin zu verlängern, falls die Bücher nicht anderweitig bestellt worden sind.

§ 7. Wer Bücher ohne Genehmigung des Bibliothekars über die vorgeschriebene Zeit hinaus behält, zahlt pro Buch für jede angefangene Woche 50 Pf. Strafe in die Kasse der Bibliothek. Er verliert bis zur Erlegung der Strafe und Rückgabe des Buches das Recht, weiterhin Bücher zu entnehmen.

§ 8. Wer ein Buch verliert, beschädigt, beschmutzt oder durch Striche resp. Einzeichnungen entstellt, hat es zu ersetzen oder die Ersatz- resp. Reparatur-Kosten zu tragen.

§ 9. Behufs Revision und Ordnung der Bibliothek kann der Bibliothekar 1—2 Mal im Jahre sämmtliche Bücher einfordern und die Bücherausgabe für eine gewisse Zeit (bis zu 8 Tagen) sistiren.

§ 10. Die Bibliothek ist vom 15. August bis 1. October geschlossen.

63. Die Sitzungen der Gesellschaft im Jahre 1897 sollen an den folgenden Tagen stattfinden:

Januar	am	11.	und	25.
Februar	»	8.	»	22.
März	»	8.	»	22.
April	»	12.	»	26.
Mai	»	10.	»	24.
Juni	»	14.	»	28.
Juli	»	12.	»	26.
October	»	11.	»	25.
November . . .	»	8.	»	22.
December . . .	»	13.	»	—

64. Der Vorstand cooptirt als auswärtiges Ausschuss-Mitglied Hrn. A. Kossel in Marburg an Stelle des verstorbenen Hrn. A. Baumann in Freiburg.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

537. Robert Hasenclever: Die Entwickelung der Sodafabrication und der damit in Zusammenhang stehenden Industriezweige in den letzten 25 Jahren.

(Vortrag, gehalten in der Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin am 25. Februar 1895.)

Ueber die Fortschritte der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehntes hat der verstorbene Professor Dr. A. W. Hofmann im Vereine mit Freunden und Fachgenossen bei Gelegenheit der Wiener Weltausstellung im Jahre 1873 einen eingehenden Bericht[1]) erstattet. Damals schrieb über die Sodafabrication Prof. Landolt, über die Condensation saurer Gase Dr. Angus Smith, über Chlor Dr. Ernst Mylius, über die Schwefelregeneration aus Sodarückständen Dr. Tiemann und über die Schwefelsäure-Fabrication Robert Hasenclever; die genannten Arbeiten nehme ich als Ausgangspunkt für meinen Bericht über die Entwickelung der Sodafabrication und der damit im Zusammenhang stehenden Industriezweige in den letzten 25 Jahren.

Diese Periode beginnt mit der Entwickelung der Ammoniak-Soda-Fabrication, reicht bis zum Anfang der Herstellung von Soda auf elektrolytischem Wege und ist als eine überaus wichtige zu bezeichnen. Die Fortschritte der einzelnen Jahre sind am vollständigsten in dem (früheren Wagner'schen, jetzt) Fischer'schen Jahresbericht enthalten, während man über die einzelnen Fabricationen im Zusammenhang in Lunge's Handbuch der Soda-Industrie reichste Belehrung findet.

Schwefelsäure-Fabrication.

Was zunächst die Schwefelsäurefabrication betrifft, so bildet der Schwefelkies immer noch das Hauptrohmaterial für die Fabrication derselben. Die Production des deutschen Kieses ist ziemlich constant geblieben, während spanischer Kies immer mehr und mehr eingeführt wird.

Der deutsche Kies, welcher zinkblendehaltig ist, wird nach der Röstung neuerdings extrahirt, um das Zink auf elektrolytischem Wege zu gewinnen, während der kupferhaltige spanische Kies nach der ersten Röstung für die Schwefelsäure-Fabrication mit Kochsalz gemahlen und einer chlorirenden Röstung unterworfen wird. Entweder

[1]) Wiener Ausstellungsbericht 1874, S. 167. Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingenieure 1870, S. 705, Bd. 14; 1872, S. 505, Bd. 16; 1886, S. 83. — Dingler's polytechn. 1876, Bd. 3, S. 274: 1878, Bd. 1, S. 70. Wagner's Jahresbericht 1873, S. 229; 1881, S. 173. Fischer's Jahresbericht 1886, S. 257.

verkaufen die Grubenbesitzer nur den Schwefel im Erz und erhalten die ausgebrannten Kiese zurück, oder die chemischen Fabriken kaufen die spanischen Erze und vereinigen sich, um an Centralstellen für gemeinschaftliche Rechnung Kupferhütten zu betreiben. So verarbeitet man die Rückstände der Schwefelkiesröstung von 9 Fabriken in Duisburg, in Hamburg und in Oberschlesien und gewinnt pro Tonne Rio Tinto Kiese 610 kg Eisenerze, 34 kg Kupfer, sowie $29\frac{1}{2}$ g Silber und $\frac{1}{10}$ g Gold. Da der Verkauf solcher Eisenerze neuerdings Schwierigkeiten verursacht, ist die Duisburger Kupferhütte dazu übergegangen, eigene Hochöfen zu bauen und zu betreiben.

Neben der Verarbeitung von Schwefelkies hat sich auch die Anwendung von Zinkblende zur Schwefelsäure-Fabrication in den letzten 20 Jahren weiter entwickelt. Es ist das Verdienst der Chemischen Fabrik Rhenania, diese Frage zuerst aufgegriffen, durchgeführt und gelöst zu haben.

Es wurde eine ganze Reihe von Oefen construirt und durchprobirt, bevor es gelang die Zinkblende soweit abzurösten, wie es der Hüttenbetrieb erfordert, und gleichzeitig für den Bleikammerprocess geeignete Gase zu erzielen. Die Entwickelung dieser Fabrication findet sich in der Litteratur ausführlich beschrieben, sodass es unnöthig erscheint, hier auf Einzelheiten einzugehen. Ich verweise auf die Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure und auf die Berichte der »Zeitschrift für chemische Industrie« [1]).

Die Constructionen der Bleikammern sind seit den letzten 25 Jahren viel rationeller geworden. Während früher die Ausführungen ausschliesslich nach den Angaben von Chemikern erfolgten, einzelne Holztheile zu schwach, andere viel zu stark gewählt waren, zieht man jetzt den Ingenieur zu Rathe, der die Hölzer auf ihre Tragfähigkeit und Belastung vorher berechnet. Die Luftpumpen zum Heben der Säuren sind besser geworden, und neue Anlagen von Schwefelsäurefabriken, bei welchen der Ingenieur, Maschinenbauer und Chemiker zusammen wirkten, machen einen vorzüglichen Eindruck.

Was den chemischen Process für die Schwefelsäure-Fabrication betrifft, so ist derselbe von verschiedenen Gelehrten und Fachleuten erforscht worden, so vor allen von Lunge (zum Theil mit Naef), dann von Hurter, Schertel, Sorel, Raschig und Andern [2]).

Durch das von Lunge erfundene Nitrometer, seine Modification der Chamäleon-Titrirung etc. [3]) sind die Analysen der für den Schwefelsäureprocess nutzbaren complicirten Stickstoffverbindungen wesentlich gefördert worden.

---

[1]) Chem. Ind. 1884, S. 80 ff. [2]) Diese Berichte 11, 436.

[3]) Lunge: Lunge's Handbuch, 2. Aufl. Bd. 1, S. 135 und 558. Chem. Ind. 1884, S. 5. Diese Berichte 14, 2196; 15, 488; 18, 1384; 21, 67.

Während man sich früher vorstellte, dass sich die Schwefelsäure durch Oxydation der schwefligen Säure und gleichzeitige Reduction nitroser Gase bildete, dann die reduzirten Gase wieder oxydirt würden, um von Neuem zur Bildung von Schwefelsäure zu dienen, stellte zuerst Lunge auf Grund eingehender Beobachtungen und wissenschaftlicher Untersuchungen die Bildung von Schwefelsäure als Condensationsvorgang von salpetriger und schwefliger Säure hin. Er nimmt die Nitrosylschwefelsäure:

$$SO_2(OH)(ONO) \text{ oder } SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\ONO\end{matrix}\right. \text{ oder } SO_5NH$$

im normalen Bleikammerbetrieb als intermediäres Condensationsproduct an, während Raschig die Dihydroxylaminsulfonsäure

$$(HO)_2NSO_3H \text{ oder } \left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}NSO_3H \text{ oder } (HO)_2NSO_2OH$$

annahm.

Die Existenz der letzteren Verbindung wurde jedoch nicht nachgewiesen, während die Nitrosylschwefelsäure zwar nur ausnahmsweise im festem Zustande, aber unter allen Umständen aufgelöst in nebelförmiger Schwefelsäure in den Bleikammern in grosser Menge vorkommt und vorkommen muss, wenn ein geregelter Betrieb stattfinden soll. Wenn man die Möglichkeit des Vorhandenseins der verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffes in der Bleikammer neben Wasserdampf und schwefliger Säure in Betracht zieht, so kann man noch eine grosse Reihe von Reactionen aufstellen. Es fragt sich aber, ob man nicht häufig möglicherweise auftretende Nebenreactionen mit denjenigen verwechselt, welche die Bildung von Schwefelsäure hauptsächlich bewirken.

Nach der von Lunge aufgestellten Theorie, welche von Sorel u. A. bestätigt und erweitert worden ist, bildet sich die Nitrosylschwefelsäure als Lösung in folgender Gleichung:

$$SO_2 + O + NO(OH) = SO_2(OH)(ONO) \quad (1).$$

Diese Lösung, »Nitrose«, ist aber nur bei gewissen Concentrationen und Temperaturen beständig. Wenn sie mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zusammenkommt, so entsteht daraus Schwefelsäure und salpetrige Säure nach der Gleichung:

$$SO_2(OH)(ONO) + H_2O = SO_2(OH)_2 + NO(OH) \quad (2).$$

Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 661; 1890, S. 447. Dingler's polytechn. Journ. 1879, Bd. III, S. 63, 155 und 285.

Hurter, Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, S. 52. Wagner's Jahresbericht 1892, S. 240.

Schertel, Chem. Ind. 1891, S. 249.

Sorel, Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 271.

Raschig, Ann. d. Chem. 241, S. 161 u. ff.

Die salpetrige Säure wird also wieder in Freiheit gesetzt, wobei sie allerdings ganz oder theilweise in H_2O, NO und NO_2 zerfällt, aber stets aus diesen Bestandtheilen wieder zusammentritt, wenn sie auf einen damit reactionsfähigen Körper trifft. Die eigentliche Schwefelsäurebildung beruht also darauf, dass die in den Kammern in Form von feinen Nebeltröpfchen schwebende »Nitrose« mit flüssigem Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zusammentrifft. Dieses Zusammentreffen wird in dem weiten Kammerraume nur ganz allmählich eintreten, wird aber durch den Stoss an festen Flächen, durch gute Durchmischung der Gase etc. sehr beschleunigt. Zugleich muss auch die bei der Reaction frei werdende Wärme immer weggeführt werden, weil sonst die Gleichung (1) nicht in genügendem Maasse auftritt, und für die Gleichung (2) das nöthige flüssige Wasser fehlt.

Auf Grund seiner Forschungen schlägt Lunge vor, anstatt in Bleikammern die Schwefelsäure zu fabriciren, zum Theil Thonthürme einzuführen, welche mit durchlöcherten Platten ausgesetzt sind. Unterstützt wird die Ausführung solcher Vorschläge durch die Fortschritte, welche die Herstellung von Thonwaaren in den letzten 20 Jahren gemacht hat. Leider kann über die Betriebsresultate der Schwefelsäurefabrikation in Thonthürmen noch nichts Abschliessendes berichtet werden, und sei hier auf die bisher in der Literatur erschienenen Berichte verwiesen[1]).

Was die Concentration von Kammersäure auf 60° betrifft, so sind die hierzu in Betrieb befindlichen Apparate nicht wesentlich verbessert worden. Ein grosser Theil der Kammersäure wird im Gloverthurme concentrirt. Die längst bekannten Apparate für das Eindampfen der Schwefelsäure, bestehend aus Bleipfannen, die auf eisernen Platten stehen und von unten geheizt werden, sind auch jetzt noch vielfach in Gebrauch. Wo es sich um Eindampfen grosser Massen von Schwefelsäure handelt, werden Abdampföfen mit oberschlägigem Feuer verwandt. Endlich concentrirt man auch noch mit Hülfe von Wasserdampf, der indirect zugeführt wird.

Die Concentration auf 66° Baumé ist insofern verbessert worden, als es gelungen ist, die Leistungsfähigkeit der Apparate zu erhöhen und den Verschleiss derselben zu vermindern. In England sind noch vielfach Glas-, auf dem Continent meist Platin-Gefässe in Anwendung. Letztere sind besonders dadurch leistungsfähiger gemacht worden, dass man mit ganz dünnen Säureschichten arbeitet; so in dem Apparate nach Prentice[2]), der ausserdem gewellten Boden besitzt, nach

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 385 und 1895, S. 407. Chem. Ztg. 1896, No. 4.

[2]) Dingler's polytechn. Journ. 1876, Bd. III, S. 542. Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. I, S. 634.

Delplace[1]) (charakterisirt durch langgezogene Form), sowie nach Faure und Kessler[2]), bei dem dadurch Platin gespart wird, dass er einen aus Blei hergestellten Hut besitzt.

Eine wesentliche Verringerung des Apparatenverschleisses ist durch Heraeus[3]) dadurch erzielt worden, dass das Platinblech auf der von der Säure berührten Seite mit einer fest anhaftenden Goldschicht überzogen wird. Das Gold wird etwa $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ weniger abgenutzt als Platin unter gleichen Umständen, was besonders bei der Erzeugung hochprocentiger Säure stark ins Gewicht fällt.

Ausser Glas und Platin wird auch vereinzelt Gusseisen (besonders von Scheurer-Kestner[4]) verwandt, und ist ausserdem von L. Kessler[5]) ein neues Princip für das Concentriren dadurch eingeführt worden, dass man heisse Luft in die Säure bläst, welche in diesem Falle durch einen besonders construirten Apparat aus säurefestem Stein fliesst.

Nach Lunge's[6]) deutschem Patent No. 24402 ist es auch gelungen, durch Krystallisiren in der Kälte aus 66° Säure, von mindestens 97 pCt. Monohydrat, reines Monohydrat zu gewinnen. Man kühlt hierzu mittels einer Eismaschine Chlorcalciumlauge auf etwa — 20° C. ab und taucht in diese Lauge Gefrierzellen ein, welche die 66° Säure enthalten, wodurch H_2SO_4 in Krystallen ausgeschieden wird, und schwächere 66° Säure als Mutterlauge zurückbleibt.

Ferner sind erhebliche Fortschritte gemacht worden in der Herstellung von Schwefelsäureanhydrid, welches vor 20 Jahren noch ausschliesslich von der böhmischen Firma Joh. David Starck geliefert und mit 2 bis 3 Mark pro Kilo berechnet wurde. Den Hauptanstoss zur Beseitigung des von jener Firma besessenen Monopols gab Clemens Winkler[7]) durch eine im Jahre 1875 erschienene Arbeit, in der er ein Verfahren angab, Schwefelsäureanhydrid direct aus Schwefligsäure und Sauerstoff durch Contactwirkung zu erzeugen. Als Contactsubstanz empfahl er platinirten Asbest[8]) und als Mittel zur

[1]) Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. I, S. 636.

[2]) Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. I, S. 648.

[3]) D. R.-P. 63591. Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. I, S. 662. Chem. Ind. 1892, S. 71.

[4]) Bulletin Soc. ind. Mulhouse 1892, S. 348. Chem. Ind. 1892, S. 70. D. R.-P. 61331, Französ. Patent No. 211076 von 1891. Lunge's Handbuch 2 Aufl., Bd. I, S. 667.

[5]) Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. I, S. 675. Chem. Ind. 1892, S. 71. Engl. Patent No. 19215 von 1891.

[6]) Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. I, S. 681.

[7]) Dingler's polytechn. Journ. 1875, Bd. IV, S. 128; Wagner's Jahresb. 1875, S. 296.

[8]) D. R.-P. 4566.

Erzeugung des richtigen Gasgemenges von Schwefligsäure und Sauerstoff die Zerlegung von gewöhnlicher englischer Schwefelsäure in starker Glühhitze mit nachfolgender Beseitigung des Wasserdampfes. Letzterer Theil der Erfindung wurde wegen zu grosser Schwierigkeiten in der praktischen Ausführung aufgegeben, und an manchen Orten dafür der einfachere Weg gewählt, direct Kiesofengase über die Contactsubstanz zu leiten, was allerdings einen geringeren Procentsatz von Vereinigung bedingte. Letzterer Uebelstand wurde durch das Verfahren von Schröder und Hänisch (D. P. 42215) beseitigt, bei dem zuerst Schwefligsäure aus Röstgasen mit Wasser absorbirt und durch Erwärmen ein Gemisch dieser Schwefligsäure mit Luft unter höherem Druck über die glühende Contactsubstanz geleitet wird.

Die Verwendung von Sauerstoff zur Mischung mit reiner Schwefligsäure würde den letzten Schritt in dieser Entwickelungsreihe bedeuten, wenn es erst gelänge, Sauerstoff genügend billig herzustellen. Die nach anderer Richtung gemachten Versuche, Schwefelsäureanhydrid zu erzeugen, sind nur insofern nicht ohne Erfolg geblieben, als sie von der Zersetzung gewisser Sulfate ausgingen, welche in höherer Temperatur Schwefelsäureanhydrid entwickeln; so hat sich besonders Wolters[1]) bemüht, Anhydrid herzustellen.

Sulfatfabrication.

Was die Sulfatfabrication betrifft, so ist dabei zu erwähnen, dass die Handöfen vielfach durch mechanische ersetzt worden sind, und zwar sowohl durch den Jones-Ofen[2]), als die Construction von Mactear[3]). Beide Apparate sind in der Literatur mehrfach erwähnt, und finden sich die betreffenden Zeichnungen mit Beschreibung so vollständig in Lunge's Handbuch, dass ich mich darauf beschränke, auf diese Arbeit zu verweisen.

Die Sulfatfabrication nach Hargreaves[4]) hat im Allgemeinen keine grosse Verbreitung gefunden. Anstatt zuerst Schwefelsäure zu fabriciren und mit dieser Chlornatrium zu zersetzen, lässt man nach Hargreaves schweflige Säure, Wasserdampf und Luft auf Kochsalz in eisernen Cylindern einwirken, wobei ebenfalls Sulfat und Salzsäure entsteht. In England ist der Hargreaves-Process mehrfach in Betrieb, in Frankreich bei Marseille und in Hautmont, in Oesterreich

[1]) Lunge's Handbuch, II. Aufl., Bd. I, S. 779: D. R.-P. 3110, 6091, 12295, 15639.

[2]) Dingler's polytechn. Journ. 1876, Bd. I, S. 232; Lunge's Handbuch, II. Aufl., Bd. II, S. 180.

[3]) Lunge's Handbuch, II. Aufl., Bd. II, S. 184.

[4]) Lunge's Handbuch, II. Aufl, Bd. II, S. 203; Dingler's polytechn. Journ. 1876, Bd. I, S. 200.

gar nicht, während er in Deutschland von der Chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg und in Rheinau ausgeführt worden ist. Diese Fabrikationsweise gewährt den Vortheil, dass sie weniger Reparaturen verursacht, als die Herstellung in Bleikammern und Sulfatöfen. In der Anlage ist sie indessen gerade so kostspielig, wie die getrennte Fabrication, und bringt den Nachtheil mit sich, dass eine Einschränkung des Betriebes nicht möglich ist. Man ist gezwungen, bestimmte Mengen Sulfat herzustellen, auch wenn man lieber weniger fabriciren und statt dessen beispielsweise Schwefelsäure verkaufen wollte.

Salzsäure und Chlor.

Bei der mit der Sulfatfabrication zusammenhängenden Gewinnung von Salzsäure ist die Condensation verbessert worden. Hier haben sich die Lunge-Rohrmann'schen Plattenthürme[1]) (ebenso wie bei der Salpetersäurefabrication) vorzüglich bewährt. Seit mehreren Jahren hat man gute Pumpen, sowie automatisch wirkende Druckcylinder construirt, um Salzsäure zu heben, und finden solche sowohl bei der Condensation (zum Heben schwacher Salzsäure) als bei den Versendungen zum Füllen von Topfwagen vielfach Anwendung.

In dem Maasse, als die Fabrication der Ammoniaksoda an Ausdehnung gewonnen hat, erhielt die Salzsäure einen höheren Werth, während sie bekanntlich früher als schädliches Nebenproduct vielfach zu Vegetationsschäden Veranlassung gab.

In England, wo man bisher mehr Salz zur Leblanc'schen Sodafabrikation als zur Herstellung von Ammoniaksoda brauchte, also noch relativ viel Salzsäure producirte, ist der Verkaufspreis für Salzsäure nicht so sehr gestiegen, als beispielsweise in Frankreich. In Deutschland ist der Erlös für Salzsäure nur ein mässiger geblieben, weil durch Zersetzung des Chlorkaliums zur Darstellung von Potasche Salzsäure gewonnen, auch aus Chlormagnesium solche in Stassfurt hergestellt wird, und in der Zuckerindustrie der Gebrauch von Salzsäure nahezu in Wegfall gekommen ist.

Auch gewisse Fabricationen, wie die Schwefelregeneration aus Sodarückständen und die Verarbeitung von Thomasschlacke auf präcipitirten, phosphorsaurem Kalk, hat man des hohen Salzsäurepreises wegen meist einstellen müssen. Endlich hat der Verbrauch von Salzsäure auch nachgelassen, weil man dieselbe durch die billigere Schwefelsäure vielfach ersetzt hat, sowie durch schweflige Säure (z. B. bei der Extraction der Knochen für die Fabrication von Leim).

Wo der Verkauf erheblicher Mengen von Salzsäure als solcher möglich war, wie in Frankreich und Deutschland, hat sich im Gegen-

[1]) Lunge's Handbuch, II. Aufl., Bd. II, S. 330, 791 u. Bd. III, 691.

satz zu England das Deacon-Verfahren [1]) der Chlorbereitung mehr Eingang verschafft. In England wurde bis vor wenigen Jahren meistentheils nach Weldon [2]) gearbeitet, weil bei der jährlichen Zersetzung von 700 000 t Salz in Sulfat hinreichende Mengen Salzsäure zur Verfügung standen.

Neuerdings hat sich mit der Zunahme der Ammoniakfabrikation auch dort das Deacon'sche Verfahren ausgedehnt. Bekanntlich entstand dieses Verfahren der Chlorkalkbereitung wenige Jahre nach dem Weldon'schen, ohne jedoch eine rasche Verbreitung zu finden. Vielfach war Ueberfluss an Salzsäure vorhanden und lag kein Grund vor, den complicirten Process (nach Deacon) statt des eben erst errichteten einfacheren (nach Weldon) einzuführen. Auch die Schwierigkeit, mit verdünntem Chlor starken Chlorkalk zu machen, und die dadurch bedingte kostspielige Anlage von grossen Chlorkalk-Kammern erschwerten die Einführung des Deacon'schen Verfahrens. Man hielt auch deshalb den Process für weniger vortheilhaft, weil in der Fabrik von Gaskell, Deacon & Co. in Widnes neben dem Betrieb nach der eigenen Erfindung erhebliche Mengen Chlorkalk nach Weldon hergestellt wurden. Der gleichzeitige Betrieb nach beiden Verfahren war indess früher ganz begreiflich und wohl begründet. Beim Deacon-Process ist die Zersetzung der Salzsäure eine unvollständige, und neben Wasser und Chlor ist Chlorwasserstoff noch in erheblichen Mengen in den Gasen, welche den Zersetzer verlassen, enthalten. Der zu wässriger Salzsäure condensirte Chlorwasserstoff wurde so lange für den Weldon-Process benutzt, bis die Zweckmässigkeit des von der Rhenania [3]) zuerst eingeführten Verfahrens, wässrige Salzsäure mit Schwefelsäure zu entgasen, anerkannt und auch in England eingeführt wurde. Diese Zersetzung beruhte auf der hygroskopischen Eigenschaft der Schwefelsäure, welche P. W. Hofmann bereits im Jahre 1870 in Vorschlag brachte, um reine Salzsäure zu gewinnen. (Sein Verfahren hat sich für diesen Zweck nicht ganz bewährt, da z. B. Salzsäure, welche Arsen enthält, von dieser Beimengung durch Schwefelsäure nicht befreit wird.)

Für die Entwickelung des gasförmigen Chlorwasserstoffes aus der wässrigen Salzsäure und die Ueberführung desselben in Chlor ist die Anwendung von Schwefelsäure unter Umständen zu empfehlen, und haben sich die von der Rhenania eingeführten Apparate [4]) bewährt und

[1]) Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. III, S. 329. Wagner's Jahresbericht 1871, S. 243. Chem. News 22, S. 157. Berliner Berichte 1876, S. 1070. Dingler's polytechn. Journ. 1876, Bd. IV, 253.

[2]) Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. III, S. 287.

[3]) Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. II, S. 359. D. R.-P. 48280. Engl. Patent 3393 von 1883. Chem. Industr. 1889, S. 468. Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 526. [4]) D. R.-P. No. 48280.

auch anderweitig Verwendung gefunden. Man braucht allerdings auf 100 Gewichtstheile wässrige Salzsäure von 20° Baumé 550—600 Gewichtstheile Schwefelsäure von 60° Baumé. Der eigentliche Deacon-Process wird natürlich durch das Eindampfen der verdünnten Schwefelsäure gegenüber der directen Anwendung des Chlorwasserstoffes aus den Sulfatöfen vertheuert, aber er konnte doch an Ausdehnung gewinnen. Neuerdings scheint allerdings die elektrolytische Herstellung von Chlor allen bestehenden Fabricationsmethoden erfolgreiche Concurrenz zu bereiten.

Bei der Ausdehnung der Ammoniaksoda-Fabrication gegenüber der Sodafabrication nach Leblanc waren sowohl Solvay als Mond bemüht, auch Chlorkalk herzustellen, um das alte Verfahren weiter zurückzudrängen. Solvay[1]) ging dabei vom Chlorcalcium aus, welches als Nebenproduct der Ammoniaksoda-Fabrication gewonnen wird, während Mond[2]) das Zwischenproduct Chlorammonium verwendet. Solvay machte die ersten Versuche in Dombasle und trat, als das Princip der Fabrication festgestellt war, mit dem grofsen Papierfabrikanten de Naeyer in Willebroeck bei Malines in Belgien in Verbindung. Man erhitzte in Thontürmen von 1 m Durchmesser dort Chlorcalcium mit gebranntem Thon auf 1200 bis 1400° C.; es entwich hierbei neben Chlor auch Salzsäure, namentlich bei feuchten Gasen. Erst nach langwierigen und kostspieligen Versuchen, bei welchen flüssiger Chlorkalk gewonnen wurde, ist das Verfahren als zu theuer wieder aufgegeben werden.

Bei Brunner, Mond & Co. in Northwich werden für die Chlorkalkfabrication die mechanischen Apparate angewandt, welche von Langer[3]) construirt und in der deutschen Patentschrift No. 39661 beschrieben sind.

Andere mechanische Chlorkalkapparate wurden bereits 1883 in Stolberg von der Chemischen Fabrik Rhenania eingeführt. Sie sind im Laufe der Jahre wesentlich verbessert worden und haben in vielen anderen Fabriken des In- und Auslandes Verbreitung gefunden. Der Hauptvortheil besteht in der viel leichteren und gesunderen Arbeit für die bei der Chlorkalkfabrication beschäftigten Leute. Der von der Rhenania construirte Apparat besteht aus einer Reihe horizontal über einander liegender Röhren, in welchen sich Transportschnecken befinden. In das obere Rohr wird der Kalk aufgegeben und von einem Rohr zum andern durch Schaufeln weiter bewegt. Unten tritt frisches Chlorgas ein und gelangt in umgekehrter Richtung wie der Kalk durch den Apparat. Der fertige Chlorkalk sammelt sich in

[1]) D. R.-P. 14432. Chem. Industr. 1881, S. 298.
[2]) D. R.-P. 28063.
[3]) Chem. Industr. 1887, S. 496. Engl. Patent 17012 von 1888.

einem Trichter unterhalb des letzten Rohres an, von wo er in Fässer gepackt wird. Es gelang bisher nicht, concentrirtes Chlorgas in mechanischen Apparaten auf Chlorkalk zu verarbeiten. Die Temperatur stieg durch die heftige Reaction so sehr, dass der Chlorkalk sich zersetzte. Wenn man mit verdünntem Deacon-Gas arbeitet oder Weldon-Gas mit Luft mischt, hat sich die Anwendung des mechanischen Apparates gut bewährt. Genaue Beschreibung und Zeichnung des von der Rhenania eingeführten Apparates findet sich in der chemischen Industrie (1891 S. 193), Lunge's Handbuch Bd. III, fol. 411 und an anderen Orten.

Nach vergeblichen Versuchen von Deacon, Gossage, Bowker, Muspratt, Schloesing, Rolland und Anderen hat Ernest Solvay zuerst Ammoniaksoda in grossem Maassstabe fabricirt. Ernest Solvay beschäftigte sich in Brüssel mit der Herstellung von Ammoniaksoda, als er in der dortigen Gasanstalt angestellt war, und man wegen Benutzung der Gaswasser in Verlegenheit war. Als seine Versuche beendet waren und Aussicht auf Erfolg versprachen, begann er 1863 in Couillet die Fabrication, welche Anfangs viel Mühe und Arbeit verursachte, sich dann aber von Jahr zu Jahr ausdehnte. Auf der Pariser Ausstellung 1867 erhielt Solvay nur eine Bronce-Medaille, was beweist, dass man sein Verfahren noch nicht zu würdigen wusste. Im Jahre 1873 auf der Wiener Ausstellung dagegen hat die Jury die Bedeutung dieses Fabricationszweiges richtig erkannt und Solvay das Ehrendiplom zugesprochen.

Auch Mond hatte 1883, wie aus dem englischen Patent 1683 hervorgeht, zuerst die Idee, aus der Chlorcalciumlauge Bleichflüssigkeit herzustellen, und zwar wollte er zunächst Calciumsuperoxyd und daraus Wasserstoffsuperoxyd gewinnen. Die in grossem Maassstabe wohl kaum ausgeführten Versuche ermunterten zur weiteren Durchführung dieses Verfahrens nicht, und nahm Mond 1886 Patente auf andere Verfahren. Er benutzte den Salmiak der Mutterlaugen, ohne ihn vorher mit Kalk zur Ammoniakgewinnung umzusetzen. Diesem Zwecke sollten die beiden unter seinem Namen bekannt gewordenen Verfahren dienen; beim ersteren sollte Nickeloxyd, beim zweiten Magnesia als Contactsubstanz benutzt werden.

Nach dem Nickelverfahren[1]) wurden in einem Ofen liegende, ausgemauerte Retorten mit Nickeloxydul-Stücken oder mit Kugeln aus Thon und Nickeloxyd oder mit Bimstein gefüllt, welcher mit Nickelsalzlösung zuerst getränkt und hierauf durch Erhitzen an der Luft mit der Metalloxydschicht bedeckt war. Bei 350° wurde dann Salmiak in die Retorten eingetragen, aus dessen Dämpfen die Salzsäure unter Chloridbildung vom Nickel aufgenommen wurde, während

[1]) D. R.-P. 40685, 40686 (1886).

das entweichende Ammoniak condensirt werden konnte. Der Rest der Ammoniakdämpfe wurde durch Einleiten sauerstofffreien Generatorgases entfernt und dann bei erhöhter Temperatur von 5—600° durch trockene Luft aus dem Chlorid unter Regenerirung des Oxydes Chlor erzeugt. Der Grund, dass diese Contactsubstanz sich nicht bewährte, liegt wohl, ausser in einer Verflüchtigung des Nickelchlorids, in der Eigenschaft des Nickels, jede Menge von Kohlenoxyd, welches in den Generatorgasen enthalten war, unter Kohlensäurebildung zu zersetzen, wobei sich immer grössere Quantitäten von Kohle auf dem Nickel abscheiden, und dieses zu einem kohlenstoffhaltigen Pulver zerfällt.

Während dieses Verfahren über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen ist, hat das Mond'sche Magnesiaverfahren [1]), wenn auch nicht in sehr grossem Maassstabe, bereits mehrere Jahre gearbeitet; der Process verläuft in 5 Phasen:

1. Die Darstellung des Salmiaks durch Ausfrieren aus den Abfalllaugen der Ammoniaksoda, wozu nach einem Patente von Jarmay Kältemaschinen benutzt werden.

2. Vergasung des Salmiaks in senkrechten, von aussen geheizten Retorten aus Gusseisen, die mit feuerfesten Steinen ausgefüttert sind, und in welche der Salmiak chargenweise eingetragen wird.

3. Abscheidung des Chlors aus den Salmiakdämpfen bei 300° durch kaolin- und chlorcalciumhaltige Magnesiakugeln in schmiedeeisernen, aufrechten Cylindern, deren Wände mit starkem Mauerwerk verkleidet sind, während Ammoniak und Wasserdampf zu Condensationsanlagen fortgehen, und die Temperatur steigt.

4. Austreibung der Ammoniakreste durch die sauerstofffreien Abgase der Sodacarbonisirapparate, welche zugleich, durch Siemens-Cowper-Erhitzer vorgewärmt, die Temperatur der Magnesiazersetzer auf 600° erhöhen.

5. Zersetzung der entstandenen Chlorverbindung durch Einleiten von 600° heisser Luft unter Erzielung eines Gases von 18—20 Vol. pCt. Chlor, vermischt mit wenig Salzsäure, wobei der Chlorgehalt schliesslich auf 3 pCt. sinkt und dieses Endgas nach erneuter Erwärmung dann einen neuen Magnesiazersetzer passirt, während zugleich kalte Luft den Zersetzer auf 350° abkühlt, sodass von Neuem Salmiakdämpfe eingeleitet werden können.

Die Vergasung des Salmiaks soll jetzt ohne Hülfe einer geschmolzenen, den Boden der Retorte bedeckenden Zinkchloridschicht vorgenommen, und die Retorten nur sehr langsam durch Rückstände verunreinigt werden; die sämmtlichen Leitungen bestehen aus mit Steinen ausgesetzten Eisenrohren, die in Steinkanälen liegen, um eine

[1]) Engl. Patent 65, 66, 1049, 3238 u. 8308 von 1886. Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. III, S. 533.

Verdichtung der Dämpfe zu verhindern; die Anwendung von Antimonlegirungen scheint aufgegeben zu sein.

Die technischen Schwierigkeiten des Processes, der stets gasdichte Apparate bei Temperaturen, welche zwischen 300° und 700° schwanken, verlangt, müssen sehr bedeutend sein; Anlagekosten, Reparaturen, Brennmaterialverbrauch sind ohne Frage sehr hoch. Ebenso verlangt der Process eine stete Temperatur- und Gas-Controlle, häufiges Umsetzen der Gase und also sehr aufmerksame Arbeiter.

Mond (address to the chemical section Liverpool 1896) selbst gab in der British association for the advancement of science eine interessante Uebersicht über die Geschichte der Chlorfabrication und bezeichnet am Schluss die auftauchenden elektrochemischen Verfahren als Grund dafür, dass er seinem Magnesiaprocess noch keine weitere Ausdehnung gegeben habe.

Von der Rhenania wird in Rheinau bei Mannheim nach einem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rhein auch flüssiges Chlor fabricirt und in eisernen Bomben (wie solche für Kohlensäure, schweflige Säure und Ammoniak in Anwendung sind) versandt. Die Beschreibung des Verfahrens und der Pumpe befindet sich in der Patentschrift No. 50329 und in der Zeitschrift »Chemische Industrie« [1]).

Sodafabrication.

Die Fabrication der Soda hat entsprechend dem Verbrauch in den verschiedensten Industriezweigen stetig zugenommen und ist jährlich im Durchschnitt um vier Procent gewachsen. Diese Zunahme war keine gleichmässige, sondern schwankte erheblich, je nach dem allgemeinen Geschäftsgang in den einzelnen Ländern.

Während seit Anfang des Jahrhunderts bis etwa zum Jahre 1865 ausschliesslich Soda nach dem Leblanc'schen Verfahren fabricirt wurde, trat seit 30 Jahren die Ammoniaksodafabrication concurrirend auf. Bekanntlich ist die Reaction, nach welcher Ammoniaksoda fabricirt wird, seit 1838 durch das Patent von Dyar & Hemming [2]) veröffentlicht.

In Deutschland hat zuerst Moritz Honigmann nach eigenem Verfahren unabhängig von Solvay Ammoniaksoda fabricirt. Honigmann hatte sich 1869 in Stolberg damit beschäftigt, Kohlensäure in Leblanc-Rohlauge einzuleiten, um einerseits reine Soda zu gewinnen und anderseits das Eindampfen der Rohlauge zu vermeiden. Durch die Löslichkeit des Bicarbonats waren aber die Verluste zu gross, und musste der Versuch, den er in Stolberg bei der Rhenania anstellte, aufgegeben werden. Er gründete dann, nachdem er sich

[1]) D. R.-P. 50329. Lunge's Handbuch, 2. Aufl., Bd. III, S. 276. Chem. Industr. 1893, S. 372.

[2]) Engl. Patent No. 7713.

einmal mit der Einleitung von Kohlensäure durch Pumpen eingehend beschäftigt hatte, auf der Kohlengrube seines Vaters in Grevenberg bei Aachen im Jahre 1870 eine Ammoniaksoda-Fabrik, die bald grössere Dimensionen annahm.

Die von beiden Erfindern an den zuerst gewählten Plätzen errichteten Fabriken erwiesen sich nicht besonders ausdehnungsfähig, weil nur festes Salz zur Verfügung stand. Es wurden indessen auf Grund der gemachten Erfahrungen von Honigmann die Fabriken in Duisburg, Nürnberg, Rothenfelde, Inowrazlaw und Buckau ins Leben gerufen, während Solvay zunächst 1872 in Dombâsle bei Nancy ein grösseres Werk auf Basis von Salzsole errichtete, dem dann bald andere Fabriken 1874 in Northwich, in Wyhlen 1880, in Bernburg 1883, in Beresniki (Russland) 1883, in Syracus (Amerika) 1884, in Ebensee 1885 (von Schaffner errichtet) und in Saaralben 1885, folgten. Alle diese Werke sind in grossartigem Maassstabe angelegt, und wird heute über 90 pCt. der Ammoniaksoda-Production der Welt von den nach Solvay arbeitenden Fabriken geliefert.

Mit den wachsenden Productionszahlen Solvay's[1]), welche in dem Pariser Ausstellungsbericht vom Jahre 1889 angegeben sind, nahm auch die Ammoniaksoda-Fabrication in der von Mond errichteten Anlage in Northwich (Cheshire), entsprechend dem vom Gründer des Werkes gewählten Fabrikzeichen D, von Jahr zu Jahr zu.

Die englischen Soda-Fabrikanten hatten anfangs die Bedeutung des neuen Verfahrens unterschätzt und waren, wie Weldon[2]) berichtet, von der Zunahme und Bedeutung der Ammoniaksoda-Fabrication 1883 überrascht. Ein hervorragender, inzwischen verstorbener englischer Chemiker schrieb hierüber 1872:

»Was den Ammoniak-Process betrifft, so geht mein Urtheil gegen denselben und zwar mehr aus kaufmännischen, als technischen Gründen. Auf keinen Fall glaube ich an einen so kleinen Verlust an Ammoniumchlorid, wie 2 pCt. Aber nehmen wir einmal an, dass er klein ist, nämlich nur 5 pCt., um die Sache von der sichersten Seite zu nehmen, dann sind meines Erachtens folgende Erwägungen neben anderen die am meisten ins Gewicht fallenden:

Soll das Verfahren einen kaufmännischen Vortheil in sich schliessen, so wird der Verbrauch von Ammoniak gross sein.

Woher soll der Bedarf an Ammoniak gedeckt werden, und mit welcher anderen Nachfrage tritt die neue in Concurrenz? Ich kenne als Bezugsquelle für Ammoniak nur die Kohlendestillation, während eine nicht abzuschätzende Nachfrage nach Ammoniak in der Landwirthschaft vorhanden ist. Ein beschränkter Bedarf an Rohmaterial

[1]) Lunge's Handbuch, II. Aufl., Bd. III, S. 128.

[2]) Journal of the society of chemical Industry 1883.

und eine unbeschränkte Nachfrage danach bedeutet natürlich ein fortgesetztes Hinaufgehen des Preises für das Rohmaterial.

Dies ist in Kurzem — nicht von meinem Standpunkt als Chemiker, sondern von dem eines Industriellen — meine Ansicht über das Ammoniakverfahren zur Darstellung von Soda. Man hätte mit einem Verfahren zu thun, welches ein unzweifelhaft fortgesetzt im Preise steigendes Rohmaterial erfordert, dessen Herstellung beschränkt ist und für den ein bisher unentwickelter, aber sich beständig weiter entwickelnder Markt bestehte.

Diese Bedenken, welche auch deutsche und andere Industrielle theilten, sind einerseits durch die Beschränkung der Ammoniakverluste geschwunden, während andererseits die Ammoniakgewinnung namentlich bei der Cokebereitung ganz bedeutend zugenommen hat.

In Deutschland entwickelte sich die Ammoniaksoda-Fabrication an verschiedenen Stellen, nahm dann besonders zu, als im Jahre 1880 Solvay das Salzwerk in Wyhlen kaufte und später in Bernburg und Saaralben neue Fabriken errichtete. Infolge dessen entstand in Deutschland und in anderen Ländern eine Ueberproduction, welche vielen alten Fabriken verlustbringende Jahre brachte, bis ein Verkaufssyndicat die Preise wieder einigermaassen regulirte.

Die Apparate, welche in der Ammoniaksoda-Fabrication Verwendung finden, sind den verschiedensten Patentschriften und Zeitschriften[1]) zu entnehmen und in der zweiten Auflage von Lunge's Handbuch der Sodafabrication einzeln aufgeführt und genau beschrieben. Die rapiden Fortschritte in der Ammoniaksoda-Fabrication wurden hauptsächlich dadurch hervorgerufen, dass in den zu einem Element oder System verbundenen Apparaten von Jahr zu Jahr mehr fabricirt wurde, und dass man den Ammoniakverlust immer mehr zu verringern lernte.

In Deutschland wird etwa 13 pCt. der gesammten Sodafabrication nach dem alten Verfahren dargestellt, in Frankreich 16 pCt., in Oesterreich 36 pCt., und dehnt sich die Fabrication von Solvay-Soda auch in Russland und Amerika mehr und mehr aus. In England beschränkte sich die Ammoniaksodafabrication lange auf die von Mond errichtete Fabrik, und Weldon erwähnt 1883, dass die Bedeutung dieses Industriezweiges den bestehenden chemischen Fabriken wie »ein Blitz aus heiterem Himmel« kam. Auch jetzt werden in Grossbrittanien noch etwa 50 pCt. der Soda nach Leblanc und nur 50 pCt. nach dem Ammoniaksodaverfahren hergestellt.

Wenn wir nun fragen, was die Sodafabrikanten nach Leblanc thaten, um der Concurrenz zu begegnen, so charakterisirt sich der

[1]) Chem. Ind. 1880, S. 238. Lunge's Handbuch, II. Aufl., Bd. III, S. 3 — 129.

Hauptfortschritt dadurch, dass statt der vor 20 Jahren ausschliesslich üblichen Handarbeit für das Schmelzen der rohen Soda, für das Eindampfen und Calciniren mechanische Apparate eingeführt wurden. Die mechanischen Schmelzöfen wurden zuerst in England ausgeführt und sind in Lunge's Handbuch[1]) ausführlich beschrieben. Die besten Eindampf- und Calcinir-Apparate hat Johann Thelen in Stolberg (Rhld.) erfunden, und befindet sich die Beschreibung in der Chemischen Industrie[2]), Lunge's Handbuch und an anderen Orten.

Die Fabrication des Schwefels aus den Sodarückständen war nach den combinirten Verfahren von Mond und Schaffner viele Jahre hindurch eine recht vorteilhafte. Anstatt (wie dies anfänglich von beiden Erfindern geschah) die Rückstände an der Luft wiederholt oxydiren zu lassen und auszulaugen, gelang es Mond durch mechanisches Einblasen von Luft in die Auslaugekasten eine Schwefellauge zu erzielen, in welcher die Polysulfurete und unterschwefligsauren Salze im richtigen Verhältniss vertheilt waren, um auf Zusatz von Salzsäure (gypshaltigen) Schwefel auszufällen. Nach Schaffner's Vorschlag wurde dann die Trennung des gefällten Schwefels von Gyps unter Dampfdruck von $2^1/_2$ Atmosphären nach dem in Aussig zuerst eingeführten Verfahren bewirkt. Etwa zwanzig Jahre hindurch wurde die beschriebene Schwefelregeneration in den meisten Leblanc'schen Sodafabriken betrieben. Bei der dann eintretenden Nothwendigkeit, die Salzsäure besser zu verwerthen, konnte indessen diese Art der Schwefelgewinnung nicht mehr überall fortgesetzt werden. Rechnet man die Salzsäure nur zu 2 ℳ per 100 kg und bedenkt, das auf 100 kg Schwefel nahezu 400 kg Salzsäure verwendet werden, so ergiebt sich hierfür eine Ausgabe von ℳ 8 per 100 kg Schwefel, während derselbe nur zu etwa ℳ 9 verkauft werden kann, und da für Laugen, Maschinenbetrieb, Dampf, Arbeitslöhne, Verpackung etc. auch erhebliche Kosten zu rechnen sind, würde also bei dieser Art der Schwefelregeneration nur mit Verlust gearbeitet werden können. Inzwischen tauchte 1882 das Verfahren von Schaffner & Helbig auf, welche vorschlugen, mit Hülfe von Chlormagnesium die Schwefellauge zu zersetzen. Nachdem in Aussig dieses Verfahren ausgearbeitet worden war, hatte Chance 1883 in Oldbury bei Birmingham eine Fabrik darauf gebaut, ohne jedoch vortheilhafte Betriebsresultate zu erzielen. Chance behielt jedoch die Absicht, Schwefel aus Sodarückständen zu gewinnen, unausgesetzt im Auge und versuchte, eigenen Ideen oder den Anregungen, die bereits Gossage oder Opl[3]) gegeben hatten, folgend, mit

[1]) Lunge's Handbuch, II. Aufl., Bd. II, S. 450 u. ff.

[2]) Chemische Industrie 1878, S. 9; Lunge's Handb. II. Aufl., Bd. II, S. 561.

[3]) D. R.-P. 23142 von Carl Opl in Hruschau. D. R.-P. 28067 von S. Heinrich von Miller und Carl Opl in Hruschau. D. R.-P. 30746 von Erste österreichische Sodafabrik in Hruschau.

Hülfe von Kohlensäure die Sodarückstände zu zersetzen. Seine Versuche waren von Erfolg gekrönt, und in Frankreich sowohl als auch namentlich in England bestehen Fabriken nach Chance's Verfahren. Bei der Zersetzung der in Wasser suspendirten Sodarückstände durch Kohlensäure entsteht Calciumcarbonat und Schwefelwasserstoff, und wird aus letzterem Schwefel gewonnen. Die Einzelheiten dieser Wiedergewinnung des Schwefels sind eingehend beschrieben.[1]) Es sei nur bemerkt, dass inzwischen einige Modificationen eingetreten sind, welche von dem ursprünglichen Vorschlag abweichen[1]). Das aus den Sodarückständen sich entwickelnde Gas wird nicht mehr in ein an Schwefelwasserstoff reiches (mit 33 Vol. pCt. Schwefelwasserstoff) und in ein stickstoffreiches getrennt, und nur ersteres im sogenannten Claus-Ofen bei beschränkter Luftzuführung zu Wasser und Schwefel verbrannt; man kann vielmehr ein Gemenge von Schwefelwasserstoff mit Kohlensäure und Stickstoff, welches nur 25 Vol. pCt. Schwefelwasserstoff enthält, also ein Gas, wie es direct bei Behandlung der Sodarückstände mit Kohlensäure aus dem Chance'schen Apparaten gewonnen wird, im Claus-Ofen verbrennen. Wurde nach dem ersten Vorschlag der Stickstoff abgeblasen, so entwich mit demselben stets Schwefelwasserstoff, der die Nachbarschaft belästigte. Ferner sind die anfänglich beim Chance-Verfahren allenthalben eingeführten Gasometer und Gasuhren bei neueren Anlagen fortgeblieben, bei den älteren jedoch beibehalten worden. Interessant ist es ferner, dass Chance neuerdings seine frühere Idee, aus dem präcipitirten Calciumcarbonat Cement zu fabriciren, durchgeführt hat. Wenn trotz dieses geistreichen Verfahrens der Wiedergewinnung des Schwefels, welches die bisherige Lücke in dem Ring der einzelnen Fabricationen, welche den nun 100 Jahre alten Sodaprocess bilden, vollständig ausfüllt und die Bestrebungen so vieler Chemiker seit Gossage (1835) endlich zum Abschluss brachte, das Chance'sche Verfahren keine allgemeine Verbreitung findet und namentlich in Deutschland noch gar nicht ausgeführt worden ist, so liegt dies einestheils darin, dass die Anlage theuer ist und man bei dem fortwährenden Zurückdrängen des Leblanc'schen Verfahrens die grosse Ausgabe scheut, und anderentheils in dem bei uns stets steigenden Preis für Brennmaterial.

Fasst man die Fortschritte in der Sodafabrication und in den damit im Zusammenhange stehenden Industriezweigen zusammen, so sind dieselben in den letzten 25 Jahren für deutsche Verhältnisse vor Allem durch die rationellere Arbeit, durch die stabilere Zollpolitik, die Existenz eines deutschen Patentgesetzes und die Zuhülfenahme von Ingenieuren im Fabrikbetriebe erzielt worden. Der anscheinend rohe

[1]) The recovery of sulphur from alcali waste by means of lime-Kilngases by Alexander M. Chance of Birmingham.

Hüttenbetrieb einer Sodafabrik wird vielfach wissenschaftlich geprüft und überwacht. Es kommen hauptsächlich Titrirmethoden und Gasanalysen, welche von Chemikern controllirt, von Empirikern ausgeführt werden, zur Anwendung, und belaufen sich diese täglichen Untersuchungen in einer Fabrik von mässigem Umfange auf einige Hundert pro Tag. Werden die Leistungen der deutschen chemischen Industrie gerade in neuester Zeit auch im Auslande rühmend hervorgehoben, so bezieht sich diese Anerkennung auf die Fortschritte in der Herstellung von Fabricaten aus der organischen Chemie. Indessen hat sich auch die Sodafabrication bei uns in den letzten Jahren dem Auslande gegenüber unverkennbar mehr hervorgethan, als es früher der Fall war. Die Production ist von 42500 t im Jahre 1877 auf ca. 210000 t im Jahre 1895 gestiegen. Die Ammoniaksodafabrication, sowie die elektrolytische Darstellung von Chlorkalk hat sich in Deutschland mehr als anderwärts selbstständig entwickelt, und während früher die meisten Verfahren und Apparate vom Auslande stammten, sind in den letzten 20 Jahren auch hier eine Reihe von Apparaten construirt worden, welche von ausländischen Fabriken gerne eingeführt wurden.

Aachen, den 15. November 1896.

---

538. M. Nenoki: Ueber die biologischen Beziehungen des Blatt- und des Blutfarbstoffes.

(Eingegangen am 27. November.)

Im Anschluss an die im vorigen Hefte mitgetheilte Untersuchung über das Hämin von M. Bialobrzeski[1]), sei es mir gestattet, die biologische Bedeutung des vor Kurzem von Schunck und Marchlewski[2]) gelieferten Nachweises, dass ein Derivat des Chlorophylls — das Phylloporphyrin — zu dem von mir und N. Sieber dargestellten Hämatoporphyrin in naher genetischer Beziehung steht, hervorzuheben. Die Untersuchungen der genannten Autoren ergaben, dass das Phylloporphyrin, $C_{16}H_{18}N_2O$ zu dem Hämatoporphyrin, $C_{16}H_{18}N_2O_3$ vielleicht »in einem ähnlichen Verhältniss steht, wie beispielsweise Purpurin zum Oxyanthrachinon, das heisst, dass beide Körper verschiedene Oxydationsstufen einer und derselben Kernsubstanz sind«. Die Spectra der beiden Farbstoffe in ätherischer, saurer und alkalischer Lösung, ebenso wie der Lösungen der respectiven Zinksalze sind identisch; nur sind die Bänder des Hämatoporphyrins eine Spur nach Roth hin verschoben. Diese Aehnlichkeit in den Absorptionsbändern erstreckt sich nach den photographischen Auf-

[1]) Diese Berichte 29, 2842. [2]) Ann. d. Chem. 290, 306.

nahmen von Tschirch mit dem Quarzspectrographen auch auf das ultraviolette Spectrum. In neutralen Lösungsmitteln zeigen beide Körper die gleiche Farbe und Fluorescenz und werden, in ätherischer Lösung in zugeschmolzenen Probirröhrchen aufbewahrt, schon durch das zerstreute Tageslicht nach einigen Monaten vollkommen farblos. Hervorheben möchte ich die Aehnlichkeit im chemischen Verhalten der Muttersubstanzen der beiden Farbstoffe — des Hämins und des Phyllotaonins. — Bei der Einwirkung von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Essigsäure [1]) auf das Hämoglobin werden die respectiven Hämine, $C_{32}H_{31}O_3N_4FeCl$, $C_{32}H_{31}O_3N_4FeBr$ und $C_{32}H_{31}O_3N_4FeO.COCH_3$ d. h. Ester des Hämatins erhalten, aus welchen durch Verseifen das Hämatin, $C_{32}H_{31}O_3N_4FeOH$ entsteht. Durch gleich leichte Esterbildung ist auch das Phyllotaonin ausgezeichnet. Aus dem Alkachlorophyll, $C_{52}H_{57}N_7O_7$ entstehen nach Schunck und Marchlewski, je nach dem die Zersetzung mittels Salzsäure, in Aethyl- oder Methylalkohol vorgenommen wird, die respectiven Ester des Phyllotaonins, welche beim Verseifen das freie Phyllotaonin, $C_{40}H_{39}N_6O_5OH$ liefern. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Phyllotaonin wurde von den genannten Autoren auch die Acetylverbindung, $C_{40}H_{39}N_6O_5.O.COCH_3$ erhalten.

Hämatin resp. Hämochromogen, mit verschiedenen Eiweissstoffen verbunden, giebt die Hämoglobine der verschiedenen Blutarten. Vor Kurzem machten H. Bertin-Sans und J. Moitessier [2]) die Mittheilung, dass es ihnen gelungen sei, aus Eiweiss und Hämatin in alkalischer Lösung Methämoglobin darzustellen. Durch Einwirkung von Schwefelammonium hätten sie daraus Hämoglobin und aus diesem das Oxyhämoglobin erhalten. Leider fehlt der wichtigste Beweis für ihre Angabe, nämlich die Darstellung der Krystalle der betreffenden Hämoglobine. Andererseits gelang es Hrn. W. Küster [3]), das Hämatinmolekül ziemlich weit abzubauen. Durch Einwirkung von Chromsäure in essigsaurer Lösung erhielt er daraus zwei stickstofffreie, verhältnissmässig einfach zusammengesetzte Säuren von der Formel: $C_8H_{10}O_5$ und $C_8H_{10}O_6$, deren Constitution wohl bald aufgeklärt sein wird. In welcher Form und an welche Stoffe das Chlorophyll in den Pflanzenzellen gebunden ist, wissen wir nicht; auch sind die chemischen Beziehungen des Chlorophylls zu Phylloporphyrin lange nicht so einfach, als wie die des Hämatins zu Hämatoporphyrin.

Die Entdeckung von Schunck und Marchlewski ist für die biologische Chemie deshalb von so capitaler Bedeutung, weil sie uns einen Einblick in die entfernteste Vergangenheit der Entwickelungsgeschichte organisirter Wesen gestattet und auf die Stammverwandt-

[1]) Beiträge zur Kenntniss des Hämatins von W. Küster. Tübingen 1896.
[2]) Bull. soc. chim. Paris, Mai 1893. [3]) loc. cit.

schaft der so verschiedenen Organismen, wie der pflanzliche und thierische sind, hinweist. Die Theorie Darwin's über die Entstehung der Arten ist wesentlich auf Veränderlichkeit der Formen unter verschiedenen Lebensbedingungen im Kampfe um's Dasein begründet. Die Verschiedenheit der Organismen aber ist nicht allein durch die Form und den Bau der Organe, sondern auch durch die chemischen Verbindungen, aus welchen die lebendigen Zellen bestehen, bedingt. Von der Natur dieser Verbindungen hängt der Modus des Stoffwechsels ab, und je nach dem Stoffwechsel richtet sich die Gestalt der Zellen und ihre Differenzirung zu einzelnen Organen. Mit anderen Worten, die Form der Zellcomplexe, welche die einzelnen Organe bilden, wird beeinflusst von dem Stoffwechsel, an welchen sich die einzelnen Organismen, je nach den äusseren Lebensbedingungen im Kampfe um's Dasein, einpassen. Parallel mit der Aenderung der Lebensbedingungen ändert sich nicht nur die Form, sondern gleichzeitig auch die chemische Zusammensetzung der Zellen und ihr Stoffwechsel. Ein tieferes Verständniss der Entwickelungsgeschichte der Organismen ist daher nicht allein vom Vergleich der Formen, sondern auch vom Vergleich der chemischen Zusammensetzung des Zellleibes und des Stoffwechsels zu erwarten. Von diesem Gesichtspunkte aus ist die Entdeckung von Schunck und Marchlewski, dass der Blatt- und Blutfarbstoff, welche so verschiedene Function haben, stammverwandt sind, von ganz hervorragender Bedeutung.

Dank der intensiven bakteriologischen Forschung der letzten zwei Decennien sind unsere Kenntnisse über die einzelligen Organismen und ihren Stoffwechsel wesentlich gefördert, wodurch auch die Lebenserscheinungen der pflanzlichen und der thierischen Organismen uns in einem neuen Lichte erscheinen. Durch die Untersuchungen von S. Winogradsky wissen wir, dass die chlorophyllosen Nitritbakterien nur aus Kohlensäure, Ammoniak und anorganischen Salzen complexe organische Verbindungen aufbauen, wachsen und sich vermehren. Es findet hier, gleich wie in grünen Pflanzen, eine Reduction der Kohlensäure und Bildung organischer Substanz statt. Der Unterschied besteht nur darin, dass der Sauerstoff nicht gasförmig entweicht, sondern das Ammoniak von der Nitritbakterie zu salpetriger Säure oxydirt wird. Eine Anzahl anderer Spaltpilze ernährt und vermehrt sich, wenn ihnen Ammoniaksalze verhältnissmässig einfach zusammengesetzter Säuren wie Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure oder Kohlehydrate als Nahrung geboten werden. Andere Spaltpilze ernähren sich ähnlich den thierischen Organismen von complexen Eiweisssubstanzen, wobei sie den zur Oxydation nöthigen Sauerstoff entweder aus der Luft oder aus dem Nährsubstrat selbst entnehmen.

Wir finden bei diesen chlorophyll- und hämoglobinlosen Organismen die grösste Mannigfaltigkeit im Stoffwechsel, einerseits nach dem

Typus der pflanzlichen, andererseits nach dem Typus der thierischen Organismen, mit allen möglichen Zwischenformen, unter welchen die Anaërobiose — das charakteristische Kennzeichen aller echten Gährungen — mit die interessanteste Form des Stoffwechsels ist. Hervorheben möchte ich noch, dass die chemische Zusammensetzung der Leibessubstanz dieser Organismen nicht allein bei verschiedenen Species sehr verschieden ist, sondern auch bei einer und derselben Species je nach den verschiedenen äusseren Lebensbedingungen sehr variirt. Auch ist in keiner Klasse der organischen Wesen der Wechsel der Form so gross, als wie bei diesen sogenannten niederen Organismen. Ich erinnere nur z. B. an das von Szpilman studirte verschiedene Wachsthum der Milzbrandbacillen in verschiedenen Gasen; an das von Koch entdeckte Auswachsen dieser Bacillen zu sporenführenden Mycelfäden und an den asporogenen Milzbrand von Roux. Solcher Beispiele giebt es hunderte. Sie zeigen alle, dass die Bildung neuer Arten hier viel leichter stattfindet als wie bei den in späteren Zeitperioden entstandenen, complicirter gebauten Organismen. Wir haben Grund anzunehmen, dass diese Lebewesen, welche relativ mit den einfachsten Mitteln die organische Materie aus Kohlensäure, Wasser und Ammoniak aufbauen, mit zu den ältesten Bewohnern unserer Erde gehören. Es ist interessant zu sehen, wie die pflanzlichen Organismen eines besonderen Stoffes, nämlich des Chlorophylls, bedürfen, um unter Mitwirkung der Sonnenstrahlen die Kohlensäure in Stärke umzuwandeln. Aus der Muttersubstanz des Chlorophylls entsteht dann in einer viel späteren Periode im Thierkörper der Blutfarbstoff, dessen Function eine viel beschränktere ist, da er nur dazu dient, den Luftsauerstoff locker zu binden und ihn den Zellen der einzelnen Organe zu überbringen. Das Chlorophyll ist übrigens nicht nur den Pflanzen eigen. Wir finden es bei vielen Protozoen und niederen Thieren. Bekanntlich fand K. Brandt bezüglich der in zahlreichen Protozoen, einigen Coelenteraten, sowie mehreren Planarien abgelagerten chlorophyllhaltigen Körper, dass dieselben nicht vom Thiere selbst erzeugt sind, sondern als besondere Organismen, einzellige Algen, aufgefasst werden müssen, die morphologisch und physiologisch unabhängig von ihren Wirththieren sind. Die grünen Zellen solcher Thiere besitzen die Fähigkeit, nach dem Tode ihres Wirthes in isolirtem Zustande fortzuleben. Brandt nennt diese Algen Zoochlorellen. Sie ernähren ihren Wirth vollständig. Wenn der Wirth wenig oder gar keine Zoochlorellen enthält, so ernährt er sich als echtes Thier durch Aufnahme organischer Stoffe. Sobald die Wirthe genügende Mengen dieser grünen Algen enthalten, dann ernähren sie sich vermöge derselben wie echte Pflanzen durch Assimilation von anorganischen Körpern. Brandt folgert daraus, dass die grünen Körper der Thiere

ihrer physiologischen Bedeutung nach den Chlorophyllkörnern der Pflanzen entsprechen, während sie in morphologischer Hinsicht von denselben scharf zu unterscheiden sind.

Die Untersuchungen Brand's wurden von anderen Forschern wie: Geza Entz, G. Kessler, O. Hamann, P. A. Daugeard und Remy Saint-Loup bestätigt. Dagegen bemerkt Th. W. Engelmann[1]), dass er schon vor vielen Jahren grüne Vorticellinen aufgefunden habe, welche nicht durch Chlorophyllkörner gefärbt, sondern diffus grün waren, und zwar war der Farbstoff auf die Cuticula und subcuticulare Schicht beschränkt. Engelmann konnte nachweisen, dass diese Vorticellinen durch ihren diffus vertheilten, nach mikrochemischen Reactionen höchst wahrscheinlich mit Chlorophyll identischen Farbstoff im Lichte Sauerstoff produciren, woraus hervorgeht, dass es unzweifelhaft auch Thiere giebt, welche mittels eines an ihr eigenes lebendiges Protoplasma gebundenen, von Chlorophyll nicht unterscheidbaren Farbstoffs im Lichte wie grüne Pflanzen Kohlensäure zu assimiliren vermögen. Nach den späteren Untersuchungen Engelmann's giebt es auch Bakterien, von ihm Purpurbakterien genannt, deren Protoplasma durch einen rothen Farbstoff, das Bakteriopurpurin, diffus gefärbt ist, welche ähnlich wie die grünen Pflanzen im Lichte Sauerstoff ausscheiden. Die Sauerstoffausscheidung ist absolut gebunden an die Gegenwart des Bakteriopurpurin im Protoplasma und ist Entwickelung, Wachsthum und Vermehrung der Purpurschizomyceten auf die Dauer nur im Lichte möglich.

Wie es chlorophyllose Pflanzen, so giebt es bekanntlich im Thierreiche ganze Klassen, die kein rothes Blut haben. Bei den Insecten, wo die Luft in den Tracheen den ganzen Körper durchdringt, ist der Sauerstoffüberträger überflüssig. Das Blut des Rückengefässes ist farblos und enthält in grosser Zahl farblose Körperchen. Bei den Coelenteraten, Ascidien und acephalen Mollusken finden wir statt rothen Blutes eine farblose Flüssigkeit, mehr oder weniger gelöste Eisweissstoffe und zellige Elemente enthaltend. Bei vielen Cephalopoden, Gastropoden und Crustaceen enthalten die Blutgefässe einen farblosen Eiweisskörper, der an der Luft bläulich wird, — das Hämocyanin —, und welchem Körper respiratorische Bedeutung zugeschrieben wird. Ueber seine Zusammensetzung, sowie über die Zusammensetzung des von Ray-Lankester bei einigen Anneliden aufgefundenen Chlorocruocins wissen wir trotz der Analysen und Formeln von Griffiths so gut wie gar nichts. Mac Munn in Uebereinstimmung mit anderen Autoren giebt an, dass das Hämocyanin im Spectrum keinen Absorptionsstreifen zeigt, dagegen zeichnet sich das Chlorocruocin durch Ab-

[1]) Pflüger's Archiv Bd. 32, 1883.
[2]) ibid. Bd. 42, S. 183, 1888.

sorptionsbänder aus und steht dem Hämatin nahe. Vom letzteren Autor wurde in der Perivisceralflüssigkeit von Echinus noch ein anderer respiratorischer Farbstoff gefunden, den er Echinochrom nennt. Erst bei den Würmern und bei allen Wirbelthieren finden wir rothes, hämoglobinhaltiges Blut.

So weit wir die Rolle der rothen Blutzellen kennen, ist ihre Aufgabe eine recht beschränkte. Sie besorgen den Transport des Sauerstoffs zu den Geweben, während die Aufgabe der weissen Blutzellen der Transport an bestimmte Orte der in thierischen Säften unlöslichen Nahrungsstoffe und anderer Substanzen, wie Fett, einzelne Farbstoffe, Fremdkörper, Bacterien u. s. w., ist. Je höher und mehr differenzirter ein Organismus ist, um so grösser ist die Arbeitstheilung zwischen den verschiedenen, den Organismus zusammensetzenden zelligen Elementen.

Aus dem Mitgetheilten geht also hervor, dass es in der organisirten Welt zahlreiche Beispiele giebt, wonach die Reduction der Kohlensäure zu organischer Materie und die Oxydation der letzteren zu Kohlensäure ohne Chlorophyll resp. Hämoglobin geschieht; dass ferner bei den extremen Repräsentanten des Pflanzenreichs, den Blattpflanzen, und andrerseits den rothes Blut führenden Thieren aus einer und derselben Muttersubstanz einerseits das Chlorophyll, andererseits das Hämoglobin aufgebaut werden. Es wäre zu verfrüht, allzu weite Consequenzen aus diesen Thatsachen zu ziehen. Ich hielt es aber für zweckmässig, dieselben hier anzudeuten, um die Aufmerksamkeit der Chemiker auf dieses wichtige Forschungsgebiet zu lenken. Sowohl das Hämoglobin-, wie das Chlorophyll-Molekül sind ziemlich weit abgebaut worden, und auf den Abbau eines Moleküls wird bekanntlich bei den Chemikern der Wunsch nach seiner Synthese bald rege. Dass dabei eine Reihe neuer Gesichtspunkte sich eröffnen wird, ist selbstverständlich.

Die Frage, woraus das Hämatoporphyrin im Thierkörper entsteht, habe ich vor Kurzem in diesen Berichten erörtert und darauf hingewiesen, dass bei der Spaltung des Eiweisses durch das pankreatische Ferment eine schon von Gmelin beobachtete, mit Brom ein rothes Substitutionsproduct liefernde Substanz entsteht, die von Stadelmann Proteïnochromogen genannt wurde. Ich zeigte, dass die procentische Zusammensetzung des Hämatoporphyrins, namentlich aber der thierischen Melanine ziemlich nahe der procentischen Zusammensetzung des Proteïnochromogens steht, und dass möglicherweise aus dieser Substanz im Thierkörper der Blutfarbstoff, der Gallenfarbstoff und die melanotischen Pigmente entstehen. Sollte sich diese Hypothese bestätigen, dann wäre es auch für das Chlorophyll wahrscheinlich, dass in der

[1]) Diese Berichte 28, 566.

Pflanzenzelle erst durch Hydrolyse des Eiweissmoleküls die chromogene Gruppe entsteht, aus welcher dann weiter das Chlorophyllmolekül aufgebaut wird.

Petersburg, im November 1896.

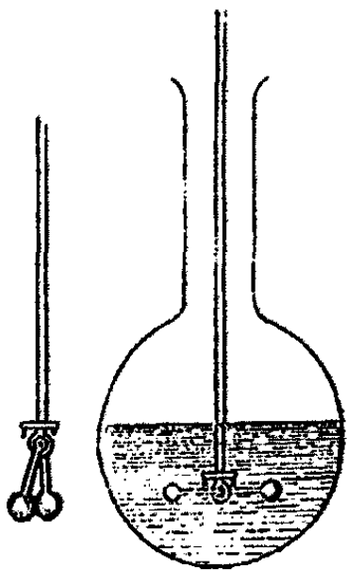
---

539. Hermann Schultze: Ein neuer Rührer.

(Eingegangen am 27. November.)

Vor kurzer Zeit habe ich einen Rührer construirt, der intensive Rührwirkung mit der Möglichkeit vereinigt, ihn durch die engsten Kolbenhälse einzuführen.

An einem beliebig langen Glasstabe, der ähnlich wie der Wittsche[1]) Rührer in Umdrehung versetzt werden kann, hängen an einem starken Platin-Iridiumdraht zwei Glasklöppel, die sich beim Eintauchen in die Flüssigkeit durch den Auftrieb horizontal einstellen. Die Anwendung des Rührers erweist sich von besonderem Vortheil, wenn das Flüssigkeitsniveau ein niedriges ist, wenn durch ausgeschiedenen Niederschlag die Flüssigkeit breiig wird, wenn es, wie beim Zutropfen, auf eine lebhafte Bewegung der Oberfläche ankommt, oder wenn ein auf Wasser schwimmendes Oel zur Emulsion gebracht werden soll.



D. R. G.-M. 67273.

Den Vertrieb des Rührers, der, wie ich hoffe, allen Fachgenossen gute Dienste leisten wird, habe ich Hrn. C. Gerhardt, Marquarts Lager chemischer Utensilien, Bonn a. Rh., übertragen; gesetzlicher Musterschutz ist angemeldet.

Bonn. Universitätslaboratorium.

---

[1]) Diese Berichte 26, 1696.

540. A. Lucas: Ueber das Mesitylen aus Aceton.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 5. December; mitgetheilt von Hrn. W. Marckwald.)

Das Mesitylen aus Aceton liefert bei der Behandlung mit Acetylchlorid und bei der Oxydation des so erhaltenen Mesitylmethylketons nicht nur die Carbonsäure des Mesitylens, sondern nach den Versuchen von Sohn[1]) im Heidelberger Laboratorium auch die vom Hemimellithol ableitbare Prehnitylsäure. Nach meinen Beobachtungen[2]), die etwa gleichzeitig mit jenen Versuchen publicirt wurden, konnte ausser Prehnitylsäure sogar noch α-Isodurylsäure, also die beiden aus dem benachbarten Trimethylbenzol ableitbaren Carbonsäuren[3]) nachgewiesen werden.

Hieraus wurde von A. Hantzsch und mir geschlossen, dass das Mesitylen aus Aceton nicht einheitlich sei, sondern Hemimellithol enthalte, während V. Meyer auf Grund seiner ausgedehnten Versuche und Erfahrungen über das Verhalten von Alkylbenzolen bei der Behandlung mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid es für wahrscheinlicher hielt, dass das Ausgangsmaterial, also das Mesitylen, einheitlich sei, und dass die Hemimellitholderivate erst in Folge der Verschiebung von Methylgruppen während dieser Synthese secundär gebildet würden.

Zur Entscheidung dieser Frage sind in beiden Instituten und in gegenseitigem Einvernehmen die einschlägigen Versuche weiter fortgeführt worden.

Ich berichte über die meinigen in Folge einer hierauf bezüglichen Publication[4]) des Hrn. Geh.-Rath V. Meyer, welche derselbe Hrn. Prof. Hantzsch vorher freundlichst zur Einsicht zugesendet hatte.

Auch ich unterzog das synthetische Mesitylen und dessen über 165° siedende Antheile, welche ich der chemischen Fabrik von Dr. König & Cie. verdanke, einer sorgfältigen Untersuchung und Prüfung auf die eventuelle Anwesenheit von Hemimellithol.

Zunächst war jedoch zu constatiren, ob sich reines Mesitylen etwa durch die Einwirkung der Schwefelsäure partiell intramolekular verändert.

Käufliches Mesitylen wurde nach Jacobsen[5]) in die Sulfosäure verwandelt und durch Ausschütteln der wässrigen Lösung der Sulfosäure mit Aether alle nicht sulfurirbaren Verunreinigungen des Mesitylens entfernt.

---

[1]) Diese Berichte 29, 846. [2]) Diese Berichte 29, 953.
[3]) Jacobsen, diese Berichte 15, 1855 und 19, 1214.
[4]) Diese Berichte 29, 2831. [5]) Ann. d. Chem. 146, 95.

Aus der in prächtigen Krystallen erhältlichen Sulfosäure wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure der Kohlenwasserstoff regenerirt.

Dieses reine Mesitylen besitzt im Gegensatze zu dem an Cajeputöl erinnernden Geruch der Handelswaare einen äusserst schwachen und milden, entfernt lauchartigen Geruch, siedet vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 163° (Bar. 747) und hat ein specifisches Gewicht von 0.864 bei 20°. Ein Theil dieses ganz reinen Mesitylens wurde nun noch einmal in die Sulfosäure übergeführt. Dieses Mal erfolgte die Sulfurirung *glatt durch die ganze Masse, ohne dass unangegriffene* Theile in den Aether gingen. Das fast ohne Verlust wieder gewonnene Mesitylen ging wieder vollständig und scharf bei 163° über. Es war somit constatirt, dass die Methylgruppen des Mesitylens selbst durch anhydridhaltige Schwefelsäure auch nicht einmal spurenweise verschoben werden.

Hierdurch war es auch erwiesen, dass, wenn Hemimellithol im Rohmesitylen vorhanden wäre, dieses nicht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton aus dem primär gebildeten Mesitylen durch secundäre Umlagerung hätte entstanden sein können.

Dieses ganz reine Mesitylen wurde nunmehr acetylirt, während zu den früheren Versuchen ein Präparat vom Sdp. 160—170° gedient hatte.

Während dort die Präexistenz von Hemimellithol vermuthet werden konnte, war derselbe hier ausgeschlossen; es musste sich also entscheiden lassen, ob die Vermuthung V. Meyer's sich bestätigte.

In der That lieferte nun dieses Mesitylen bei der Acetylirung und nachherigen Oxydation des erhaltenen Ketons ausser der symmetrischen Trimethylbenzoësäure einen kleinen Antheil einer esterificirbaren Säure, welche sich nach der Verseifung des Esters mit alkoholischer Kalilauge als die vicinale Trimethylbenzoësäure (Prehnitylsäure) vom Schmp. 168° erwies.

Auffallend war nur, dass deren Menge hier, wo ich vom reinen Mesitylen ausging, ausserordentlich gering war, namentlich im Vergleiche mit den bis zu 10 pCt. betragenden Mengen, welche ich bei den früheren Versuchen aus selbst dargestellten aber nicht durch das Sulfurirungsverfahren gereinigten Mesitylen vom Sdp. 160—170° erhalten hatte. *Indessen ist damit sicher nachgewiesen, dass auch* absolut reines Mesitylen durch Aluminiumchlorid und Acetylchlorid nicht nur in Mesitylmethylketon, sondern auch partiell in Ketone des Hemimellithols übergeführt wird.

Trotzdem konnte natürlich in den höher siedenden Nachläufen des Rohmesitylens noch das 12° höher siedende Hemimellithol enthalten sein.

Beim Fractioniren dieser Parthien ergab sich jedoch kein annähernd constant siedendes Product, wohl aber die Anwesenheit ungesättigter Verbindungen mit offenen Kohlenstoffketten.

In der Meinung, dass dieselben im Wesentlichen aus Phoron oder verwandten Ketonen beständen, wurde versucht, dieselben durch Oximirung in alkoholisch-alkalischer Lösung abzuscheiden, indess ohne Erfolg. Wohl aber reagirten die Nachläufe energisch auf Brom.

Sie wurden deshalb, nachdem die relative Indifferenz des reinen Mesitylens unter gleichen Bedingungen constatirt worden war, in Schwefelkohlenstoffverdünnung (1 : 4) mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff (1 : 20) so lange bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln versetzt, bis das Brom nicht mehr augenblicklich absorbirt wurde, sondern durch Jodkaliumstärke deutlich nachgewiesen werden konnte.

Hierdurch waren in der That die höher siedenden Producte fast vollkommen entfernt worden; denn bei der nachfolgenden Fractionirung des mehrmals mit Wasser gewaschenen Reactionsproducts siedete die Hauptmenge bei 163—165°. Von 60 g ursprünglichen Mesitylennachlaufes gingen nämlich nach der Bromirung 30 g zwischen 163—165° und 10 g von 165—177° bei zuletzt rasch steigendem Thermometer über. Der Rest verblieb als braune syrupartige Masse unter beginnender Zersetzung im Kölbchen zurück.

Die zwischen 165—177° übergegangenen Theile wurden nun sulfurirt. Hierbei wurde alles bis auf einen kleinen Antheil in Mesitylensulfosäure verwandelt. Der nicht sulfurirte Theil wurde wieder durch Ausschütteln der wässrigen Säurelösung mit Aether entfernt, und hinterblieb wie bei allen früheren Sulfurirungen des unreinen Mesitylens als ein dickflüssiges Oel, das intensiv nach Cajeputöl roch, also kein Hemimellithol sein konnte. Seine Menge betrug annähernd 1 g; es stellt wohl die kleinen Mengen der der Bromirung entgangenen ungesättigten Verbindungen dar.

Danach glaube ich Folgendes festgestellt zu haben:

Aus Aceton entsteht bei der Behandlung mit Schwefelsäure nach Fittig's Angaben als einziger Benzolkohlenwasserstoff Mesitylen. Die höher siedenden Parthien bestehen nur aus ungesättigten Verbindungen und enthalten entgegen unserer früheren Annahme kein Hemimellithol.

Hemimellitholderivate entstehen also gemäss der Vermuthung von V. Meyer nur indirect aus Mesitylen durch Umlagerung bei der Aluminiumchloridsynthese, aber nicht bei der Behandlung mit Schwefelsäure. Die Menge der entstehenden Hemimellitholderivate mag vielleicht von den bei der Acetylirung obwaltenden Umständen (Intensität der Reaction) beeinflusst werden.

Ich bin damit beschäftigt zu untersuchen, ob bei Condensation acetylenartiger Verbindungen von der Formel R.C:CH zu Benzolderivaten neben den bisher ausschliesslich nachgewiesenen symmetrischen Derivaten auch vicinale Trisubstitutionsproducte des Benzols entstehen, wie das nach der von A. Hantzsch befürworteten Condensation durch centrale Ineinanderlagerung der acetylenartigen Moleküle möglich wäre.

541. Fritz Mende: Die Spaltung der Pipecolinsäure in ihre beiden optischen Componenten.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 5. December; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Professor Dr. Ladenburg unternahm ich es, die Pipecolinsäure zu spalten.

I. Darstellung der Pipecolinsäure.

a) Oxydation des α-Picolins.

Die Fraction 127—132° des von Erkner bezogenen α-Picolins (letzteres wurde nicht durch das Quecksilberdoppelsalz gereinigt) wurde nach der Angabe von Weidel[1]) der Oxydation mittels Kaliumpermanganat unterworfen. Während aber Weidel das picolinsaure Kali in das in Wasser nicht eben leicht lösliche Kupfersalz verwandelt, welches 2—3 Mal umkrystallisirt werden muss, und aus diesem die Säure durch Schwefelwasserstoff abscheidet, wird das Kaliumsalz gleich mit titrirter Schwefelsäure zerlegt, das Gemisch zur vollständigen Trockne eingedampft, und aus demselben die Picolinsäure mit absolutem Alkohol extrahirt. Nach zweimaliger Umkrystallisation ergab sie den gewünschten Schmelzpunkt 134.5—136°.

b) Reduction der Picolinsäure[2]).

Je 6 g Picolinsäure werden in 120 g absoluten Aethylalkohols gelöst. Die siedende Lösung lässt man durch den Tropftrichter auf 23 g metallischen Natriums fliessen und giesst immer wieder siedenden Alkohol nach. Die allzu heftige Reaction, welche im Durchschnitt etwa 8—10 Minuten dauert, mildert man durch Kühlung des Reductionskolbens mit der Spritzflasche. Der erkaltete Kolbeninhalt wird salzsauer gemacht, zur Trockne eingedampft, und das Pipecolinsäurechlorhydrat von Kochsalz durch absoluten Alkohol getrennt. Die demselben anhaftenden Schmieren entfernt man durch Kochen mit

[1]) Diese Berichte 12, 1992. [2]) Diese Berichte 24, 641.

Thierkohle. Mehrmals umkrystallisirt, zeigt die salzsaure Säure denselben Schmelzpunkt, 259—261°, wie diejenige Ladenburg's.

Anstatt das Chlorhydrat in das Sulfat zu verwandeln und dieses durch Baryt zu zersetzen, wurde versucht, die Säure gleich aus dem salzsauren Salze durch Schütteln mit einem geringen Ueberschuss von kohlensaurem Silber zu erhalten. Die so gewonnene Pipecolinsäure brauchte kaum umkrystallisirt zu werden. Sie schmilzt bei 261°, reagirt, wie Ladenburg angegeben, deutlich sauer, nicht neutral[1]), und gleicht in ihren sonstigen Eigenschaften völlig der von Ladenburg hergestellten Säure.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}NO_2$.

Procente: C 55.81, H 8 53.
Gef. » » 55.76, » 8.79.

II. Spaltung der Säure.

a) Darstellung der *d*-Pipecolinsäure.

Da die Pipecolinsäure als Hexahydro-α-monocarbonsäure des Pyridins ein asymmetrisches Kohlenstoffatom hat, musste sie sich spalten lassen. Versuche, dies mit Strychnin auszuführen, blieben ohne Erfolg; es wurde daher unternommen, die Spaltung nach der Methode Ladenburg's mittels Weinsäure und fractionirter Krystallisation der Bitartrate zu bewerkstelligen.

Die heissen, alkoholischen Lösungen der zur Bildung des sauren weinsauren Salzes erforderlichen Mengen d-Weinsäure und Pipecolinsäure werden zusammengebracht. Aus der erkaltenden Lösung fällt die saure *d*-weinsaure-*d*-Pipecolinsäure in kleinen, weissen Kryställchen als dichter, breiiger Niederschlag aus. Das Bitartrat ist leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol und schmilzt bei 187°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_6$.

Procente: C 43.01, H 6.09.
Gef. » » 43.24, 43.00. » 6.21, 6.32.

Man gewinnt aus demselben die *d*-Pipecolinsäure durch einen Ueberschuss von Bleiacetat. Es wird vom unlöslichen weinsauren Blei abfiltrirt und in das Filtrat Schwefelwasserstoff geleitet, um das überschüssige essigsaure Blei als Schwefelblei zu entfernen. Durch Eindampfen zur Trockne verjagt man die freie Essigsäure und krystallisirt nun die *d*-Pipecolinsäure mehrmals aus Alkohol um. Man erhält sie so in schönen grossen Tafeln, welche leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 270°.

Bei 25° C im 100 mm-Rohr ($l = 1$) drehte eine wässrige Lösung der *d*-Säure von

$k_1 = 19.93$ pCt. um $\alpha_1 = 7.006°$ nach rechts,
$k_2 = 14.81$ » » $\alpha_2 = 5.291°$ » »
$k_3 = 9.92$ » » $\alpha_3 = 3.63°$ » »

[1]) Diese Berichte 29, Ref. 389.

Die specifischen Gewichte der 3 Lösungen waren:

$$d_1 = 1.0525,$$
$$d_2 = 1.0375,$$
$$d_3 = 1,025.$$

Daraus ergiebt sich;

$$[\alpha_1]_D = \frac{100 . \alpha}{k . d . l} = 33.399 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(I)}$$
$$(l = 1)$$
$$[\alpha_2]_D = 34.435 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(II)}$$
$$[\alpha_3]_D = 35.70 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(III)}$$

Das wirkliche Drehungsvermögen A nach der Gleichung:

$$[\alpha]_D = A + Bq$$

erhält man aus den Werthen I und III, wenn $q = 100 - k$ ist. Dann ist:

$$A = 15.00.$$

b) Darstellung der *l*-Säure.

Aus der vom *r*-Bitartrat abgesaugten Lösung wird ein etwaiger geringer Ueberschuss von Weinsäure durch essigsaures Blei entfernt, und letzteres wieder durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält ein Gemisch von *i*- und *l*-Pipecolinsäure. Es war somit zu erwarten, dass beim Zusatz von *l*-Weinsäure *l*-weinsaure *l*-Pipecolinsäure ausfallen müsse, ähnlich den Vorgängen bei der von Marckwald[1]) mit *d*- und *l*-Weinsäure ausgeführten Spaltung des *α*-Pipecolins. Es wurde zunächst die *l*-Weinsäure nach der von Marckwald angegebenen Verbesserung hergestellt und dann mit dem Säuregemisch zusammengebracht. Beim Erkalten fiel wieder ein dichter breiiger Niederschlag, *l*-weinsaure *l*-Pipecolinsäure, aus, die ganz dem rechts-Bitartrat gleicht. Im Schmelzpunktapparat schmolzen das *d*- und das *l*-Bitartrat genau gleichzeitig. Die *l*-Säure wird aus ihrem sauren *l*-weinsauren Salze ebenso gewonnen wie *d*-Säure und schmilzt wie diese bei 270°. Die Ebene des polarisirten Lichtes wurde bei 25° C im 100 mm-Rohr von einer 9.92procentigen wässrigen Lösung um 3.54° nach links gedreht. Sonst gleichen sich die *l*- und *d*-Säure völlig.

[1]) Diese Berichte 29, 42 und 42.

542. L. Darmstaedter und J. Lifschütz: Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung des Wollfettes.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. December.)

In unserer Abhandlung, Jahrg. 29, No. 9, S. 1474 dieser Berichte machten wir unter

I.

die Mittheilung, dass wir in der bei der Verseifung des Wollfettwachses erhaltenen Seifenmasse eine neue Säure, die wir Lanocerinsäure nannten und deren Umwandlungsproducte dort beschrieben wurden, gefunden hatten. Diese Säure macht den Hauptbestandtheil des in kaltem Alkohol unlöslichen Theils der Seifengruppe aus. Inzwischen hat uns auch der in kaltem Alkohol lösliche Theil der Seifenmasse beschäftigt, und es ist uns gelungen, aus diesem Theil

1. eine neue Säure $C_{16}H_{32}O_3$, für die wir den Namen Lanopalminsäure vorschlagen,
2. Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$,
3. Carnaubasäure, $C_{24}H_{48}O_2$,
4. eine ölige Säure, deren Untersuchung noch nicht vollendet ist, und
5. eine der Capronsäure ähnliche Säure, die ebenfalls noch in Untersuchung befindlich ist,

zu isoliren.

Im Nachstehenden beschreiben wir die bis jetzt als zweckmässig erkannte Art der Trennung und Reinigung dieser Körpergruppe.

Das alkoholische Filtrat vom lanocerinsauren Kalium wurde stark eingedampft, mit einer geringen Menge starken Alkohols aufgenommen, und zur klaren Lösung soviel Wasser zugesetzt, dass eine Probe nach dem Erkalten und Filtriren beim weiteren Verdünnen mit Wasser völlig klar blieb. Beim Erkalten der Lösung schied sich ein reichlicher Niederschlag ab, der fast die ganze Masse der Alkohole neben etwas mitgerissener Seife enthält. Das Filtrat wurde mit überschüssiger Chlorcalciumlösung gefällt, die Calciumsalze wurden abfiltrirt, gewaschen, im Vacuum getrocknet und mit Aceton extrahirt. Letzteres zog nur geringe Mengen von Alkoholen und unverseiftem Fett aus. Das Filtrat von den Calciumsalzen enthält eine ziemlich erhebliche Menge eines in Wasser löslichen Calciumsalzes, dessen freie dickflüssige Säure der Capronsäure ähnlich ist.

Die die Hauptmenge ausmachenden, in Wasser unlöslichen Calciumsalze wurden mit Salzsäure zersetzt, über Wasser ausgeschmolzen, und der Kuchen wie folgt behandelt.

50 g des Kuchens wurden in etwa 400 ccm Alkohol gelöst und kochend mit ungefähr der Hälfte der zur völligen Salzbildung nöthigen

Menge Magnesiumacetatlösung versetzt. Das in heissem Alkohol unlösliche Magnesiumsalz wurde auf einem Warmtrichter abfiltrirt und mit kochendem Alkohol ausgewaschen (Fract. 1a). Das alkoholische Filtrat wurde einige Stunden in der Kälte stehen gelassen, wobei sich noch eine kleine Menge Salz ausschied (Fract. 1b). Das Filtrat hiervon wurde mit überschüssiger Magnesiumacetat-Lösung versetzt, wobei sich noch eine erhebliche Menge Salz ausschied (Fract. 2a.) Nach dem Abfiltriren des Salzes wurde das Filtrat mit etwa $^1/_4$ seines Volums an Wasser versetzt. Die Lösung trübte sich stark und schied nach einigen Stunden eine kleinere Menge Magnesiumsalz aus. (Fract. 2b.).

Im Filtrat hiervon war noch eine beträchtliche Menge lösliches Magnesiumsalz enthalten, das sich beim Verdünnen mit Wasser durch die freie Essigsäure theilweise zersetzte. Es wurde auf ein kleineres Volumen gebracht, mit alkoholischem Kali neutralisirt und mit Wasser verdünnt, wobei das Magnesiumsalz fast vollständig ausfiel. (Fract. 2c.).

Bei der näheren Untersuchung der zwei Fractionen bezw. der entsprechenden Unterfractionen ergab sich, dass der in heissem Alkohol unlösliche Theil, die Fraction 1a, das einheitliche Magnesiumsalz einer anscheinend noch unbekannten Oxysäure, $C_{16}H_{32}O_3$, war. Die Fraction 1b besteht zum grössten Theil aus carnaubasaurem Magnesium, vermengt mit kleinen Mengen von myristinsaurem Magnesium. Fraction 2a besteht aus denselben 2 Salzen, doch überwiegt hier myristinsaures Salz. Die Fraction 2b enthält hauptsächlich myristinsaures Magnesium neben einer kleinen Menge Magnesiumsalz einer öligen Saure.

Die Fraction 2c endlich ist das Magnesiumsalz dieser öligen Säure.

Die Ausbeuten an freien Säuren gestalten sich folgendermaassen:

Säure $C_{16}H_{32}O_3$	beträgt	ca. 34	pCt.	der	Säuren	der	alkohollöslichen	Seifengruppe
Myristinsäure u. Carnaubasäure	»	» 51	»	»	»	»	»	»
Die ölige Säure	»	» 15	»	»	»	»	»	»

Lanopalmin-Säure, $C_{16}H_{32}O_3$.

Das in heissem Alkohol unlösliche Magnesiumsalz wurde mit 3—4 proc. alkoholischer Salzsäure übergossen und bis zur völligen Lösung gelinde erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt eine ölige Substanz aus, die erst nach einiger Zeit zu einer weichen fettigen Masse erstarrt, die nicht die freie Fettsäure ist, sondern dieselbe erst bei Behandlung mit alkoholischem Kali liefert. Der Frage, ob diese Substanz der Aethylester der eigentlichen Fettsäure oder etwa ein Anhydrid ist, können wir erst in der Folge näher treten. Sie wurde mit $^1/_2$ normal-alkoholischem Kali aufgekocht, mit Wasser verdünnt,

und die völlig klare Lösung in der Kälte mit der ausreichenden Menge verdünnter wässriger Salzsäure versetzt. Die sich ausscheidenden hellen Flocken wurden auf dem Filter gut ausgewaschen und über Wasser ausgeschmolzen. Eigenthümlich ist die Fähigkeit dieser Säure, in geschmolzenem Zustande sich mit Wasser zu emulgiren. Erwärmt man die kalt aus ihrer Salzlösung gefällte und von Salzsäure befreite Säure über Wasser, so schmelzen die weissen Flocken zunächst zu einem hellen Oel zusammen, das mit steigender Temperatur undurchsichtig und dick wird und sich beim Aufkochen resp. beim Umrühren mit dem Glasstab zu einer gelben, zusammenhängenden schwammähnlichen Masse zusammenballt, die leicht aus der Flüssigkeit mit dem Spatel herausgehoben werden kann. Auf ein Uhrglas gebracht entlässt die Substanz allmählich einen Theil des Wassers und schmilzt dabei theilweise wieder zu einem Oel, das beim Erkalten wieder Wasser aufnimmt und dann zu einer weissen, weichen und klebrigen Masse erstarrt. Erst durch längeres Trocknen auf dem Wasserbade und wiederholtes Bespritzen mit Alkohol gelingt es, das Wasser vollständig zu entfernen. Man erhält dann ein klares Oel, das schnell zu einem strahlenförmigen, krystallinischen, spröden und pulverisirbaren Kuchen erstarrt. — In diesem Zustande hat die Rohsäure bereits den Schmelzpunkt 84—85° C, enthält aber noch Spuren von Carnaubasäure resp. Myristinsäure. Die Trennung der Säuren gelingt durch Methylalkohol, in welchem Carnaubasäure schwer löslich, Myristinsäure indessen selbst in Gegenwart grösserer Mengen Wassers noch löslich ist, während die Löslichkeit der zu reinigenden neuen Säure etwa in der Mitte liegt. Es wurden 4 g der Rohsäure in 200 ccm Methylalkohol kalt gelöst, 50 ccm Wasser unter Umrühren zugesetzt und das dabei Ausgeschiedene, nachdem es sich zu Flocken zusammengeballt hatte, abfiltrirt. Die abfiltrirte Substanz enthält ausser den braunen Verunreinigungen die Carnaubasäure. Zur klaren Lösung wurden dann noch 45—50 ccm Wasser zugefügt. Nach einigem Stehen erhielt man einen dicken krystallinischen Brei, der die Hauptmenge der angewendeten Substanz bildet. Er wurde filtrirt und mit wasserverdünntem Methylalkohol gewaschen. Das Filtrat enthielt noch einen kleinen Rest gelöst, der durch viel Wasser und mit einigen Tropfen Salzsäure gefällt wurde. Die mittlere Fraction — die Hauptmenge — hatte den höchsten Schmelzpunkt (86° C.), die letzte Fraction dagegen den tiefsten von allen 3 Fractionen. Diese fractionirte Fällung aus Methylalkohol wurde mit der mittleren Fraction so lange wiederholt, bis sich ein constanter Schmelzpunkt ergab.

Die auf diese Weise gereinigte Säure trocknet zu einer weissen, pulverisirbaren Masse zusammen. Sie schmilzt klar bei 87.0° bis 88° C. und erstarrt bei 85—83° C. zu strahlenförmigen Krystallen. Sie ist

unlöslich in Wasser, löst sich aber in demselben bei Gegenwart von nur wenig Alkohol beim Kochen klar auf und erstarrt beim Erkalten zu einem weissen krystallinischen Brei. Sie ist leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln. In wässrigen Alkalien ist sie unlöslich; beim Zusatz von nur wenig Alkohol löst sie sich aber in der Wärme auf. Das auf diese Weise gebildete Kaliumsalz bleibt bei gewöhnlicher Temp. (18—20° C.) grösstentheils gelöst, scheidet sich aber bei stärkerem Abkühlen anscheinend als saures Salz bis auf einen geringen Theil aus. Neutralisirt man die kalte alkoholische Lösung der Säure in Gegenwart von Phenolphtaleïn mit alkoholischem Kali, so färbt sich die zunächst klare und farblose Lösung beim Verdünnen mit Wasser stark roth und trübt sich nach kurzer Zeit unter Abscheidung des krystallinischen sauren Salzes, während die Flüssigkeit freies Alkali enthält. Beim Aufkochen entfärbt sich die Flüssigkeit und giebt dann wieder eine klare Lösung. Beim Erkalten tritt die Rothfärbung unter Abscheidung des sauren Salzes wieder ein. Nach Abfiltriren des Niederschlags entfärbt sich das rothe Filtrat beim Kochen natürlich nicht mehr. Das neutrale Salz ist demnach in Wasser nur in der Wärme beständig, während es in der Kälte in das saure Salz und freies Alkali zerfällt. Genau so verhalten sich auch die Alkalisalze der Lanocerinsäure. Auch die Salze der alkalischen Erden sind in Wasser unbeständig. Das Ammoniumsalz scheidet sich bei niedriger Temperatur nicht aus. Das Natriumsalz ist nur beim Kochen leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten, namentlich in Gegenwart von überschüssiger Natronlauge, vollständig als weisses Krystallpulver (mikroskopische Blättchen) wieder ab. Das neutrale Salz verhält sich zu Wasser wie das Kaliumsalz. In Alkohol sind die Alkalisalze leicht löslich. Das Magnesiumsalz ist, wie erwähnt, selbst in heissem Alkohol unlöslich. Das Calciumsalz ist in kochendem abs. Alkohol ziemlich leicht löslich, schwer löslich aber schon in 95 proc. Alkohol.

Trotz der Emulsionsfähigkeit mit Wasser krystallisirt die Säure aus verdünntem Weingeist wasserfrei. Die Elementaranalysen der Säure, sowie die Bestimmungen ihrer Säurezahl mit $^1/_{10}$ normal-alkoholischem Kali stimmen zur Formel $C_{16}H_{32}O_3$. Ob diese Formel oder ein Multiplum derselben den richtigen Ausdruck für das Molekül giebt, ist zur Zeit noch nicht entschieden.

Elementaranalysen: Ber. für $C_{16}H_{32}O_3$.

Procente:	C 70.59,		H 11.76.
Gef. »	» 70.93, 70.67, 70.83,		» 11.84, 11.83, 11.89.

Bestimmung der Säurezahl.

1. 0.2346 g der Substanz der Analyse 2 absorbirte 0.048328 g KOH
2. 0.2692 » » » » » 3 » 0.05460 » »

1000 Th. der Säure neutralisiren demnach:

Ber. für $C_{16}H_{32}O_3$.	1.	2.
205.8 Th. KOH	206.0	202.8 Th. KOH.

Diese Säure scheint mit der Jordanow'schen aus α-Brompalmitinsäure erhaltenen, bei 82—83° schmelzenden α-Oxypalmitinsäure (diese Berichte 24, 939) nicht identisch zu sein. Ein directer Vergleich soll späterhin noch vorgenommen werden. In den aus den anderen Fractionen hergestellten, bei 54° und bei 73° schmelzenden Säuren haben wir die Myristinsäure und Carnaubasäure[1]) wiedererkannt. Die ölige Säure der letzten Fraction ist, wie es scheint, mit der gewöhnlichen Oelsäure identisch, doch ist sie bislang noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden.

II.

In unserer oben citirten Abhandlung war unter II bereits mitgetheilt worden, dass wir aus der völlig neutralen und fast aschefreien Alkoholmasse, nach Verjagen des Petroläthers, mehrere alkoholartige Körper erhalten haben. — Wir beschreiben im Nachfolgenden die Methoden, die uns über diese Körpergruppe Aufklärung verschafft haben.

50 g der Rohalkohole wurden in 1 L absoluten Alkohols warm gelöst, und das nach einigen Stunden bei etwa 15° C. Ausgeschiedene abfiltrirt und mit Alkohol nachgewaschen. (Fract. 1.)

Das Filtrat wurde zum Sieden erhitzt und mit heissem Wasser bis zum Entstehen einer schwachen Trübung versetzt, die durch etwas absoluten Alkohol beseitigt wurde. Nach dem Erkalten gesteht die Lösung zu einem krystallinischen Brei. Er wurde filtrirt, mit 85procentigem Alkohol nachgewaschen und auf Porzellan abgesaugt. (Fract. 2.)

Das Filtrat hiervon wurde in derselben Weise in der Wärme mit Wasser behandelt. Nach dem Erkalten scheidet sich eine erhebliche Menge blättriger Krystalle ab, die abfiltrirt und mit 75proc. Weingeist gewaschen wurden. (Fract. 3.)

Das letzte Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand stellte eine bei 20° C. dickflüssige, braune, fettartige, klebrige Masse dar, die bei niederer Temperatur ziemlich fest wird. (Fract. 4.)

Die Mengenverhältnisse der 4 Fractionen sind folgende:

Fract. 1 vom Schmelzpunkt 75—76°, weiss, theils Nadeln, theils Blättchen	6—7 g
Fract. 2 vom Schmelzpunkt 67—68°, gelblich, unter dem Mikroskop blättrig	14—16 »
Fract. 3 gelbliche glänzende Blättchen	10—11 »
Fract. 4 brauner, dickflüssiger Rückstand	14—15 »

[1]) Diese Berichte 29, 619.

Nach unseren bisherigen Beobachtungen besteht:

Fract. 1 aus mindestens drei Alkoholen, von denen zwei gesättigt und sauerstoffärmer sind und einer ungesättigt und sauerstoffreicher ist. Die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Zahlen der beiden ersteren scheinen ziemlich nahe bei einander zu liegen.

Fract. 2 ist dagegen ziemlich einheitlich und besteht hauptsächlich aus einem gesättigten Alkohol $C_{24}H_{50}O$.

Fract. 3 ist ein mit letzterem Alkohol und unverseiftem Weichfett verunreinigtes Cholesterin.

Fract. 4 besteht der Hauptmenge nach aus unverseiftem Weichfett neben einer kleineren Menge von freiem Cholesterin.

Fraction 1.

Schon nach vier- bis fünfmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol gelangt man zu einem völlig cholesterinfreien Körper, der bei 76° bis 77° schmilzt, dessen Schmelzpunkt sich durch weitere Krystallisation nicht mehr wesentlich ändert, und der auch unter dem Mikroskop ein einheitliches Bild (kleine Nadeln) giebt; trotzdem ergab die Substanz in diesem Zustande keine constanten Zahlen. Als Kriterium der weiteren Reinigung konnte daher bei vielfach wiederholter Krystallisation aus Alkohol nur die Brom-Absorptionsfähigkeit an der Hand von zahlreichen Elementaranalysen benutzt werden. Dabei stellte sich heraus, dass, so lange der Körper in Chloroformlösung Bromwasser entfärbte, er bei jeder ferneren Krystallisation höhere Kohlenwasserstoff-Zahlen lieferte, und dass diese erst mit dem Verschwinden der Brom-Absorptionsfähigkeit constant wurden. Dieses Resultat wurde erst durch 13—15maliges Umkrystallisiren aus dem 30—40fachen Volum Alkohol erreicht, wobei jedesmal die etwa gegen 50° C. ausgeschiedenen wenigen hellen Flocken abfiltrirt wurden. Die Hauptmenge der gelösten Substanz scheidet sich am reinsten nach 4—5 Stunden, bei 18—20° C. ab. Bei dieser Temperatur wurde auch filtrirt und mit Alkohol gewaschen. Durch fortdauerndes Umkrystallisiren der Substanz erhielten wir nachstehende Zahlenreihe. Die Substanz war stets wenige Grade über dem Schmelzpunkt constant getrocknet. Die constant lufttrockne Substanz verliert dabei 20.75 pCt. Wasser, was einer Formel $C_{27}H_{56}O + 6H_2O$ (mit 21.42 pCt. H_2O) entsprechen würde.

	1.	2.	3.	4.	5.
C	79.09	79.99	79.98	80.51	80.80
H	13.58	13.73	13.81	13.95	13.92

	6.	7.	8.	9.	10.	Ber. für $C_{27}H_{56}O$
C	80.87	81.45	81.47	81.35	81.45 pCt.	81.81 pCt.
H	13.97	13.93	14.04	14.03	14.04 »	14.14 »

Die Substanz war von der ersten Analyse an cholesterinfrei; das Brom-Absorptionsvermögen hielt aber bis Analyse 6 an. Die

Inconstanz der Zahlen muss also von einem ungesättigten Körper herrühren, der kein Cholesterin ist, aber auch nicht der Marchetti'sche Lanolinalkohol sein kann, da dieser in Aether unlöslich sein soll. Wir sind gegenwärtig mit der Isolirung dieses ungesättigten Alkohols aus den Mutterlaugen der zahlreichen Krystallisationen beschäftigt. Die Hauptmenge des gesättigten Theils dieser Fraction der Alkohole verändert ihre Eigenschaften nicht mehr und schmilzt constant bei 77—78°, auch wenn sie aus Aceton oder aus Eisessig umkrystallisirt wird. In diesen Lösungsmitteln sowie in Alkohol löst sie sich leicht in der Wärme und scheidet sich in der Kälte in mikroskopischen sternförmigen Nadeln aus. Die Substanz hält diese Lösungsmittel in grosser Menge so hartnäckig zurück, dass sie an der Luft selbst das Aceton erst nach mehreren Tagen loslässt. Die Substanz ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen. Durch alkoholisches Kali wird der Körper nicht angegriffen. Obschon nun der Körper bei der Oxydation Cerotinsäure mit guter Ausbeute liefert, liegt doch noch ein berechtigter Zweifel vor, ob die Substanz einheitlich ist; der Schmp. 77—78° ist trotz seiner Constanz hierüber nicht entscheidend. Bei der Oxydation dieses Körpers unter gelinden Oxydationsbedingungen zeigt der der Oxydation entgangene Theil einen ganz anderen Habitus und schmilzt constant bei 69—70°, obschon seine Verbrennungszahlen den obigen sehr nahe kommen. Auch im oxydirten Theil haben wir neben der Hauptmenge der Cerotinsäure eine kleine Menge einer in Alkohol leichter löslichen Säure von niedrigerem Schmelzpunkt constatirt.

Bei den verhältnissmässig kleinen Mengen, in welchen diese Körpergruppe im Wollfettwachs vorkommt, sind wir gezwungen, die eingehendere Untersuchung der einzelnen Körper bis zur Darstellung grösserer Mengen dieser Fraction der Alkohole aufzuschieben.

Die Oxydation des obigen, vielfach umkrystallisirten, bei 77—78° schmelzenden Körpers wurde unter theilweiser Benutzung der von Liebermann (diese Berichte 20, 962) für Coccerylalkohol angegebenen Oxydationsweise folgendermaassen ausgeführt:

5.0 g des Alkohols wurden in 75—80 ccm Eisessig gelöst, und in gelinder Wärme, bei welcher die Substanz sich noch nicht ausscheidet, 7 g in möglichst wenig Wasser gelöster Chromsäure, die mit 30 g Eisessig versetzt wurde, unter Umrühren tropfenweise zugesetzt. Die Reaction geht ruhig unter geringer Kohlensäure-Entwickelung von Statten. Das gelblich-grüne Gemisch wurde kurze Zeit gekocht, bis es eine rein grüne Farbe angenommen hatte. Hierauf wurde es in das 4—5 fache Volum Weingeist von 50 pCt. gegossen. Das nach völligem Erkalten ausgeschiedene Oxydationsproduct wurde filtrirt und mit 50 proc. Weingeist ausgewaschen. Es filtrirt so viel leichter und lässt sich auch besser auswaschen als bei Anwendung von Wasser

statt Weingeist. Das Oxydationsproduct wurde auf porösem Porzellan abgesaugt, mit überschüssigem ½ normal alkoholischem Kali übergossen, 15—20 Minuten gekocht und von dem vollkommen abgeschiedenen Chromoxyd heiss abfiltrirt. Die farblose Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer festen glasigen Gallerte. Sie wurde in dem gleichen Volum Wasser gelöst; die von etwas unangegriffenem Alkohol getrübte Lösung wurde mit Chlorcalcium gefällt, und das abgeschiedene Calciumsalz nach dem Filtriren, Waschen und Trocknen im Vacuum mit reinem Aceton im Extractionsapparat 4—5 Stunden extrahirt. Mit wässriger Salzsäure ist das extrahirte Kalksalz sehr schwer zersetzlich. Zur Darstellung der freien Säure musste daher alkoholische Salzsäure verwendet werden. Das Salz wurde damit bis zur völligen Lösung erwärmt, mit Wasser verdünnt und ausgeschmolzen. Um den dabei gebildeten Aethylester der Säure in die letztere überzuführen, wurde der nach dem Erkalten erstarrte Kuchen mit alkoholischem Kali gelöst, mit Wasser stark verdünnt und die nunmehr völlig klare Salzlösung mit verdünnter wässriger Salzsäure in der Kälte angesäuert. Die dicken, weissen Flocken wurden nach dem Filtriren und Waschen über Wasser umgeschmolzen. Die auf diese Weise erhaltene helle Rohsäure schmilzt bei 78°; erst nach 5—6maligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol[1]) erhält man ein bei 79—80° klar schmelzendes und bei 75—77° krystallinisch erstarrendes Krystallpulver, dessen Eigenschaften mit denen der Cerotinsäure übereinstimmen. Das Bleisalz schmilzt bei 113—115°. Auch die Elementaranalysen lieferten Zahlen, die zur Formel $C_{27}H_{54}O_2$ stimmen.

	1.	2.	3.	Berechnet
C.	79.85	79.05	78.90	79.02 pCt.
H.	13.48	13.29	13.25	13.17 »

Aus dem Acetonextract des Calciumsalzes scheidet sich nach dem Erkalten ein Körper in schönen silberglänzenden Blättchen aus, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aceton den constanten Schmelzpunkt 69—70° zeigte und ca. 10 pCt. der angewendeten Substanz beträgt. Zu Lösungsmitteln, Alkalien etc. verhält sich dieser Körper genau wie die bei 77—78° schmelzende Substanz vor der Oxydation.

Seine Verbrennungen ergaben:

C 81.71, 82.05 pCt. H 14.18, 14.15 pCt.

also Zahlen, die denen der Muttersubstanz sehr nahe liegen und die es unzweifelhaft machen, dass der Körper kein Oxydationsproduct, sondern ein der Oxydation entgangener Theil der ursprünglichen Substanz ist. Sehr wahrscheinlich ist es demnach, dass der ur-

[1]) Besser und leichter gelingt die Reinigung der Säure durch Umkrystallisiren des oben erwähnten gallertartigen Kaliumsalzes aus verdünntem Alkohol, in welchem das Salz der zweiten Säure leicht löslich ist, während cerotinsaures Kalium fast unlöslich ist.

sprüngliche Körper vom Schmelzpunkt 77—78° ein Gemisch von zwei einander sich sehr ähnlich verhaltenden Alkoholen ist, dem bei 79° schmelzenden Ceryalalkohol, der bei der Oxydation Cerotinsäure liefert, und einem neuen schwerer oxydirbaren, bei 69—70° schmelzenden, vielleicht isomeren Alkohol, von dem ein Theil zu der obenerwähnten niedriger schmelzenden Säure oxydirt wurde.

Fraction 2.

Carnaubylalkohol, $C_{24}H_{50}O$.

Diese Fraction, welche die überwiegende Menge der Alkohole bildet, ist viel einheitlicher, als die vorhergehende, und enthält neben kleineren Mengen Cholesterin und unverseiftem Fett ausschliesslich einen gesättigten Alkohol, der nach 5—6maligem Umkrystallisiren aus 75 bis 80 proc. Alkohol rein erhalten werden konnte. Er schmilzt bei 68° bis 69° C. und erstarrt krystallinisch bei 67—65° C. Er ist in allen Lösungsmitteln viel leichter löslich als die vorher beschriebene Alkoholgruppe der Fraction 1 und konnte daher leicht und frei von diesen erhalten werden. Sehr charakteristisch ist seine Fähigkeit Wasser zurückzuhalten. Lässt man ihn aus verdünntem Alkohol krystallisiren, indem man ihn in Alkohol löst, etwas Wasser zusetzt und langsam erkalten lässt, so erstarrt die Lösung zu einem Brei, der unter dem Mikroskop blättrig-krystallinisch aussieht. Nach dem Abfiltriren und Absaugen der sehr grossen mechanisch anhängenden Menge des Lösungsmittels auf Porzellan, trocknet der Körper sehr langsam zu einer weissen, durchscheinenden talgähnlichen Masse zusammen, die, selbst wenn sie an Gewicht nicht mehr abnimmt, nur 26.7 pCt. des wasserfreien Alkohols und 73.3 pCt. Wasser enthält.

Der Körper ist völlig neutral; er wird von alkoholischen Alkalien nicht angegriffen und absorbirt kein Brom. Die Elementaranalysen des völlig weissen, bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirten und wenige Grade über dem Schmelzpunkt getrockneten Körpers ergaben mit der Formel $C_{24}H_{50}O$ gut stimmende Zahlen:

	Gefunden 1.	2.	3.	4.	5.	Mittel	Berechnet für $C_{24}H_{50}O$.
C	81.54	81.64	81.22	81.71	81.22	81.46	81.35 pCt.
H	13.80	13.93	13.98	14.19	14.10	14.00	14.12 »

Da die procentuale Zusammensetzung bei der hohen Kohlenstoffzahl des Körpers für die Annahme einer bestimmten Formel nicht maassgebend sein kann, so wurde auch dieser Alkohol einer Oxydation mit Chromsäure unterworfen. Die Operation wurde in genau derselben Weise wie beim Alkohol der Fraction 1 vorgenommen. Die Ausbeute betrug 90—95 pCt. vom angewendeten Alkohol. Der der Oxydation entgangene Theil, der aus dem in oben angegebener Weise

hergestellten Calciumsalz des Oxydationsproductes mit Aceton extrahirt wurde, betrug circa 10 pCt. der angewendeten Substanz und bestand aus dem reinen ursprünglichen Alkohol neben etwas unverseiftem Fett.

Die freie Säure aus dem Calciumsalz, in obiger bei der Cerotinsäure beschriebener Weise isolirt, war durchaus einheitlich und schmolz schon nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 72°. Weiteres Umkrystallisiren ergab den constanten und klaren Schmelzpunkt 72 bis 73°. Die Analysen stimmen zur Formel $C_{24}H_{48}O_2$.

	Gefunden 1.	2.	3.	4.	Ber. für $C_{24}H_{48}O_2$.
C	78.89	78.65	78.08	78.14	78.26 pCt.
H	13.29	13.15	13.19	13.16	13.19 »

Ihren Eigenschaften nach konnte die Säure leicht mit der von uns bei der 1. fractionirten Verseifung des Wollfetts gefundenen und in unserer zweiten Mittheilung (diese Berichte 29, 618) beschriebenen Carnaubasäure identificirt werden. Der Alkohol muss also dementsprechend als Carnaubylalkohol angesprochen werden.

Fraction 3.

Cholesterin.

Die in glänzenden gelben Krusten erhaltene Rohsubstanz wurde aus Weingeist vielfach umkrystallisirt. Sie besteht dann aus weissen glänzenden rhombischen Blättchen, die bei 140—145° schmelzen. Die Substanz giebt selbst bei Anwendung sehr geringer Mengen die Liebermann'sche, für das Cholesterin charakteristische Farben-Reaction mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure mit grosser Schärfe. Auch die sehr charakteristischen, mit den Farben wechselnden Absorptionsspectra in Gelb und Roth fallen mit denen des Cholesterins aus Gallenstein zusammen.

Trotzdem möchten wir heute noch nicht mit Sicherheit die Identität mit dem Cholesterin aus Gallenstein aussprechen und behalten uns in dieser Beziehung weitere Mittheilungen vor. Die Mengenverhältnisse der Verseifungsproducte sind folgende:

1300 g des rohen gegen 55—60° C. schmelzenden Wollfettwachses gaben:

Masse der Rohalkohole	430 g =	33.0 pCt.
Alkoholunlösliche Seifenmasse (Lanocerinsaures Kalium roh) . . .	541 » =	41.6 »
Alkohollösliche Seifenmasse (als extrahirtes Calciumsalz)	471 » =	36.2 »
zusammen	1442 g =	110.8 pCt.

Wobei natürlich die Asche resp. das Reactionswasser berücksichtigt werden muss.

Die bereits erheblich vorgeschrittenen, aber noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen der weiteren fractionirten Verseifung des Wollfetts (Weichfett) werden den Gegenstand unserer ferneren Mittheilungen ausmachen.

Chem. Laboratorium der Lanolinfabrik von Benno Jaffé und Darmstädter, Martinikenfelde-Berlin, im November 1896.

543. Emerich Szarvasy: Ueber eine volumetrische Bestimmung des Arsens.

[Mittheilung aus dem allgem. chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Budapest.]

(Eingegangen am 9. December.)

Vor einiger Zeit habe ich eine Methode ausgearbeitet, welche eine rasche und scharfe Bestimmung des Arsens in Arsensulfiden gestattet. Diese Methode beruht auf folgendem Principe: die Sulfide werden im Sauerstoffstrome verbrannt, und das gebildete Trioxyd jodometrisch gemessen. Ich habe nun diese Methode dahin modificirt, dass dieselbe auf sämmtliche arsenhaltige Substanzen anwendbar ist, und möchte mir erlauben, dieselbe im Folgenden kurz zu beschreiben.

Bekanntlich erhält man das Arsen bei quantitativen Trennungen meistens als Sulfid; jedoch ist die gewichtsanalytische Bestimmung des Arsens in eben dieser Form eine ungemein umständliche und zeitraubende, so dass zahlreiche Versuche angestellt wurden, welche bezweckten, das Arsentrisulfid volumetrisch zu bestimmen. Diese Bemühungen[1]) führten jedoch zu keinem endgültigen Resultate, da durch keine dieser Methoden die nöthige Genauigkeit erreicht wird. Ich verzichte hier auf eine Besprechung dieser Verfahren und verweise diesbezüglich auf Friedheim und Michaelis' erschöpfende Abhandlung[2]), wo auch ausführliche Literaturangaben zu finden sind.

Ich fälle das Arsen aus seinen Verbindungen als Sulfid, benutze aber zum Filtriren keinen Trichter, sondern ein beiderseits offenes 80—100 cm langes Verbrennungsrohr. Dieses ist senkrecht eingespannt und enthält auf ca. 15 cm Entfernung von der oberen Oeffnung einen gut passenden Asbestpfropf, auf welchen man den Niederschlag bringt; das andere Ende des Rohres mündet in ein Becherglas. Ein gut bereiteter Asbestpfropf filtrirt sehr rasch und hält selbst die feinst vertheilten Niederschläge zurück. Der Niederschlag wird mit Wasser

[1]) Kessler, Poggendorff's Ann. 95, 213; 118, 17. Waitz, Fres. Z. f. anal. Chem. 10, 158 u. s. w.

[2]) Friedheim und Michaelis, Fres. Z. f. anal. Chem. 34, 505.

und, um das Trocknen zu beschleunigen, mit Alkohol und Aether ausgewaschen, wobei man darauf achtet, dass vom Niederschlage nichts an den vom Asbestpfropf weiter entfernten Röhrenwandungen haften bleibe[1]). Alsdann wird durch das schwach geneigte Rohr ein trockener Luft- oder Kohlensäure-Strom getrieben, und das Rohr am besten im Dampftrockenschranke oder auch vorsichtig mit freier Flamme erwärmt. Wichtig ist, dass die Röhre innerlich vollständig ausgetrocknet werde, denn eventuell zurückbleibende Feuchtigkeit würde schwefelige Säure absorbiren, was beim Titriren einen Fehler verursachen würde. War das Wasser durch Alkohol und Aether verdrängt, so beansprucht das Trocknen höchstens eine halbe Stunde. Nachdem der Niederschlag und die ganze Röhre vollkommen trocken sind, verschliesst man das andere Ende mit einen Pfropfen aus Glaswolle, welcher ca. 10 cm von der Mündung entfernt sei und gut passe, damit der Sauerstoffstrom kein sublimirendes Arsentrioxyd mit sich reissen kann. Nun beginnt man Sauerstoff hindurch zu leiten und erhitzt die Röhre zwischen den beiden Stopfen unmittelbar hinter dem Substanzpfropf bis zur gelinden Rothgluth, stellt die Flamme darunter, dass das Rohr an dieser Stelle während des ganzen Versuches glühend bleibe, damit eventuell unverbrannt sublimirendes Sulfid an dieser Stelle verbrenne. Man beginnt nun, mit einer anderen Flamme die Substanz zu erwärmen, und achtet darauf, dass sich nicht die ganze Menge auf einmal entzünde, sondern nur theilweise abbrenne. Das gebildete Arsentrioxyd sublimirt hinter dem glühenden Ring krystallinisch an die Röhrenwandungen. Sollte dieses Sublimat schwach gelb gefärbt sein, so bedeutet dies, dass noch unverbranntes Sulfid mitsublimirte. Dies wäre möglich, wenn entweder zu wenig Sauerstoff vorhanden war, oder die Erhitzung zu rasch vor sich ging; in diesem Falle lässt man das Rohr erkalten, stellt den Sauerstoffstrom ein und treibt das ganze Sublimat zurück zum Asbestpfropfen; beginnt man nun von Neuem Sauerstoff hindurch zu leiten, so kann man das fein vertheilte Arsentrisulfid leicht verbrennen.

Nachdem die Verbrennung zu Ende, wird das Schwefeldioxyd durch einen Luftstrom verdrängt. Das erkaltete Rohr wird schief und zwar so eingespannt, dass derjenige Theil, welcher den Glaswollpfropfen enthält, oben ist, und die arsenige Säure durch Natronlauge von den Rohrwandungen abgelöst; schliesslich wird das Natriumarsenit mit 400—500 ccm Wasser heruntergespült; 30—40 ccm 10proc. Natronlauge genügen in der Regel, um das gebildete Arsentrioxyd herunter zu lösen.

[1]) Am zweckmässigsten ist es, die Flüssigkeit durch einen Trichter — mit entsprechend langer Röhre — zu giessen.

Die Lösung wird schwach salzsauer gemacht, mit Natriumbicarbonat übersättigt und jodometrisch gemessen; die Jodlösung ist auf sublimirtes Arsentrioxyd gestellt.

Der Vortheil dieser Methode ist, dass dieselbe, wie nachstehende Beleganalysen zeigen, sehr genau und in kurzer Zeit ausführbar ist; sämmtliche Operationen — nachdem das Arsen schon als Sulfid gefällt ist — erfordern ungefähr zwei Stunden. Am vortheilhaftesten ist es, wenn man zur Verbrennung 0.2—0.3 g Arsensulfid hat.

Beleganalysen:

In vacuo sublimirtes Arsentrioxyd wurde in Natronlauge gelöst, mit Salzsäure übersättigt, das Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt, das gebildete Sulfid verbrannt.

As_2O_3:	0.1426 g	0.2047 g	0.2480 g	0.3172 g	0.3310 g.
Ber. Procente: As	75.779				
Gef. » »	75.61	75.59	75.64	75.83	75.63.

In vacuo destillirtes chemisch reines Arsentrisulfid wurde direct verbrannt.

As_2S_3:	0.3021 g	0.2113 g	0.3124 g.
Ber. Procente: As:	60.958		
Gef. » »	60.81	60.87	60.73.

Hat man ein Arsensulfid als solches, z. B. Auripigment, Realgar u. s. w. zu analysiren, so lässt sich mit dieser Methode natürlich auch die Bestimmung des Schwefels verbinden, denn man hat weiter nichts zu thun, als das aus dem Verbrennungsrohr austretende Schwefeldioxyd in Bromwasser zu leiten und nach bekannten Methoden zu bestimmen.

544. J. W. Brühl: Stereochemisch-spectrische Versuche.

[Erste Mittheilung.]

(Auszug aus Z. physikal. Chem. 21, 385 [1896]).

(Eingegangen am 8. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

Es ist zwar seit einiger Zeit festgestellt, dass gewisse Arten von ortsisomeren Körpern kein gleichartiges spectrisches Verhalten zeigen. Dies ist u. a. bei Verbindungen beobachtet worden, in welchen zwei ungesättigte Atomcomplexe vorkommen, etwa C=O und C=C—C. Dasjenige Isomere, in welchem die ungesättigten Gruppen direct vereinigt sind, zu O=C—C=C—C, besitzt stets grösseres Refractions- und Dispersions-Vermögen als dasjenige, in welchem die beiden Gruppen mittelbar, zu C=C—C—C=O, verbunden sind. In der Regel aber verhalten sich bekanntlich die stellungsisomeren Körper isospectrisch, so z. B. die Fettsäuren und Ester, die Alkohole unter einander, die Ketone und Aldehyde, die ortsisomeren Benzolabkömmlinge, wie die Xylole nebst Aethylbenzol u. s. w. Die verschiedene Reihenfolge der Atome ist also, bestimmte Gruppirungen ausgenommen, in der Regel von keinem oder nur untergeordnetem spectrischen Einfluss, insofern

nur der Sättigungszustand der Isomeren gleich ist. Es schien daher von vornherein wenig wahrscheinlich, dass bei Körpern, deren constitutive Verschiedenheit nur auf einer abweichenden Orientirung im Raume beruht, also bei den Stereomeren, ein merkbar differenzirtes spectrisches Verhalten sollte experimentell sicher nachweisbar sein. Auch hatten in der That frühere Versuche von J. H. Gladstone [1]), C. Knops [2]), F. Eykman [3]) gezeigt, dass die aliphatischen stereomeren Säuren, wie Fumar- und Maleïn-Säure, Mesacon- und Citracon-Säure etc. und ihre Ester jedenfalls nur recht geringe spectrische Verschiedenheiten aufweisen, die nicht in allen Fällen mit Bestimmtheit constitutiven Einflüssen zugeschrieben, vielmehr auch wohl auf Rechnung möglicher Versuchsfehler hätten gesetzt werden können. Ich war daher überrascht, als ich bei der Prüfung zweier mir von Hrn. C. Liebermann übergebener und als stereomer geltender Verbindungen, nämlich Zimmtsäure und Allozimmtsäure, fand, dass dieselben ein ganz entschieden abweichendes spectrometrisches Verhalten besitzen. Der Gegenstand gewann aber noch ein allgemeineres Interesse, als es sich herausstellte, dass die beiden mir von Hrn. Joh. Wislicenus überlassenen Tolandichloride, bei denen eine andere Art der Verschiedenheit als eine räumliche zur Zeit überhaupt nicht denkbar ist, sich in der That ganz anders als die Zimmtsäuren und zwar in der von vornherein erwarteten Weise verhalten.

Obwohl ich in der Untersuchung des spectrischen Verhaltens als stereomer geltender Körper noch keineswegs zu einem Abschlusse gelangt bin, so sehe ich mich, da in jüngster Zeit auch von anderer Seite einige Beobachtungen der Art veröffentlicht worden sind [4]), doch genöthigt, meine bisherigen Ergebnisse jetzt schon mitzutheilen.

An den hier vorliegenden Untersuchungen haben sich durch Ueberlassung kostbaren Beobachtungsmaterials ausser den schon genannten HHrn. C. Liebermann und Joh. Wislicenus noch die HH. K. Auwers, E. Bamberger und A. Hantzsch in bereitwilligster Weise betheiligt. Ferner ist mir weiteres Material von denselben und noch von anderen Fachgenossen theils schon übergeben, theils in Aussicht gestellt worden, sodass eine umfassendere Bearbeitung des Gegenstandes zu erwarten ist. Ich benutze die Gelegenheit, um meinem Danke für die freundliche Förderung dieser Untersuchungen auch öffentlich Ausdruck zu verleihen.

Die im Folgenden zu besprechenden Körper sind zum Theil in homogenem, flüssigem Zustande, zum Theil aber in Lösungen zur Untersuchung gekommen, und zwar:

[1]) Diese Berichte 14, 2540 (1881), vergl. ebend. J. W. Brühl, S. 2736.
[2]) Ann. d. Chem. 248, 175 (1888).
[3]) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 12, 161 (1893).
[4]) P. Walden, Z. physikal. Chem. 20, 377 u. 569 (1896).

1. Monobrompseudobutylen,	$CH_3 . CH$ ‖ $BrC . CH_3$	Beide flüssig und von Hrn. Wislicenus dargestellt.
2. Bromwasserstoffdimethylacetylen,	$CH_3 . CH$ ‖ $CH_3 . CBr$	
3. α-(plansymm.) Tolandichlorid,	$C_6H_5 . CCl$ ‖ $C_6H_5 . CCl$	Von Hrn. Wislicenus. In Lösungen untersucht.
4. β-(axialsymm.) Tolandichlorid,	$C_6H_5 . CCl$ ‖ $ClC . C_6H_5$	
5. Syn-Anisaldoxim,	$CH_3O . C_6H_4 . CH$ ‖ $N—OH$	Von Hrn. Hantzsch. In Lösungen untersucht.
6. Anti-Anisaldoxim,	$CH_3O . C_6H_4 . CH$ ‖ $HO—N$	
7. α-Benzilmonoxim,	$C_6H_5 . C . CO . C_6H_5$ ‖ $N—OH$	Von Hrn. Auwers. In Lösungen untersucht.
8. β-Benzilmonoxim,	$C_6H_5 . C . CO . C_6H_5$ ‖ $HO—N$	
9. α-Nitroformaldehydrazon,	$NO_2 . CH=N . NHC_6H_5$ oder $NO_2 . CH_2 . N=NC_6H_5$ (?)	Von Hrn. Bamberger. In Lösungen untersucht.
10. β-Nitroformaldehydrazon,	do.	

Von diesen in einander überführbaren Isomeren 9 und 10, aus Nitromethan und Diazobenzol erhalten, ist bisher nur die β-Verbindung beschrieben [1]). Welche der obigen Structurformeln den beiden Isomeren zukommt, lässt sich zur Zeit weder aus dem chemischen, noch aus dem optischen Verhalten feststellen. Dagegen scheint die Annahme, dass dem einen Isomeren die Hydrazon-, dem anderen die Diazo-Form zugeschrieben werden könnte, durch das spectrische Verhalten dieser Körper, welches sich als vollkommen gleich ergab, ausgeschlossen zu sein. Denn nach allen Erfahrungen in der Spectrochemie der Stickstoffverbindungen darf es als höchst unwahrscheinlich bezeichnet werden, dass derartige Sättigungsisomere isospectrisch sein könnten. Da sowohl die eine wie die andere jener Structurformeln die Existenz zweier stereomeren Formen zulässt, so glaube ich vielmehr, dass hier in der That räumliche Isomerie vorliegt.

---

[1]) E. Bamberger, diese Berichte 27, 159 (1894).

11. Zimmtsäure, $C_6H_5.CH \parallel HC.CO.OH$
12. Allozimmtsäure, $HC.C_6H_5 \parallel HC.CO.OH$

} Von Hrn. Liebermann. In Lösungen untersucht.

13. Cinnamylidenessigsäure, $C_6H_5.CH{=}CH.CH \parallel HC.CO.OH$
14. Allocinnamylidenessigsäure, $HC.CH{=}CH.C_6H_5 \parallel HC.CO.OH$

} Von Hrn. Liebermann. In Lösungen untersucht.

15. Zimmtsaures Methyl, $C_6H_5.CH \parallel HC.CO.OCH_3$
16. Allozimmtsaures Methyl, $HC.C_6H_5 \parallel HC.CO.OCH_3$

} Von Hrn. Liebermann. Flüssig.

17. Zimmtsaures Aethyl, von mir dargestellt
18. Allozimmtsaures Aethyl, von Hrn. Liebermann

} flüssig.

19. Anti-*m*-Dibromdiazobenzolcyanid, $Br_2C_6H_3N{=}N.CN$ oder $Br_2C_6H_3.N \parallel N.CN$ (?)
20. Syn-*m*-Dibromdiazobenzolcyanid, $Br_2C_6H_3.N \parallel NC.N$ oder $Br_2C_6H_3.N.CN \parallel N$ (?)

Die beiden letzten Isomeren sind von Hrn. Hantzsch dargestellt, aber noch nicht beschrieben worden. Sie sind beide fest und wurden in Lösungen untersucht. Es ist selbstverständlich, dass alle hier erwähnten Körper im Zustande möglichster Reinheit zur Bearbeitung kamen.

Das Refractionsvermögen der gelösten Stoffe berechnete man aus der Mischungsgleichung von Biot und Arago. Bezeichnet $\mathfrak{R}_1$ das Brechungsvermögen der Lösung, $\mathfrak{R}_2$ das des Lösungsmittels, $\mathfrak{R}$ dasjenige der gelösten Substanz und p den Procentgehalt an letzterer, so ist das Brechungsvermögen von 100 Gewichtstheilen der Lösung:

$$100\,\mathfrak{R}_1 = p\,\mathfrak{R} + (100 - p)\,\mathfrak{R}_2$$

und hieraus das specifische Brechungsvermögen des gelösten Körpers:

$$\mathfrak{R} = \frac{100\,\mathfrak{R}_1 - (100 - p)\,\mathfrak{R}_2}{p}$$

Als Maass des Brechungsvermögens wurde der Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{(n^2+2)\,d} = \mathfrak{R}$ benutzt. Die Differenz dieser Werthe für violettes und rothes Wasserstofflicht, $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$, ergab die Grösse des Dispersionsvermögens.

Tabelle I. Specifische und Molekular-Refraction und -Dispersion der gelösten Körper.

No.			Molekulargewicht P	Lösungsmittel	Gelöste Substanz in Procenten	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{N}$			$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}$		
						$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
1.	Monobrompseudobutylen	C_4H_7Br	135	—	100	0.2053	0.2066	0.0071	27.71	27.89	0.96
2.	Bromwasserstoffdimethylacetylen	»	»	—	100	0.2050	0.2063	0.0071	27.67	27.85	0.97
3.	α-(plansymm.) Tolandichlorid	$C_{14}H_{10}Cl_2$	249	α-Bromnaphtalin	3.649	0.2853	0.2889	0.0181	71.04	71.93	4.50
4.	β-(axialsymm.) Tolandichlorid	»	»	»	3.648	0.2845	0.2878	0.0181	70.85	71.66	4.50
3a.	α-(plansymm.) Tolandichlorid	$C_{14}H_{10}Cl_2$	249	Benzol	10.757	0.2846	0.2874	0.0183	70.86	71.57	4.56
4a.	β (axialsymm.) Tolandichlorid	»	»	»	10.754	0.2847	0.2879	0.0183	70.90	71.68	4.56
5.	Syn-Anisaldoxim	$C_8H_9O_2N$	151	Benzylalkohol	6.992	0.2911	0.2943	0.0206	43.95	44.45	3.11
6.	Anti-Anisaldoxim	»	»	»	7.007	0.2899	0.2936	0.0210	43.77	44.33	3.17
5a.	Syn-Anisaldoxim	$C_8H_9O_2N$	151	Essigester	9.417	0.2970	0.3001	0.0211	44.85	45.31	3.19
6a.	Anti-Anisaldoxim	»	»	»	9.416	0.2982	0.3027	0.0217	45.03	45.71	3.27
7.	α-Benzilmonoxim	$C_{14}H_{11}O_2N$	225	Benzylalkohol	16.792	0.2933	0.2963	0.0182	65.99	66.67	4.09
8.	β-Benzilmonoxim	»	»	»	16.744	0.2949	0.2980	0.0191	66.36	67.06	4.28
7a.	α-Benzilmonoxim	$C_{14}H_{11}O_2N$	225	Benzylalkohol	12.922	0.2929	0.2961	0.0187	65.91	66.62	4.21
8a.	β-Benzilmonoxim	»	»	»	12.904	0.2943	0.2975	0.0192	66.22	66.94	4.31
9.	α-Nitroformaldehydrazon	$C_7H_7O_2N_3$	165	Phenylessigester	10.743	0.3177	0.3328		52.42	54.91	
10.	β-Nitroformaldehydrazon	»	»	»	10.783	0.3187	0.3324		52.59	54.84	
9a.	α-Nitroformaldehydrazon	$C_7H_7O_2N_3$	165	Benzylalkohol	13.492	0.3229	0.3389		53.27	55.92	
10a.	β-Nitroformaldehydrazon	»	»	»	13.503	0.3229	0.3389		53.28	55.92	

Tabelle II. Specifische und Molekular-Refraction und -Dispersion der gelösten Körper.

No.			Molekulargewicht P	Lösungsmittel	Gelöste Substanz in Procenten	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{R}$ $\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}$ $\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
11.	Zimmtsäure	$C_9H_8O_2$	148	Aethylalkohol	14.356	0.3053	0.3098	0.0279	45.19	45.85	4.12
12.	Allozimmtsäure	»	»	»	14.398	0.2929	0.2965	0.0204	43.35	43.88	3.02
11 a.	Zimmtsäure	$C_9H_8O_2$	148	Aethylalkohol	9.960	0.3048	0.3088	0.0276	45.12	45.70	4.08
12 a.	Allozimmtsäure	»	»	»	41.544	0.2940	0.2973	0.0205	43.51	43.99	3.04
11 b.	Zimmtsäure	$C_9H_8O_2$	148	Benzylalkohol	10.515	0.2975	0.3014	0.0260	44.03	44.61	3.85
12 b.	Allozimmtsäure	»	»	»	10.377	0.2901	0.2933	0.0192	42.93	43.41	2.85
13.	Cinnamylidenessigsäure	$C_{11}H_{10}O_2$	174	Benzylalkohol	3.961	0.3342	0.3121	0.0533	58.16	59.52	9.27
14.	Allocinnamylidenessigsäure	»	»	»	3.957	0.3290	0.3361	0.0503	57.25	58.48	8.75
13 a.	Cinnamylidenessigsäure	$C_{11}H_{10}O_2$	174	Methylalkohol	4.638	0.3514	0.3618	0.0582	61.15	62.95	10.13
14 a.	Allocinnamylidenessigsäure	»	»	»	4.641	0.3439	0.3523	0.0530	59.84	61.30	9.23
13 b.	Cinnamylidenessigsäure	$C_{11}H_{10}O_2$	174	Aceton	8.663	0.3472	0.3547	0.0558	60.42	61.72	9.70
14 b.	Allocinnamylidenessigsäure	»	»	»	8.666	0.3385	0.3456	0.0510	58.91	60.13	8.87
15.	Zimmtsaures Methyl	$C_{10}H_{10}O_2$	162	—	100	0.3008	0.3044	0.0227	48.73	49.31	3.67
16.	Allozimmtsaures Methyl	»	»	—	100	0.2957	0.2988	0.0190	47.91	48.40	3.08
17.	Zimmtsaures Aethyl	$C_{11}H_{12}O_2$	176	—	100	0.3047	0.3082	0.0217	53.62	54.24	3.82
18.	Allozimmtsaures Aethyl	»	»	—	100	0.2987	0.3017	0.0182	52.58	53.10	3.19
19.	Anti-*m*-Dibromdiazobenzolcyanid	$C_7H_3Br_2N_3$	289	Essigester	2.924	0.2141	0.2172		61.87	62.76	
20.	Syn- »	»	»	»	2.910	0.2058	0.2103		59.48	60.77	
19 a.	Anti *m*-Dibromdiazobenzolcyanid	$C_7H_3Br_2N_3$	289	Chloroform	5.154	0.2111	0.2177		61.01	62.92	
19 b.	Anti- »	»	»	»	2.968	0.2110	0.2180		60.97	63.01	
20 a.	Syn- »	»	»	»	9.087	0.2019			58.36		
20 b.	Syn- »	»	»	»	4.948	0.2019	0.2071		58.34	59.86	
19 c.	Anti *m*-Dibromdiazobenzolcyanid	$C_7H_3Br_2N_3$	289	Benzol	6.000	0.1978	0.2030		57.17	58.67	
19 d.	Anti- »	»	»	»	2.973	0.1968	0.2029		56.88	58.62	
20 c.	Syn- »	»	»	»	9.466	0.1916	0.1958		55.39	56.58	
20 d.	Syn- »	»	»	»	5.147	0.1908	0.1958		55.14	56.60	
19 e	Anti-*m*-Dibromdiazobenzolcyanid	$C_7H_3Br_2N_3$	289	α Bromnaphtalin	9.477	0.1981	0.2038		57.21	58.89	
19 f.	Anti- »	»	»	»	4.836	0.1963	0.2016		56.72	58.27	
20 e.	Syn- »	»	»	»	9.418	0.1936			55.94		
20 f.	Syn- »	»	»	»	4.836	0.1921	0.1966		55.52	56.83	

Die Zusammenstellung des gesammten Beobachtungsmaterials liess unter den bearbeiteten 20 Körpern zwei grundsätzlich verschiedene Arten erkennen. Diese beiden Kategorien sind in den vorstehenden Tabellen I und II getrennt aufgeführt.

In Bezug auf die aus Lösungen nach dem oben bezeichneten Berechnungsverfahren abgeleiteten Zahlenwerthe des Refractions- und Dispersions-Vermögens haben die Versuche zunächst gelehrt, dass man strenge zu unterscheiden hat zwischen Lösungen in ein und demselben Medium und solchen in verschiedenen Mitteln.

Der Einfluss der wechselnden Concentration, bei gleichbleibendem Lösungsmittel, ergiebt sich bei den Körpern beider Kategorien als gleichartig. Man findet ausnahmslos, dass die Zahlenwerthe jeder einzelnen Verbindung von der innerhalb recht weiter Grenzen wechselnden Concentration sehr wenig abhängig sind. Und zwar zeigt sich diese Erscheinung bei allen hier benutzten, indifferenten, organischen Solventien. Die Differenzen im Brechungsvermögen eines Körpers, der in dem nämlichen Medium, aber in verschiedenen Concentrationen gelöst ist, erreichen in keinem einzigen Falle die Versuchsfehler, welche bei den homogenen Flüssigkeiten durch die ungleiche Qualität der Präparate verursacht werden können, etwa 3 Einheiten in der dritten Decimale der Werthe von $\mathfrak{N}$. Verhältnissmässig etwas grösser, aber nicht wesentlich, sind die Abweichungen hinsichtlich des Dispersionsvermögens $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$, welche für homogene Flüssigkeiten den Betrag von 0.0003 zu erreichen pflegen.

Hat sich so die Wirkungsgrösse wechselnder Concentration bei den hier bearbeiteten Versuchsobjecten und Lösungsmitteln als eine zu vernachlässigende ergeben, so zeigte sich ganz anderes hinsichtlich des Einflusses der verschiedenen Natur der Medien auf das optische Verhalten ein und derselben gelösten Substanz. Aber auch in dieser Beziehung zeigen die Verbindungen der Tabelle I und II noch keine principielle Verschiedenheit.

Man findet, dass in weitaus den meisten Fällen sowohl das Refractions- als auch das Dispersions-Vermögen eines Körpers, wenn er in verschiedenartigen Medien gelöst wird, sehr viel höhere Unterschiede aufweist, als dies bei unverändertem Solvens, aber wechselnder Concentration vorkommt. Die grosse Mehrzahl der Abweichungen überschreitet weit die vorher bezeichneten Fehlergrenzen, namentlich in Bezug auf das Dispersionsvermögen. In der ausführlichen Abhandlung ist ein Zusammenhang zwischen diesem specifischen Einfluss der verschiedenen Solventien und ihren und der gelösten Körper optischen Eigenschaften nachgewiesen.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass man das wahre Refractions- und Dispersions-Vermögen einer festen Substanz — im homogenen Zustande — aus demjenigen ihrer Lösungen nur mehr oder

minder näherungsweise ermitteln kann. Nichtsdestoweniger lassen sich isomere Verbindungen ganz gut in Lösungen spectrometrisch vergleichen, da chemisch indifferente Solventien nicht in sehr abweichender Weise auf isomere Verbindungen einwirken.

Es zeigt sich nun, dass die hier untersuchten und als stereomer betrachteten Isomeren sich in manchen Fällen gleich (isospectrisch), in anderen verschieden (heterospectrisch) verhalten und dass dies nicht nur in Lösungen, sondern ebenso auch im homogenen Zustande stattfindet.

Prüft man die in Tabelle I vereinigten Ergebnisse, so lehrt ein Blick auf die drei letzten Columnen, dass alle hier angeführten isomeren Verbindungen unter einander sehr nahe gleiche Molekularrefraction zeigen und auch angenäherte, obwohl weniger genau übereinstimmende Molekulardispersion. Das Nämliche ergiebt sich natürlich in Bezug auf die nebenstehende specifische Refraction und Dispersion $\mathfrak{R}$ und $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$. Man ersieht aus diesen letzteren Zahlenwerthen zugleich am bequemsten, dass die Unterschiede im Refractionsvermögen bei den hier verglichenen Isomeren in keinem Falle die vorher bezeichnete Fehlergrenze (0.003) erreichen. In Bezug auf die Dispersionswerthe werden die Versuchsfehler, welche bei homogenen Flüssigkeiten vorkommen (0.0003), durch die hier bei einigen gelösten Isomeren auftretenden Differenzen allerdings überschritten, aber auch diese Abweichungen sind noch keine übermässigen, und vielleicht durch die schwierigere Bearbeitung von Lösungen erklärbar.

Die in Tabelle I zusammengestellten Stereomeren sind olefinische und aromatische Kohlenwasserstoffhaloïde, Oxime und Hydrazone. Ihr annähernd isospectrisches Verhalten ist das nämliche, ob homogen oder in verschiedenartigsten Solventien gelöst und in Concentrationen zwischen 3 und 100 pCt., wenngleich mit der Natur der benutzten Medien die absoluten Zahlenwerthe der Constanten bei den gelösten Stereomeren zum Theil recht erheblich variiren.

Ganz andere Resultate ergeben sich nun bei dem Vergleich des Zahlenmaterials der Tabelle II.

Bei keinem einzigen Paare der hier verzeichneten Isomeren findet eine Uebereinstimmung des spectrometrischen Verhaltens statt. Das Refractionsvermögen zeigt in allen Fällen Abweichungen, welche die möglichen Versuchsfehler bei weitem überschreiten; noch grösser sind die Unterschiede hinsichtlich des Dispersionsvermögens. Auch hier erweist sich das Endresultat insofern unabhängig von der Qualität des benutzten Lösungsmittels und von der jeweilig eingehaltenen Concentration, als diejenige isomere Verbindung, welche in irgend einem Medium und in irgend einer Verdünnung die grösseren Constanten

ergeben hat, auch für jede andere Art des Solvens und der Concentration die grösseren Zahlenwerthe liefert.

Die Tabelle 2 enthält aromatische Säuren und ihre Ester und Diazocyanide. Ebenso wie die Säurepaare Zimmtsäure und Allozimmtsäure, Cinnamyliden- und Allocinnamyliden Essigsäure verhalten sich auch die Methylester und die Aethylester der beiden erstgenannten Säuren. Auch in ihren Estern besitzt die Zimmtsäure erheblich grössere Constanten als ihr Alloisomeres. Diese Feststellung ist wichtig: erstens, weil sich daraus ergiebt, dass das heterospectrische Verhalten dieser Säuren nicht an die Säureeigenschaft gebunden ist, sondern sich auch auf die Ester überträgt, zweitens, weil die an gelösten Körpern beobachteten Erscheinungen durch analoge Befunde bei homogenen Flüssigkeiten aufs Neue bestätigt werden.

Sehr bemerkenswerth ist nun der Umstand, dass bei allen diesen heterospectrischen Verbindungen das beständigere, höher schmelzende und schwerer lösliche Isomere auch stets das grössere Refractions- und Dispersions-Vermögen besitzt, gleichgültig ob es sich um Säuren, Ester oder Diazocyanide handelt.

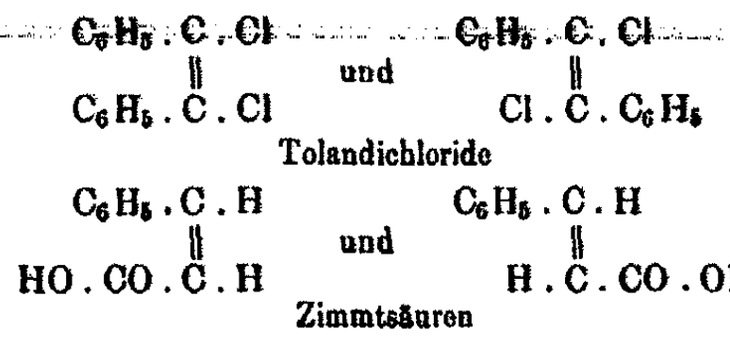
Wie schon eingangs erwähnt wurde, sind bereits früher von Gladstone, Knops, Eykman aliphatische Säuren, welche man für stereomer hält, resp. deren Ester, optisch untersucht worden; neuerdings hat auch Walden einige Beobachtungen dieser Art mitgetheilt. Es zeigte sich, dass auch olefinische Säuren, wie Fumar- und Maleïn-Säure, Mesacon- und Citracon-Säure u. s. w., resp. deren Ester, sich spectrisch von einander unterscheiden. Wenn auch die Unterschiede bei derartigen olefinischen, stereomeren Säuren geringer sind, als dies bei den aromatischen der Fall ist, und die Differenzen zum Theil noch innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler fallen, so ergiebt sich doch wieder das mit meinen eigenen Versuchen übereinstimmende Resultat, dass überall bei der beständigeren Modification die Constanten etwas grösser sind.

Man kommt daher zu dem Ergebnisse, dass unter den bisher als stereomer betrachteten Verbindungen sich zwei, optisch grundsätzlich verschiedene Kategorien erkennen lassen. Die Repräsentanten der einen erweisen sich, wie dies für raumisomere Gebilde von vornherein zu erwarten war, als von nahezu gleichem Refractions- und Dispersions-Vermögen, die anderen dagegen besitzen abweichendes Brechungs- und noch mehr differirendes Zerstreuungs-Vermögen.

Dieses Verhalten scheint keineswegs von dem aliphatischen oder aromatischen Charakter abhängig. Denn als isospectrisch erwiesen sich sowohl aliphatische, als aromatische Kohlenwasserstoffhaloïde, als heterospectrisch aliphatische und aromatische Säuren. Die Hydrazone und die Oxime schliessen sich dem isospectrischen Typus an, die Diazocyanide dagegen nicht diesem, sondern den heterospectrischen Säuren und Estern.

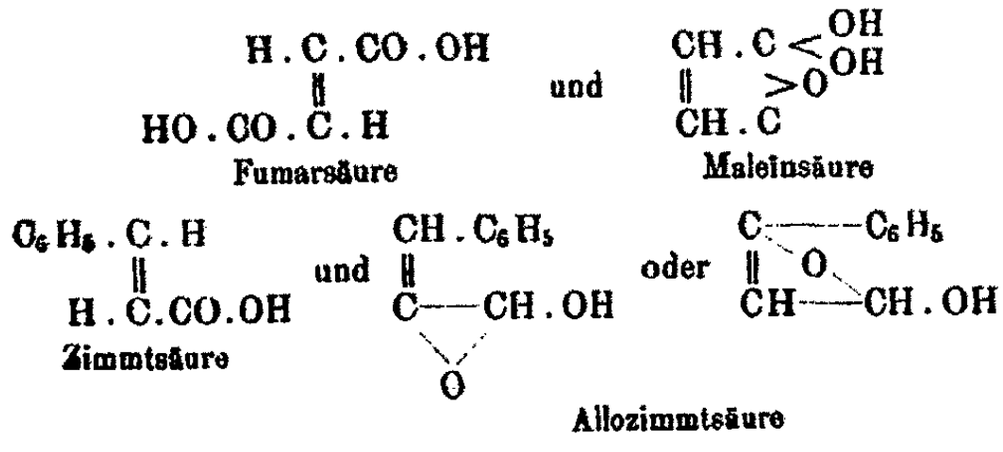
Obwohl im Vorstehenden ein ansehnliches Material mitgetheilt wurde, und ferner die Bestimmungen einer Reihe anderer Beobachter vorliegen, so bedarf das merkwürdige und gänzlich unerwartete Resultat doch entschieden noch weiterer experimenteller Bestätigung. Aus diesem Grunde möchte ich mich auch betreffs der Erklärung der bisherigen Befunde nur mit allem Vorbehalt und ohne jegliche Verbindlichkeit für künftige Ergebnisse ausdrücken.

Die obigen Beobachtungen lassen sich offenbar in verschiedener Weise interpretiren. Erstens könnte angenommen werden, dass es hinsichtlich der optischen Wirkung zweierlei Arten von Stereomerie gebe. Obgleich dies nun a priori wenig wahrscheinlich aussieht und man zur Zeit auch wohl kaum einen stichhaltigen Grund angeben könnte, weshalb zwei stereomere Paare von der Form



sich optisch so ungleich verhalten sollten, so ist ja die Möglichkeit noch unbekannter Ursachen, und vielleicht der verschiedenen Wirksamkeit der ungleichen Atomgruppen, nicht in Abrede zu stellen. Darauf könnte ja möglicherweise auch die grössere Verschiedenheit unter aromatischen als unter aliphatischen stereomeren Säuren oder Estern beruhen.

Zweitens wäre aber in Betracht zu ziehen, dass die isospectrischen Isomeren, die Kohlenwasserstoffhaloïde, die Oxime und Hydrazone, wirklich nur stereomer, die heterospectrischen Säuren, Ester und Diazocyanide dagegen structurisomer seien. Obwohl die letztere Annahme zur Zeit bei den meisten Chemikern Zweifeln begegnen dürfte, und dies allerdings nicht grundlos, so ist doch auch sie nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen. Für die Fumar- und Maleïn-Säure sind ja schon mehrfach structurverschiedene Formeln discutirt worden, wie z. B. von Anschütz. In der That würden Auffassungen, wie etwa



mit der Beobachtung übereinstimmen, dass die Maleïnsäure, Allozimmtsäure und die anderen Verbindungen desselben labilen Typus geringere Refraction und Dispersion als die stabileren Isomeren besitzen. Ebenso ist ja für die isomeren Diazocyanide Structurisomerie im Sinne von

$$C_6H_5 . N = N . CN \quad \text{und} \quad C_6H_5 . \underset{\underset{CN}{|}}{N} = N$$

denkbar.

Ob eine der hier erwähnten Interpretationen, und eventuell welche, zutreffend ist, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Zum Schluss möchte ich hier noch einen anderen Umstand berühren. Vergleicht man die beobachtete Molekular-Refraction und -Dispersion der im vorstehenden untersuchten Körper mit den aus den chemischen Formeln berechenbaren Werthen, so zeigt sich, dass nur bei den beiden ersten Verbindungen, olefinischen Kohlenwasserstoffhaloïden, Uebereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Zahlenwerthen besteht. Bei allen übrigen Substanzen, sei es im homogenen flüssigen Zustande, sei es gelöst in irgend welchen Medien, überschreiten die beobachteten Zahlenwerthe die zur Zeit aus der chemischen Zusammensetzung a priori berechenbaren. Die Natur der Solventien ist hierbei von nebensächlicher Bedeutung, da die Differenzen unter den beobachteten Werthen ein und desselben Körpers bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel viel geringer sind, als die Abweichungen zwischen den Resultaten der Beobachtung einerseits und denjenigen der Berechnung nach der chemischen Formel anderseits.

Betrachten wir nun die Körper, bei denen sich dieser Mangel an Uebereinstimmung ergiebt, näher, so zeigt sich die Ursache desselben sofort. Bei allen findet man nämlich eine Anhäufung optisch sehr wirksamer Atomcomplexe. So ist bei den Tolandichloriden eine Aethylengruppe beiderseits mit je einem Phenylrest direct verkettet. Nun ist schon längst durch Gladstone's, Eykman's u. A. und auch durch meine eigenen Arbeiten bekannt, dass eine unmittelbare Verknüpfung von Aethylen- und Phenyl-Gruppen die spectrometrischen Constanten der Körper ausserordentlich erhöht. Bei der Zimmtsäure, Allozimmtsäure und ihren Estern, ebenso bei der Cinnamyliden- und Allocinnamyliden-Essigsäure sind gleichfalls Aethylen- und Phenyl-Gruppen direct vereinigt. Ausserdem ist aber bei diesen Substanzen noch die Aethylengruppe unmittelbar mit einem optisch gleichfalls sehr wirksamen Carbonylrest verkettet. Dass alle Δl Carbonsäuren, welche also die Gruppirung $C = C - CO$ aufweisen, auch die aliphatischen, ebenso die Aldehyde und Ketone von dieser Structur und namentlich alle derartigen Derivate der aromatischen

Reihe, erhöhte Constanten besitzen, ist aber durch meine früheren Untersuchungen längst bekannt. Die gefundenen, ausserordentlich hohen Molekular-Refractionen und -Dispersionen bei den in der vorliegenden Abhandlung untersuchten Verbindungen waren also keineswegs unerwartet, vielmehr mit absoluter Sicherheit vorauszusehen.

Bei der Anwendung der spectrischen Untersuchungsmethode in der Terpenchemie, wo diese Methode als heuristisches Hülfsmittel sich ja so vielfach bewährt hat und auch als solches allgemein anerkannt wird, ist es nun in neuster Zeit, und zwar bei den campherartigen Verbindungen, vorgekommen, dass die Resultate der spectrischen Diagnose und der chemischen Reaction sich nicht immer decken. Während ein solcher Körper chemisch als Keton functionirt, verhält er sich in gewissen Fällen optisch als ein ungesättigter Alkohol (Enol). Dieser scheinbare Widerspruch wird wohl unter Umständen dadurch seine Erklärung finden, dass gewisse, der Tautomerisation fähige Oxyterpene sich in Lösungen thatsächlich ketisiren, während sie im homogenen Zustande Enole darstellen. In anderen Fällen aber wird die scheinbare Divergenz der optischen und der chemischen Ergebnisse vielleicht auf den vorher erwähnten constitutiven Einflüssen beruhen. Ich habe bereits in der Discussion eines Vortrages des Hrn. Knoevenagel bei der diesjährigen Naturforscherversammlung darauf hingewiesen, dass gewisse ungesättigte Terpenketone durch die benachbarte ($\Delta 1$) Stellung der Aethylen- und der Carbonyl-Gruppe erhöhte Molekularrefraction acquiriren und dadurch optisch als ungesättigte Alkohole erscheinen könnten, indem das spectrische Aequivalent der Complexe

$$C=C=\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH \quad \text{und} \quad C=C-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=C$$

annähernd gleich wird. Man darf erwarten, dass sich diese feineren constitutiven Unterschiede durch Combination der chemischen und der spectrischen Methoden werden feststellen, und dass sich so z. B. wird nachweisen lassen, ob ein ungesättigtes Terpenketon der Form $\Delta 1$ angehört, ob also die Aethylen- und die Carbonyl-Gruppe benachbart sind oder nicht.

Heidelberg, im December 1896.

545. W. Marckwald und Aug. Bott: Ueber das 1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid.

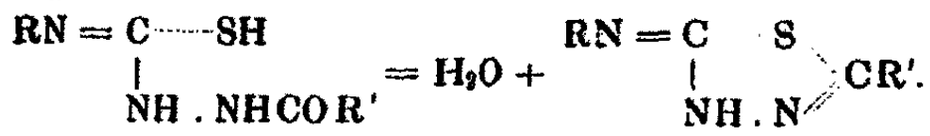
[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin; vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juli von W. Marckwald.]

(Eingegangen am 15. December.)

Eine kürzlich erschienene Abhandlung von M. Freund[1]) beschäftigt sich mit der Frage der Raumformeln gewisser Derivate des Thiosemicarbazids. Seitdem der Eine von uns die Stereoisomerie der aromatischen Thiosemicarbazide aufgefunden und nachgewiesen hat[2]), ist diese Erscheinung der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, über welche demnächst an anderer Stelle im Zusammenhange berichtet werden soll. Es lag daher nahe, auch die Derivate des unsubstituirten Hydrazins, sowie eines aliphatischen Hydrazins in den Rahmen dieser Untersuchungen einzubeziehen. Indessen sind hier Stereoisomere bisher nicht aufgefunden worden. Mit Bezug auf diese Frage schien uns eine Beobachtung, die Pulvermacher[3]) am 4-Phenylthiosemicarbazid gemacht, aber nicht näher verfolgt hat, der Beachtung werth. Der genannte Autor hat gefunden, dass die Thiosemicarbazide von der allgemeinen Form

$$RNH.CS.NHNH_2$$

bei der Einwirkung von Säuren oder deren Chloriden in Säurederivate übergehen, welche entweder schon unter den Bedingungen ihrer Entstehung oder durch Einwirkung von Acetylchlorid unter Wasserabspaltung Thiobiazoline bilden:



Diese Eigenschaft theilte auch das 4-Phenylthiosemicarbazid mit seinen aliphatischen Homologen. Nur gegenüber dem Benzoylchlorid verhielt es sich abweichend. Bei der Einwirkung dieses Chlorids auf das genannte Carbazid erhielt Pulvermacher zwei isomere Verbindungen, deren Zusammensetzung darauf hinwies, dass sie aus dem intermediär gebildeten Benzoylphenylthiosemicarbazid durch Austritt der Elemente des Wassers entstanden waren. Die eine war alkalilöslich, die andere schien ihm indifferent gegen Säuren und Basen, während das erwartete Thiobiazolin basischen Charakter hätte haben sollen. Pulvermacher hat diese Verbindungen nur kurz beschrieben und eine Deutung der Erscheinung nicht zu geben versucht.

Bei einer Wiederholung des Versuches konnten wir zunächst feststellen, dass der alkaliunlösliche Körper nur in untergeordneter Menge

[1]) Diese Berichte 29, 2483. [2]) Diese Berichte 25, 3098.
[3]) Diese Berichte 27, 613.

entsteht. Um in den Gang der Reaction besser eindringen zu können, gingen wir vom Benzoylphenylthiosemicarbazid aus, welches wir aus Benzoylhydrazid und Phenylsenföl erhielten. Als diese Verbindung mit Acetylchlorid behandelt wurde, entstand nun zu unserer Ueberraschung in ganz normaler Weise das

Diphenylimidothiobiazolin, $C_6H_5N = \begin{matrix} C & S \\ | & \\ NH.N \end{matrix} CC_6H_5$,

welches sich mit dem von Pulvermacher erhaltenen, alkaliunlöslichen Körper als identisch erwies. Diese Verbindung besitzt, ihrer Constitution entsprechend, basischen Charakter. Die gegentheilige Angabe Pulvermacher's rührt wohl daher, dass das salzsaure Salz in Wasser schwer löslich ist, und die Verbindung daher in Salzsäure unlöslich erscheint. Wie die zahlreichen homologen Verbindungen, welche Pulvermacher beschrieben hat, giebt sie ein Nitrosoderivat und lässt sich acetyliren.

Ganz anders aber verläuft die Wasserabspaltung aus dem Benzoylphenylthiosemicarbazid, wenn man dasselbe unter völlig gleichen äusseren Bedingungen statt mit Acetylchlorid mit Benzoylchlorid behandelt. Die Ringbildung führt dann zum

Diphenylimidobiazolylmercaptan, $\begin{matrix} HS.C.NC_6H_5 \\ \\ \ddot{N}.N \end{matrix} CC_6H_5$,

derselben Verbindung von saurem Charakter, die Pulvermacher aus Benzoylchlorid und Phenylthiosemicarbazid erhalten hat. Der Nachweis für die Constitution dieser Verbindung wird im Folgenden einwandsfrei erbracht.

Dieselbe Verbindung entsteht auch wenn das Benzoylphenylthiosemicarbazid längere Zeit über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird. Diese Bildungsweise steht also in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der von Freund soeben veröffentlichten Untersuchung über das Verhalten der Säurederivate von aliphatisch substituirten Thiosemicarbaziden in der Hitze.

Die Thatsache, dass zwei Verbindungen von so ähnlichem chemischen Charakter wie Acetylchlorid und Benzoylchlorid unter durchaus gleichen äusseren Bedingungen lediglich als wasserentziehende Mittel angewandt den Gang der Reaction in ganz verschiedenem Sinne beeinflussen, scheint uns sehr bemerkenswerth. Sie mahnt zu besonderer Vorsicht bei Schlüssen, die aus solchen Reactionen in Bezug auf stereochemische Fragen gezogen werden.

Experimenteller Theil.

1-Benzoyl-4-Phenylthiosemicarbazid,

$C_6H_5 . NH . CS . NH . NH . CO . C_6H_5$.

Diese Verbindung entsteht beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Phenylsenföl und Benzoylhydrazid. Sie scheidet sich in weissen, in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslichen Krystallen aus, die bei 162° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 15.5.
Gef. » » 15.7.

Diphenylimidothiobiazolin, $C_6H_5N = C(NH.N)—S—CC_6H_5$.

Benzoylphenylthiosemicarbazid wurde unter guter Kühlung mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Acetylchlorid übergossen und dann auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt. Die Masse verflüssigt sich zuerst und erstarrt dann zu einem gelben Krystallbrei, der ein Gemenge der durch Wasserabspaltung gebildeten Base und ihres Chlorhydrates darstellt. Derselbe wird mit Alkali verrieben, abgesogen und mit Alkohol ausgewaschen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man die Base in rein weissen, verfilzten Krystallen, die bei 200° schmelzen. Sie stimmt im Schmelzpunkt, sowie in allen übrigen Eigenschaften mit dem alkaliunlöslichen Körper überein, den Pulvermacher aus 4-Phenylthiosemicarbazid und Benzoylchlorid erhalten hat. Zur weiteren Bestätigung diente eine Schwefelbestimmung.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3S$.
Procente: S 12.64.
Gef. » » 12.67.

Die Salze der Base sind in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. Lösst man die Base in möglichst wenig alkoholischer Salzsäure und fügt eine wässrige Platinchloridlösung zu, so fällt das Platinsalz zunächst amorph aus, wird aber schnell krystallinisch.

Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{11}N_3S)_2H_2PtCl_6$.
Procente: Pt 21.29.
Gef. » » 20.95.

Mit Acetylchlorid liefert die Base ein Acetylderivat, welches direct entsteht, wenn das Benzoylphenylthiosemicarbazid mit einem reichlichen Ueberschuss von Acetylchlorid zur Reaction gebracht wird. Es schmilzt bei 140° und ist in heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem mässig löslich.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_3SO$.
Procente: C 65.07, H 4.40, N 14.24.
Gef. » » 64.75, » 4.69, » 14.44.

Wenn man in die mit Chloroform aufgeschlämmte Base trockenes Salpetrigsäureanhydrid einleitet, so geht sie schnell in Lösung. Aus der Lösung scheidet sich bald die Nitrosoverbindung in feinen, gelbrothen Nädelchen aus, die aus Eisessig umkrystallisirt wurden.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_4SO$.

Procente: N 19.36.
Gef. » » 19.73.

Diphenylimidobiazolylmercaptan, $\begin{array}{l} HS.C.N.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad C.C_6H_5 \\ \quad\quad N.N \end{array}$

Wenn man das Benzoylphenylthiosemicarbazid mit Benzoylchlorid in geringem Ueberschuss übergiesst, so tritt unter spontaner Erwärmung Lösung ein. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade erstarrt die Lösung grösstentheils. Der Krystallbrei wird mit einem Gemenge von Chloroform und Aether gewaschen und nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so weisse, verfilzte Nadeln, welche bei 187° schmelzen, in Aether und kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol leicht löslich sind. Die Verbindung ist alkalilöslich. Die Lösung in verdünnter Natronlauge scheidet auf Zusatz von starker Lauge ein schön krystallisirtes Natriumsalz ab. Aus der Lösung dieses Salzes scheiden Säuren die Verbindung unverändert ab. Diese Verbindung ist identisch mit dem von Pulvermacher erhaltenen alkalilöslichen Körper, obwohl derselbe einen um 7° niedrigeren Schmelzpunkt fand. Dass dieselbe Verbindung auch beim Erhitzen des Benzoylphenylthiosemicarbazids über den Schmelzpunkt entsteht, ist bereits erwähnt worden. Ihre Zusammensetzung ist bereits von Pulvermacher festgestellt und wurde durch eine Schwefelbestimmung bestätigt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3S$.

Procente: S 12.64.
Gef. » » 12.85.

Um die Constitution der Verbindung sicher zu stellen, genügte es, die Hydrosulfürgruppe in derselben zu erweisen, da alsdann nur die angenommene Formel in Betracht kommt. Zu dem Zwecke wurde die Verbindung mit Jodmethyl zur Reaction gebracht, wodurch die Bildung eines Sulfids zu erwarten stand. Jodmethyl wirkt in der Kälte nur sehr wenig ein. Wird aber das Mercaptan mit dem fünffachen seines Gewichtes an Chloroform und einem geringen Ueberschuss von Jodmethyl in einem verschlossenen Gefäss eine halbe Stunde auf 100° erhitzt, so geht es in Lösung. Beim Erkalten scheiden sich weisse Krystalle des Jodmethylats aus, deren Menge durch Zusatz von Aether zur Chloroformlösung noch vermehrt wird. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Aether ist das Salz völlig rein. Es ist in Wasser und Aether wenig, in Chloroform, Aceton,

Benzol leicht, in Alkohol sehr leicht löslich, und schmilzt nicht unzersetzt.

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

Procente: J 32.07.
Gef. » » 32.48.

Durch Alkalien wird die Base in weissen Krystallen abgeschieden. Sie kommt aus Ligroïn in weissen, bei 164° schmelzenden Nädelchen heraus, ist in Wasser, Aether und Ligroïn schwer, in Chloroform, Aceton, Benzol und besonders Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3S$.

Procente: C 67.42, H 4.87, N 15.73.
Gef. » » 67.11, » 4.99, » 15.88.

Das salzsaure und schwefelsaure Salz ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich; ersteres schmilzt bei 161°, letzteres gegen 250°. Das Platinsalz fällt als gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag.

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{13}N_3S)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 20.66.
Gef. » » 20.55.

Das Pikrat bildet gelbe, bei 137° schmelzende Kryställchen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3S . C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 16.94.
Gef. » » 17.05.

Um nachzuweisen, dass in der Base die eingeführte Methylgruppe am Schwefel haftet, wurde versucht, aus derselben Methylmercaptan abzuspalten. Dies gelang indessen nicht. Wohl aber wurde aus der Base durch Erhitzen mit Salpetersäure Methansulfosäure erhalten. Bei einem Versuche, den Schwefelgehalt der Base nach Carius' Methode zu bestimmen, wurde aus der mit Salpetersäure auf 200° erhitzten Substanz keine Schwefelsäure abgeschieden. Es wurden nunmehr zwei Glasröhren mit je ½ g der Base und 9 ccm rauchender Salpetersäure beschickt und zwei Stunden lang auf 170—180° erhitzt. Darauf wurde der Röhreninhalt eingedampft, die Salpetersäure durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Silbercarbonat versetzt. Nach dem Abfiltriren vom überschüssigen Carbonat wurde die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedunstet. Beim Erkalten schied sich das methansulfosaure Silber in citronengelben Krystallen aus.

Analyse: Ber. für CH_3SO_3Ag.

Procente: Ag 53.12.
Gef. » » 53.87.

Hierdurch ist erwiesen, dass in dem Methylirungsproduct ein Sulfid vorliegt, das also auch dem Diphenylimidobiazolylmercaptan

die angenommene Constitution zukommt. In Uebereinstimmung damit entsteht bei der Oxydation des Methylsulfids das zugehörige Sulfon:

$$C_6H_5 . N . C . SO_2 . CH_3$$
$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$$
$$N . N.$$

Zur Gewinnung desselben wurde die vorbeschriebene Base mit einer verdünnten, wässrigen Lösung der berechneten Menge Kaliumpermanganat bis zur Entfärbung gekocht. Da hierbei noch viel unveränderte Base zurückblieb, so wurde noch die zwei- bis dreifache Menge Permanganat zugefügt und, nachdem Entfärbung eingetreten war, die Lösung vom abgeschiedenen Braunstein abfiltrirt. Der Niederschlag wurde mit siedendem Alkohol ausgezogen, aus dem sich beim Erkalten das Sulfon in filzigen Nadeln abschied, die nach einmaligem Umkrystallisiren bei 176° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3SO_2$.

Procente: C 60.20, H 4.35, N 14.05, S 10.70.
Gef. » » 60.32, » 4.57, » 15.31, » 11.04.

Diphenylimidobiazol, $HC . N . C_6H_5$ / $C . C_6H_5$ / $N . N$.

W. Marckwald und A. Wohl[1]) haben gezeigt, dass sich aus Verbindungen, welche den Atomcomplex $HSC \begin{matrix} N. \\ N: \end{matrix}$ enthalten, durch Oxydationsmittel der Schwefel häufig glatt als Schwefelsäure eliminiren lässt. Die Allgemeinheit dieser Reaction hat sich bisher bei mannigfaltigen Verbindungen bewährt. Sie führt auch bei dem hier besprochenen Mercaptan zu dem erwarteten Resultat. Wenn man die Verbindung mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, so geht sie unter heftiger Reaction in Lösung. Dabei entsteht neben Schwefelsäure das Salz einer Base, die sich durch Alkali als voluminöser, schwach gelblicher Niederschlag abscheiden lässt. Nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder aus Ligroïn ist die Base rein weiss und schmilzt bei 142°. Sie ist in Wasser sehr schwer, in Benzol und Ligroïn mässig, in Alkohol, Chloroform und Aceton leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3$.

Procente: C 76.02, H 4.98, N 19.00.
Gef. » » 75.90, » 5.18, » 19.02.

Das **Platinsalz** der Base fällt aus der salzsauren Lösung derselben auf Zusatz von Platinchlorid als gelbrother, krystallinischer Niederschlag. Es zersetzt sich gegen 160°.

---

[1]) Diese Berichte 22, 568.

Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{11}N_3)_2H_2PtCl_6$.
Procente: Pt 22.79.
Gef. » » 23.02.

Das Pikrat fällt in gelben, bei 174° schmelzenden Kryställchen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3 . C_6H_3N_3O_7$.
Procente: N 18.66.
Gef. » » 18.71.

Berlin, den 29. November 1896.

546. W. Marckwald und E. Sedlaczek: Ueber einige Derivate des Methylhydrazins.

[Aus dem II. Berliner Chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juli von Hrn. W. Marckwald.)
(Eingegangen am 5. Dezember.)

Thiosemicarbazide aus aliphatischen Hydrazinen sind bisher noch sehr wenig untersucht worden. Wir haben daher aus Methylhydrazin und Senfölen einige dieser Körperklasse angehörige Verbindungen dargestellt und das 1-Methyl-4-phenylthiosemicarbazid näher untersucht. Stereoisomere Verbindungen haben wir nicht aufzufinden vermocht. Die Reactionen des Methylphenylthiosemicarbazids machen es wahrscheinlich, dass dieser Verbindung die Antiform

$$\begin{array}{c} C_6H_5NHCSH \\ \| \\ CH_3 . NH . N \end{array}$$

zukommt, welche bei den Derivaten des Methylhydrazins im Gegensatz zu denjenigen aromatischer Hydrazine beständig zu sein scheint, so dass eine Umlagerung in die Synform nicht gelingt.

1,4-Dimethylthiosemicarbazid, $CH_3NH . CS . NH . NH . CH_3$, entsteht beim Vermischen ätherischer Lösungen von Methylsenföl und Methylhydrazin. Es fällt in weissen Kryställchen aus, die bei 138° schmelzen, in heissem Wasser und Alkohol leicht, in der Kälte, sowie in Aether schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_3H_9N_3S$.
Procente: N 35.3.
Gef. » » 35.5.

1-Methyl-4-äthylthiosemicarbazid,
$C_2H_5NH . CS . NH . NH . CH_3$,

entsteht aus Aethylsenföl wie die obige Verbindung. Es ist in Alkohol, Benzol und warmem Wasser leicht, in Aether und Ligroïn wenig löslich und schmilzt bei 84°.

Analyse: Ber. für $C_4H_{11}N_3S$.

Procente: N 31.5.

Gef. » » 31.8.

Diese beiden Thiosemicarbazide sind starke Basen. Aus dem letzeren wurde ein Platinsalz dargestellt, welches aus der wässrigen Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid als braunrother, krystallinischer Niederschlag ausfällt. Die Analyse zeigte, dass das Carbazid in diesem Salz sich als zweisäurige Base befindet.

Analyse: Ber. für $C_4H_{11}N_3S . H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 35.9.

Gef. » » 36.1.

1 - Methyl - 4 - phenylthiosemicarbazid,

$C_6H_5NH . CS . NH . NH . CH_3$,

ist bereits von v. Brüning[1]) beschrieben worden. Da E. Fischer und Hunsalz[2]) gefunden haben, dass das Thiosemicarbazid aus Phenylsenföl und Acetalylhydrazin die Constitution

$$C_6H_5 . NH . CS . \underset{\underset{NH_2}{|}}{N} . CH_2CH(OC_2H_5)_2$$

besitzt, da es durch salpetrige Säure in Acetalylphenylthioharnstoff umgewandelt wird, so war die Frage zu prüfen, ob dem Methylphenylthiosemicarbazid vielleicht die entsprechende Formel $C_6H_5 . NH . CS . N(CH_3) . NH_2$ zukäme. Dies ist indessen nicht der Fall. Salpetrige Säure wirkt auf das Carbazid nur spaltend unter Bildung von Phenylsenföl ein.

Das Methylphenylthiosemicarbazid ist ebenfalls basisch und bindet ein Molekül Salzsäure. Man erhält das Salz in weissen Krystallen, wenn man die gesättigte, alkoholische Lösung der Base mit viel concentrirter Salzsäure versetzt. In Alkohol ist das Salz sehr leicht, in Wasser etwas schwerer, in Salzsäure sehr schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_3H_{11}N_3S . HCl$.

Procente: Cl 16.3.

Gef. » » 17.0.

Wenn man dieses Salz erhitzt, so schmilzt es gegen 120° unter Gasentwickelung zusammen, erstarrt aber gegen 130° wieder und schmilzt dann erst gegen 230°. Beim ersten Schmelzen entweicht Schwefelwasserstoff. Ein quantitativer Versuch zeigte, dass die Substanz 8.3 pCt. an Gewicht verlor. Wenn aus zwei Molekülen der Verbindung sich ein Molekül Schwefelwasserstoff abspaltet, so musste der Gewichtsverlust 7.8 pCt. betragen. Der Rückstand besteht aus einem Gemenge von salzsaurem Methylhydrazin und dem Chlorid

[1]) Ann. d. Chem. 253, 11. [2]) Diese Berichte 27, 2203.

einer Base, welches aus dem salzsauren Methylphenylthiosemicarbazid nach der folgenden Gleichung entsteht:

$$2\,(C_6H_5NH\,.\,CS\,.\,NH\,.\,NH\,.\,CH_3)HCl$$
$$= H_2S + CH_3\,.\,NH\,.\,NH_2\,.\,HCl + C_{15}H_{14}N_4S\,.\,HCl.$$

Das Chlorid der neuen Base bleibt zurück, wenn man die Schmelze mit Wasser auslaugt. Ebenso wie in Wasser, ist es auch in Alkohol schwer löslich. Zur Abscheidung der Base wurde das Chlorid mit Alkohol übergossen, zum Sieden erhitzt und tropfenweise Natronlauge hinzugefügt. Dabei tritt vollständige Lösung ein. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Base krystallinisch ab. Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wird sie in weissen, bei 175° schmelzenden Krystallen erhalten.

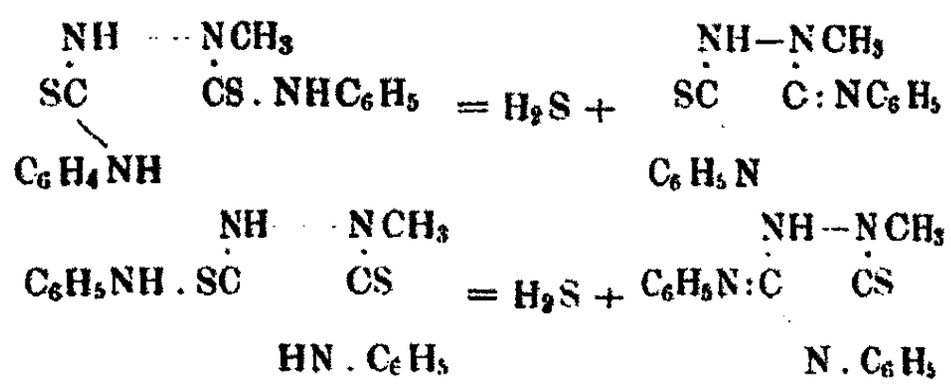
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_4S$.
Procente: C 63.3, H 4.9, N 19.8, S 11.3.
Gef. » » 63.8, » 5.4, » 19.9, » 11.6.

Das Platinsalz der Base fällt aus der alkoholischen Lösung derselben auf Zusatz von Platinchlorid als gelber, krystallinischer Niederschlag.

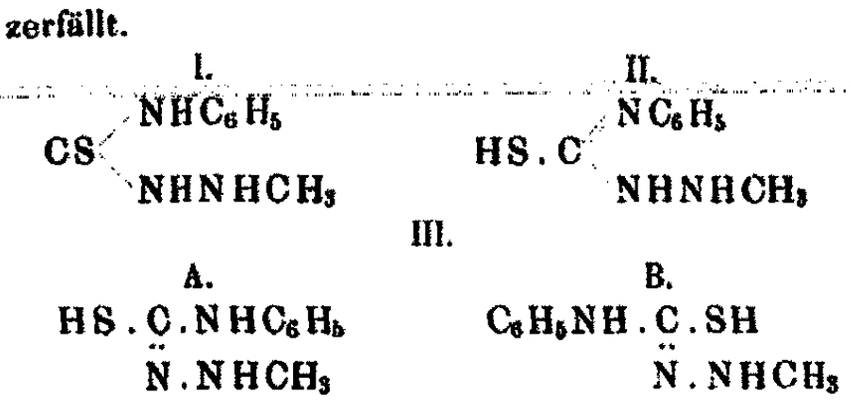
Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{14}N_4S)_2H_2PtCl_6$.
Procente: Pt 19.9.
Gef. » » 19.4.

Für die Erkenntniss der Constitution der Base ist eine andere Bildungsweise derselben von Wichtigkeit. Sie entsteht, wenn Methylphenylthiosemicarbazid mit der äquimolekularen Menge Phenylsenföl etwas über 100° erhitzt wird unter Schwefelwasserstoffentwickelung. Man erhält eine Schmelze, welche beim Verreiben mit Alkohol krystallinisch erstarrt. Nach dem Absaugen der Mutterlauge hinterbleibt ein Gemenge der neuen Base mit unverändertem Methylphenylthiosemicarbazid, welchem erstere Verbindung durch Aether entzogen werden kann. Ihre Bildung erklärt sich durch die Annahme, dass bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf das Carbazid intermediär das Methyldiphenylhydrazodithiocarbonamid, $C_6H_5\,.\,NH\,.\,CS\,.\,NH\,.\,N(CH_3)\,.\,CS\,.\,NH\,.\,C_6H_5$, entsteht, analog der von M. Freund und Wischewianski[1]) beschriebenen Bildung der Dithiohydrazocarbonamide aus Senfölen und Hydrazin. Wie diese Verbindungen unter der Einwirkung von Kohlenstoffoxychlorid Schwefelwasserstoff unter Bildung des Triazolringes abspalten, so geht das Methylhydrazodithiocarbonamid schon im Entstehungszustande in das Triazolderivat über. Dabei kann die Abspaltung von Schwefelwasserstoff in zweierlei Weise erfolgen. Die Entscheidung über den Verlauf der Reaction vermögen wir nicht zu treffen.

[1]) Diese Berichte 26, 2877.



Für die Constitution des 1-Methyl-4-phenylthiosemicarbazids kommen drei Formeln in Betracht, von denen die dritte noch in zwei raumisomere zerfällt.



Die Formel $C_6H_5NHCSN(CH_3)NH_2$ ist oben bereits widerlegt worden. Formel I wird dadurch ausgeschlossen, dass das Carbazid mit Jodmethyl unter Bildung eines Sulfids reagirt. Wenn man das Carbazid in Chloroformlösung mit Jodmethyl versetzt und einige Stunden stehen lässt, so erhält man nach dem Abdunsten des Lösungsmittels einen Syrup, der beim Verreiben mit Aether zu weissen Krystallen erstarrt. Dieselben schmelzen bei 91°, sind in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Aether wenig löslich und stellen das Jodhydrat einer sehr zersetzlichen Base dar. Dieselbe wird durch Alkali in Freiheit gesetzt, zerfällt aber alsbald unter Abspaltung von Methylmercaptan, welches beim Erwärmen in Strömen entweicht.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}N_3S.HJ$.

Procente: J 39.2.

Gef. » » 39.1.

Gegen die Annahme der Formeln II und III B für das Carbazid spricht dessen Reaction mit Phosgen. Dabei entsteht unter Bildung von zwei Molekülen Chlorwasserstoff eine Verbindung, für die sich die Constitution

nachweisen lässt. Die Entstehung dieser Verbindung ist nur mit Formel III A zu vereinbaren.

Die Einwirkung von Phosgen auf das Carbazid vollzieht sich glatt, wenn man das letztere in einen Ueberschuss von in Toluol ge-

löstem Phosgen portionsweise einträgt, einige Stunden stehen lässt und dann auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Geruch nach Phosgen verschwunden ist. Das Reactionsproduct wird abgesogen, mit Benzol nachgewaschen und getrocknet. Hierauf löst man es in Alkali, um es von etwas unangegriffenem Ausgangsmaterial zu trennen, und fällt nach der Filtration mit Salzsäure am besten in der Hitze aus. Die neue Verbindung scheidet sich dann krystallinisch ab. Sie ist in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol sehr wenig, in Amylalkohol reichlich löslich. In siedendem Wasser löst sie sich zwar schwer, krystallisirt aus der Lösung aber beim Erkalten gut aus.

Analyse: Ber. für $C_9H_9N_3OS$.

Proc.: C 52.2, H 4.3, N 20.8, S 15.5.
Gef. » » 52.4, » 4.5, » 20.8, » 15.9.

Die Verbindung schmilzt bei 163°, erstarrt aber alsbald wieder, indem sie eine eigenthümliche Umlagerung erleidet. Es entsteht eine isomere, bei 212° schmelzende Verbindung von gleichfalls saurem Charakter, die in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Der hochschmelzende Körper entsteht aus dem niedrig schmelzenden auch schon bei längerem Erhitzen auf etwa 140°. Da die Umlagerung sich quantitativ vollzieht, so konnte von einer Analyse der entstehenden Verbindung Abstand genommen werden. Beide Verbindungen sind äusserlich wenig unterschieden. Die niedriger schmelzende Verbindung reagirt neutral, die andere sauer. Dementsprechend reagirt die Lösung der ersteren in der berechneten Menge Natronlauge alkalisch, die Lösung der letzteren aber neutral. Beide Lösungen geben mit den Salzen der meisten Schwermetalle Niederschläge, die sich in mehr oder minder hohem Grade unterscheiden. Das Silbersalz der niedriger schmelzenden Verbindung bildet einen weissen, amorphen Niederschlag, der sehr unbeständig ist und bei der Analyse keine scharf stimmenden Zahlen liefert. Es wurden einige Procente mehr Silber gefunden, als sich auf die Formel $C_9H_8N_3OSAg$ berechnen. Dagegen ist das Silbersalz des höher schmelzenden Körpers krystallinisch, beständig und leicht rein zu erhalten.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_3OSAg$.

Procente: Ag 34.4.
Gef. » » 34.9.

Charakteristisch ist für die Lösung der Alkalisalze beider Verbindungen, dass sich auf Zusatz von starkem Alkali die Salze ölig abscheiden. Die höher schmelzende Verbindung bildet mit Platinchlorid ein complicirt zusammengesetztes Additionsproduct. Wenn man die Lösung des Körpers in heisser, starker Salzsäure mit Platinchlorid versetzt, so fällt ein rother krystallinischer Niederschlag aus, der in Alkohol und Wasser leichter als in Salzsäure löslich ist.

Analyse: Ber. für $(C_9H_9N_3OS)_5(PtCl_4)_2$.

Procente: Pt 22.7, N 12.3.
Gef. » » 21.8, » 12.3.

Die durch Einwirkung von Phosgen auf das Methylphenylthiosemicarbazid entstehende Verbindung ist unzweifelhaft nach der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N \\ \\ OC \quad C.SH \\ CH_3N \cdots N \end{array}$$

constituirt und stellt also ein Derivat des Imidobiazolons dar. Denn ausser dieser Formel kommt für die Verbindung nach ihrer Bildungsweise nur noch die Constitution eines Thiobiazolons in Betracht:

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH.C.S \\ \quad\quad\quad\quad \| \quad >CO \\ \quad\quad\quad\quad N.NCH_3 \end{array}$$

Eine solche Verbindung sollte zunächst basische, nicht aber saure Eigenschaften besitzen. Ferner müsste durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine so constituirte Verbindung ein am Stickstoff methylirter Körper entstehen. Es bildet sich aber in Uebereinstimmung mit der ersten Formel ein am Schwefel methylirtes Product.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf die Verbindung vollzieht sich glatt, wenn man beide unter Zusatz von Methylalkohol etwa eine Stunde im Wasserbade im geschlossenen Gefäss erhitzt. Es ist dann vollständige Lösung eingetreten. Auf Zusatz von Aether fällt ein Oel aus, welches beim Reiben krystallinisch wird. Diese Krystalle sind indessen kein einheitlicher Körper, vielmehr ein Gemenge zweier Salze der Methylbase, von denen das eine auf ein Molekül der Base ein Molekül Jodwasserstoff, das andere auf zwei Moleküle der Base ein Molekül Säure enthält. Ersteres ist in Chloroform unlöslich, letzteres in der Hitze leicht löslich. Wenn man das Salzgemenge mit siedendem Chloroform auszieht, so bleiben weisse, bei 120° schmelzende Kryställchen zurück. Diese gaben bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}N_3OS.HJ$.
Procente: J 36.2.
Gef. » » 35.6.

Der Chloroformauszug lieferte weisse, bei 97° schmelzende Krystalle.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{11}N_3OS)_2HJ$.
Procente: J 22.2.
Gef. » » 21.4.

Das letztere Salz ist in Wasser leicht löslich. Wird das erstere dagegen mit Wasser erwärmt, so wird Jodwasserstoff abgespalten, und es bildet sich das zweite Salz. Die sehr auffallende Zusammensetzung des beständigen Salzes findet ihr Analogon in der homologen Verbindung, die der Eine [1]) von uns früher durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Diphenylimidobiazonylmercaptan erhalten hat.

---

[1]) Diese Berichte 25, 3111.

Versetzt man die wässrige Lösung des Jodhydrats mit verdünntem Alkali, so fällt die Base nicht aus. Setzt man starkes Alkali zu, so scheidet sich die Base zwar ab, zugleich findet aber Abspaltung von Methylmercaptan statt. Dadurch wird bewiesen, dass die eingetretene Methylgruppe am Schwefel haftet, und dass die Verbindung also die Constitution

$$\begin{array}{c} CH_3 . S . C : N . NCH_3 \\ C_6H_5N \quad CO \end{array}$$

besitzt. Dadurch ist auch die Constitution des Methylphenylimidobiazonylmercaptans sichergestellt.

Für die Constitution des Umlagerungsproductes dieser Verbindung, welches aus ihr beim Erhitzen entsteht, kommt keine andere Constitution als die durch die Formel:

$$\begin{array}{c} N . C_6H_5 \\ OC \quad CS \\ CH_3N \quad NH \end{array}$$

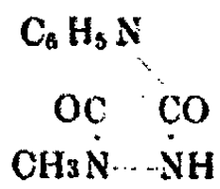
ausgedrückte in Betracht. Verbindungen, deren Constitution im Verhältniss dieser beiden Körper steht, pflegen nur in einer Form zu existiren, indem Tautomerie oder Pseudomerie stattfindet. Der vorliegende Fall bildet von dieser Regel eine Ausnahme. Die Mercaptanform ist zwar sehr unbeständig, aber doch existenzfähig.

Das chemische Verhalten der beiden Verbindungen steht mit den angenommenen Constitutionsformeln im besten Einklang. Die Einwirkung von Jodmethyl auf die stabile Verbindung führte nicht zu krystallisirten Producten und wurde daher nicht weiter verfolgt. Ganz verschieden verhalten sich beide Körper gegen Oxydationsmittel.

Versetzt man die Lösung des stabilen Körpers in der berechneten Menge Alkali mit der äquimolekularen Menge Jod, so scheidet er sich unverändert ab, während sich jodwasserstoffsaures und jodsaures Alkali bildet. Die gleiche Reaction führt bei dem mercaptanartig constituirten Körper zur Bildung eines Disulfids. Es fällt ein amorpher, grüngelber Niederschlag aus, der nicht umkrystallisirt werden konnte und deshalb bei der Analyse keine scharf stimmenden Zahlen lieferte. Dass aber das erwartete Disulfid vorlag, ergab sich einerseits dadurch, dass bei seiner Bildung nur jodwasserstoffsaures, kein jodsaures Salz entstanden war, und dass der Körper andererseits durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure leicht in das Mercaptan zurückverwandelt werden konnte.

Bei der Einwirkung vom Kaliumpermanganat auf die labile Verbindung konnte ein fassbares Product nicht erhalten werden. Wohl aber reagirt Permanganat mit der isomeren Verbindung glatt, indem in dieser der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt wird, während zugleich Schwefelsäure entsteht. Man verfährt so, dass man das Kaliumsalz der

stabilen Verbindung in verdünnter wässriger Lösung solange mit Permanganatlösung versetzt, als dieselbe in der Kälte vollständig entfärbt wird. Man filtrirt vom Braunstein ab, dampft ein und versetzt mit Salzsäure. Das Oxydationsproduct scheidet sich sofort in weissen Krystallen ab, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei 188° schmelzen. Die Verbindung besitzt die folgende Constitution:



Sie ist eine starke Säure, die Lakmus röthet und sich mit Alkali titriren lässt.

Analyse: Ber. für $C_9H_9N_3O$.
Procente: C 56.6, H 4.7, N 21.9.
Gef. » » 56.6, » 4.9, » 21.8.

Berlin, den 1. December 1896.

547. Emil Fischer und Leo Beensch: Ueber die beiden optisch isomeren Methyl-Mannoside.

[Aus dem I. Berliner Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Dass die *d*-Mannose durch starke methylalkoholische Salzsäure in Methyl-Mannosid verwandelt wird, wurde vor mehreren Jahren von Einem von uns angegeben [1]). Hr. Alberda van Ekenstein, welcher sich bald nachher mit der Verbindung beschäftigte, erhielt dieselbe krystallisirt und hat seine Beobachtungen kürzlich veröffentlicht [2]). Sehr viel leichter wird die Verbindung, wie unten beschrieben, nach der modificirten Glucosid-Synthese [3]) durch äusserst verdünnte methylalkoholische Salzsäure erhalten. Auf demselben Wege entsteht, wie vorauszusehen war, aus der *l*-Mannose das optisch isomere Mannosid. Da beide Verbindungen leicht in schönen messbaren Krystallen erhalten werden konnten, so schienen sie uns besonders geeignet, die Erscheinung der Racemie in dieser Gruppe zu studiren. Wir sind dabei zu Resultaten gelangt, welche für die Auffassung der Racemie von allgemeinerem Interesse sind; denn es gelang uns, aus der inactiven wässrigen Lösung durch Veränderung der

[1]) Diese Berichte 26, 2401.
[2]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 223—224.
[3]) Diese Berichte 28, 1145.

Temperatur nach Belieben die beiden optisch activen Substanzen getrennt oder ihre racemische Verbindung zu isoliren.

Methyl-*d*-Mannosid.

50 g syrupförmige Mannose, welche aus dem Phenylhydrazon nach dem Verfahren von Herzfeld dargestellt war und welche nur ungefähr 5 g Wasser enthielt, wurden mit 500 g scharf getrocknetem acetonfreiem Methylalkohol, welchem 0.25 pCt. trockener Chlorwasserstoff zugeführt waren, übergossen, und die beim Schütteln entstandene klare Lösung im geschlossenen Gefäss 40—50 Stunden auf 90—100° erhitzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit begann alsbald die Abscheidung des Mannosids in farblosen Nadeln. Ihre Menge betrug nach 12 Stunden 26 g, welche, aus der zehnfachen Menge heissem Alkohol von 96 pCt. umkrystallisirt, 23 g reines Product lieferten. Aus der Mutterlauge konnten nach Entfernung der Salzsäure durch Schütteln mit Silbercarbonat noch weitere 5 g von derselben Reinheit gewonnen werden. Die letzten Mutterlaugen hinterliessen einen Syrup, welcher Fehling'sche Lösung ziemlich stark reducirte, und in welchem wir ebenso vergeblich wie van Ekenstein das von der Theorie vorhergesehene isomere Mannosid gesucht haben.

Das Methyl-*d*-Mannosid krystallisirt sowohl aus der alkoholischen, wie aus der wässrigen Lösung ohne Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}O_6 . CH_3$.

Procente: C 43.29, H 7.21.

Gef. » » 43.19, » 7.31.

Die Verbindung schmilzt bei 190—191° (corr. 193—194°) zu einer farblosen Flüssigkeit. Lässt man dieselbe durch Abkühlen krystallisiren, so zeigt die feste Masse wieder denselben Schmelzpunkt. Durch das Schmelzen wird also keine Veränderung bewirkt. Das specifische Gewicht, welches im Pyknometer in Benzol bei 7° bestimmt wurde, betrug 1.473, bezogen auf Wasser von 4°.

Die specifische Drehung fanden wir übereinstimmend mit van Ekenstein bei 20° in 8procentiger wässriger Lösung $[\alpha]_D^{20°} = + 79.2°$

Für die Löslichkeit in Wasser von 15° fanden wir: 100 g der gesättigten Lösung, welche durch öfteres Schütteln des feingepulverten Mannosids mit einer ungenügenden Quantität Wasser im Laufe von 8 Stunden bereitet war, enthielten 23.5 g Mannosid; mithin lösen 100 g Wasser bei 15° 30.7 g.

Beim einstündigen Erwärmen mit der 20fachen Menge 5 proc. Salzsäure wurde das Mannosid fast quantitativ in den Zucker verwandelt.

Aus besonderen Gründen haben wir noch geprüft, ob die Verbindung Neigung zur Dimorphie besitzt. Die Krystalle blieben aber beim 5 stündigen Erhitzen auf 100° ganz unverändert, und ebenso

schieden sie sich aus einer wässrigen Lösung, deren Temperatur bei 20° lag, wieder ab.

Methyl-*l*-Mannosid.

Verwendet man reine syrupförmige *l*-Mannose, welche aus dem Phenylhydrazon dargestellt ist, so verläuft die Bildung des Mannosids unter den oben angegebenen Bedingungen in der gleichen Weise und mit denselben Ausbeuten.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}O_6 . CH_3$.

Procente: C 43.29, H 7.21.
Gef. » » 43.23, » 7.33.

Die Verbindung zeigte genau denselben Schmelzpunkt wie das optisch Isomere.

Die specifische Drehung betrug in 8 proc. wässriger Lösung bei 20° $[\alpha]_D^{20} = -79.4$. Die Differenz von dem obigen Werte 79.2 liegt innerhalb der Beobachtungsfehler. Dieselbe Uebereinstimmung zeigte sich in der Krystallform; denn nach den Messungen, welche Hr. Tietze im hiesigen mineralogischen Institut gütigst ausgeführt hat, und welche er später selbst veröffentlichen wird, waren die Winkel und das optische Verhalten dieselben, wie bei der *d*-Verbindung.

Racemisches Methyl-Mannosid.

Wie oben schon erwähnt, lassen sich die beiden Methyl-Mannoside aus der inactiven wässrigen Lösung, welche gleiche Quantitäten der optischen Antipoden enthält, getrennt krystallisiren. Das findet statt bei Temperaturen unter 8°. Die verschiedenen Versuche, welche alle gleiches Resultat ergaben, wurden zwischen 8° und 2° angestellt. Für die Gewinnung grösserer messbarer Krystalle sind besondere Vorsichtsmaassregeln nothwendig. Am Besten gelingt die Operation, wenn man die conc. wässrige Lösung im Erlenmeyer'schen Kölbchen in einem evacuirten Exsiccator, der sich in einem gleichmässig temperirten Raume befindet, verdunsten lässt. Sie erfordert stets mehrere Tage. Unter gewöhnlichem Luftdruck pflegt bei der höchst concentrirten Lösung, wahrscheinlich durch die mechanische Wirkung von Luft oder Staubtheilchen, die Krystallisation so rasch zu verlaufen, dass die ganze Masse zum dicken Brei erstarrt. Obschon wir die Versuche nur mit kleinen Mengen (1—2 g jedes Mannosids) ausführten, gelang es uns, im Vacuum gut ausgebildete Krystalle bis zum Gewicht von 0.25 g zu gewinnen[1]). Dieselben wurden mechanisch getrennt und durch den Schmelzpunkt, die Bestimmung des Drehungsvermögens, sowie durch die krystallographische Untersuchung als reine *d*- resp. *l*-Verbindung charakterisirt.

[1]) Dieser kleine Kunstgriff ist vielleicht auch in anderen Fällen für die Gewinnung grösserer Krystalle aus sehr concentrirten Lösungen zu verwerthen.

Ganz anders gestaltet sich die Erscheinung, wenn die Krystallisation bei Temperaturen über 15° erfolgt. An Stelle der schönen compacten, optisch activen Krystalle erscheinen dann vierseitige, scheinbar quadratartige Blättchen, welche ganz einheitlich aussehen. Dieselben sind ebenfalls wasserfrei. Sie schmelzen schon bei 165 — 166° (corr. 166.5 — 167.5°), und die wieder erstarrte Masse hat den gleichen Schmelzpunkt; für die Bestimmung dienten ausgelesene einheitliche Individuen. Die Krystalle zeigten, bei 7° in Benzol bestimmt, das specifische Gewicht 1.443, mithin etwas weniger als die active Verbindung. Um die den zarten Krystallen anhaftende Luft zu entfernen, wurden dieselben im Pyknometer mit Benzol übergossen und dann ins Vacuum gebracht, wobei ein lebhaftes Sieden der Flüssigkeit erfolgt. Für eine andere Bestimmung wurden die Krystalle geschmolzen; die wieder krystallinisch erstarrte Masse hatte nur 1.404 spec. Gew. Aber es ist ungewiss, ob nicht beim Schmelzen eine geringe Zersetzung eintritt, weshalb wir diesen Werth als unsicher betrachten.

Die ungenügende Ausbildung der Krystalle machte leider Winkelmessungen unmöglich; dagegen ergab die ebenfalls von Hrn. Tietze angestellte Untersuchung im Polarisationsmikroskop mit Sicherheit, dass sie von den optisch activen Krystallen ganz verschieden sind. Die Krystalle waren auch zu klein, um sie einzeln auf ihr Drehungsvermögen zu untersuchen; aber eine Druse derselben zeigte in wässriger Lösung völlige Inactivität. Beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol entstanden wieder die gleichen Blättchen. Nach allen diesen Beobachtungen halten wir die Krystalle für das racemische Methyl-Mannosid.

Um dem Einwand zu begegnen, dass hier vielleicht eine dimorphe Form der optisch activen Krystalle vorliege, verweisen wir auf die oben gemachten Angaben über die Beständigkeit der letzteren in der Wärme und über ihre Entstehung in der wässrigen Lösung von 20°. Ausserdem haben wir festgestellt, dass ein inniges mechanisches Gemenge von gleichen Theilen des *d*- und *l*-Mannosids bei derselben Temperatur (165 — 166°) schmilzt wie die vorliegenden einheitlichen vierseitigen Blättchen. Nach alledem kann die racemische Natur der letzteren kaum zweifelhaft sein.

Die Beobachtung, dass eine racemische Verbindung aus wässriger Lösung bei höherer Temperatur unverändert und bei niederer Temperatur in den getrennten, optisch activen Formen krystallisirt, ist nicht neu. Sie wurde bei dem Natrium-Ammoniumracemat von Scacchi und Wyrouboff untersucht, welche zeigten, dass oberhalb 27° aus der wässrigen Lösung das unveränderte Racemat, dagegen unterhalb dieser Temperatur die Tartrate krystallisiren. Van't Hoff[1]) hat

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 165; 17, 49.

später in Gemeinschaft mit van Deventer, H. Goldschmidt und W. P. Jorissen den gleichen Vorgang zum Gegenstand einer sehr interessanten Studie gemacht. Er zeigt darin, dass der Uebergang des Racemats in die Tartrate und umgekehrt der Bildung gewisser Doppelsalze, z. B. des Astrakanits, ganz analog ist, dass er ferner auch dem Uebergang des Glaubersalzes in das wasserärmere Salz $Na_2SO_4 + H_2O$ verglichen werden kann und dass die sogenannte Umwandlungstemperatur sich dilatometrisch sehr genau ermitteln lässt. Aber in allen von Hrn. van't Hoff behandelten Fällen spielt das Krystallwasser eine wesentliche Rolle. Das Natrium-Ammoniumracemat hat mit der Formel $(C_4O_6H_4NaNH_4)_2 . 2H_2O$ einen erheblich niedrigeren Wassergehalt als die beiden Natrium-Ammoniumtartrate $C_4O_6H_4 . Na . NH_4 . 4H_2O$. Derselbe Gegensatz zeigt sich zwischen Astrakanit $(SO_4)_2MgNa_2 . 4H_2O$ und den beiden Componenten, Glaubersalz und Magnesiumsulfat.

Bei dem Methyl-Mannosid liegen die Verhältnisse aber viel einfacher; denn sowohl die racemische, wie die beiden optisch activen Formen enthalten kein Krystallwasser, und der wechselseitige Uebergang beider Systeme in einander wird hier durch den einfachen Ausdruck

$$C_7H_{14}O_6 + C_7H_{14}O_6 \rightleftarrows (C_7H_{14}O_6)_2$$

dargestellt. Die Umwandlungstemperatur, welche zwischen 8° und 15° liegen muss, haben wir nicht genauer festgestellt.

Bemerkenswerth ist, dass auch hier, wo das Krystallwasser nicht mitwirkt, das racemische System bei höherer Temperatur und deshalb wahrscheinlich unter Wärmeverbrauch entsteht. Dem würde auch die nicht unbeträchtliche Verminderung des specifischen Gewichts, welche bisher bei der Racemisirung nicht beobachtet wurde[1]), entsprechen.

548. L. Claisen: Ueber eine eigenthümliche Umlagerung.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 22. December.)

Vor Kurzem[2]) theilte ich mit, dass die den Acetalen correspondirenden Orthoäther der Ketone sich leicht aus den Ketonen durch Behandlung mit Orthoameisenäther darstellen lassen, z. B.:

$$(CH_3)_2CO + (C_2H_5O)_2CH . OC_2H_5 = (CH_3)_2C(OC_2H_5)_2 + OCH . OC_2H_5.$$

[1]) Vgl. Liebisch, Ann. d. Chem. 286, 140.

[2]) Diese Berichte 29, 1005.

Es findet dabei ein Austausch des Ketonsauerstoffs gegen zwei Aethoxylgruppen des Orthoameisenäthers statt.

Diese Reaction habe ich nun auch auf das Acetophenon angewandt und daraus mit fast quantitativer Ausbeute (750 g aus 600 g Acetophenon) den Ketonorthoäther, $C_6H_5 . C(OC_2H_5)_2 . CH_3$, erhalten. Im Vacuum ist dieser Körper unzersetzt destillirbar (Siedepunkt 107° bei 17 mm Druck). Unter gewöhnlichem Luftdruck kochend, verliert er ein Molekül Alkohol und geht in Isoacetophenonäthyläther[1]), $C_6H_5 . C(OC_2H_5) : CH_2$, über, ein kohlenwasserstoffartig riechendes Oel vom Siedepunkt 209°:

$$C_6H_5 . C(OC_2H_5)_2 . CH_3 = C_6H_5 . C(OC_2H_5) : CH_2 + C_2H_5 . OH.$$

Bei geringem Ueberhitzen, z. B. wenn man ihn unter 2 Atmosphären Druck einige Stunden siedeln lässt, lagert dieser letztere Aether sich in Phenylpropylketon um; die Aethylgruppe wandert dann vom Sauerstoff an den Kohlenstoff, aus O-Aethylisoacetophenon wird C-Aethylacetophenon gebildet:

$$C_6H_5 . \overset{O . C_2H_5}{\dot{C}} : CH_2 = C_6H_5 . \overset{O}{\ddot{C}} . \overset{C_2H_5}{\dot{C}H_2}$$

In entsprechender Weise wurde aus dem Acetophenonorthodimethyläther, $C_6H_5 . C(OCH_3)_2 . CH_3$, Phenyläthylketon und aus dem Orthodipropyläther Phenylbutylketon erhalten.

Noch sei bemerkt, dass, entgegen der Angabe in meiner letzten Mittheilung, auch Benzophenon bei der Behandlung mit Orthoameisensäuremethyl- und -äthyläther leicht in die beiden Orthoäther, $C_6H_5 . C(OCH_3)_2 . C_6H_5$ (Schmelzpunkt 107°), und $C_6H_5 . C(OC_2H_5)_2 . C_6H_5$ (Schmelzp. 52°), übergeht[2]).

Mit Anilin reagiren die Ketonorthoäther beim Kochen unter ziemlich glatter Bildung der Ketonanilide, $R_2C : N . C_6H_5$. Das Anilid des Acetons, $CH_3 . C(NC_6H_5) . CH_3$, ist flüssig und siedet bei 195°, das Anilid des Acetophenons, $C_6H_5 . C(NC_6H_5) . CH_3$, ist krystallinisch (Schmp. 41°) und siedet unzersetzt um 310°.

Aus Brenztraubensäure wurden durch Vermittlung des Aethylorthoformiats die folgenden Verbindungen erhalten:

1) α-Diäthoxypropionsäureäther, $CH_3 . C(OC_2H_5)_2 . COOC_2H_5$; ölig, Sdp. 191°; geht durch Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid glatt über in

2) α-Aethoxyacrylsäureäther, $CH_2 : C(OC_2H_5) . COOC_2H_5$; Verseifung dieses bei 180° siedenden Körpers ergiebt

[1]) Ueber Darstellung desselben Körpers aus der o-Aethylbenzoylessigsäure, $C_6H_5 . C(OC_2H_5) : CH . COOH$, vergl. die frühere Mittheilung, diese Berichte 29, 1006.

[2]) Vergl. auch Chem. Soc., Proceed. Sess. 1895—1896, S. 117.

3) α-Aethoxyacrylsäure, $CH_2:C(OC_2H_5).COOH$: seideglänzende Nadeln vom Schmp. 62°.

Auffallender Weise ist diese α-Aethoxyacrylsäure völlig verschieden von der krystallinischen, bei 108° schmelzenden Säure, welche Otto[1]) aus αα-Dichlorpropionsäure und Merz[2]) aus αα-Dibrompropionsäure erhielten, und welche nach Ansicht der genannten Forscher ebenfalls α-Aethoxyacrylsäure, $CH_2:C(OC_2H_5).COOH$, sein soll. Ueber die Richtigkeit der Formel meiner Säure kann kein Zweifel obwalten, da sie mit verdünnten Mineralsäuren Brenztraubensäure regenerirt. Sind die Angaben von Merz und von Otto richtig, woran ich vor Wiederholung ihrer Versuche nicht zweifeln darf, so liegt hier ein sehr interessanter Isomeriefall vor, der nach den heutigen Anschauungen kaum zu deuten ist.

Ausnahmend glatt reagiren mit Orthoameisenäther alle Aldehyde, sowohl solche der Fettreihe (Acetaldehyd, Acroleïn), wie auch die aromatischen (Benzaldehyd, Furfurol, Zimmtaldehyd). Acroleïn giebt nach Versuchen von Hrn. Levy, unter gleichzeitiger Alkoholanlagerung, das Acetal[3]) $CH_2(OC_2H_5).CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, Crotonaldehyd die entsprechend zusammengesetzte Verbindung[3]) $CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. Aus Acroleïnbibromid erhielt Hr. Levy das Acetal des Bibrompropionaldehyds, $CH_2Br.CHBr.CH(OC_2H_5)_2$, und vermochte dieses durch Bromwasserstoffabspaltung in das in mehrfacher Hinsicht interessante Acetal des Propargylaldehyds, $CH:C.CH(OC_2H_5)_2$, zu verwandeln. In ähnlicher Weise wurde vom Monobromzimmtaldehyd aus das Acetal des Phenylpropargylaldehyds, $C_6H_5.C:C.CH(OC_2H_5)_2$, und daraus der Phenylpropargylaldehyd, $C_6H_5.C:C.CHO$, gewonnen.

Nach verschiedenen Richtungen hin werde ich die hier angedeuteten Reactionen weiter verfolgen und nach Abschluss der Untersuchung eingehend darüber berichten.

---

[1]) Diese Berichte 28, 1108.

[2]) Merz, Inauguraldissertation, München 1889.

[3]) Man vergl. auch Americ. Chem. Journ. 12, 522 und 524.

549. Rob. E. Schmidt und L. Gattermann: Ueber Hydroxylaminderivate des Anthrachinons.

(Eingegangen am 19. December.)

Das Interesse, welches aromatische Hydroxylaminderivate beanspruchen, veranlasst uns zur Mittheilung folgender, schon vor längerer Zeit gemachter Beobachtungen[1]).

Bei der Reduction von Nitroanthrachinonen zu den entsprechenden Amidoverbindungen mittels alkalischer Reductionsmittel treten bekanntlich in Alkali mit grüner bis blauer Farbe lösliche Zwischenproducte auf[2]). Die Alkalilöslichkeit dieser Producte, sowie deren Uebergang in alkaliunlösliche Amidoanthrachinone durch weitere Reduction legten den Gedanken nahe, dass man es hier mit Hydroxylaminverbindungen der Anthrachinonreihe zu thun hätte, — eine Vermuthung, welche eine wesentliche Stütze durch die Beobachtung erhielt, dass diese intermediären Reductionsproducte unter dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure sich zu Amidooxyanthrachinonen umlagern, welche Reaction den Gegenstand des deutschen Patents 81694 vom 24. Mai 1893 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld bildet[3]).

Die seitherigen Untersuchungen haben die vollständige Richtigkeit dieser, auch in dem erwähnten Patente als wahrscheinlich hingestellten Anschauungsweise vollständig bestätigt. Hierbei wurden gleichzeitig Anhaltspunkte zur Erklärung einer technisch wichtigen Reaction, nämlich der Einwirkung von Schwefelsesquioxyd auf Nitroanthrachinone gefunden, indem nachgewiesen wurde, dass bei letzterer Reaction zunächst die gleichen Amidooxyanthrachinone entstehen, wie bei der Umlagerung der entsprechenden Hydroxylaminverbindungen.

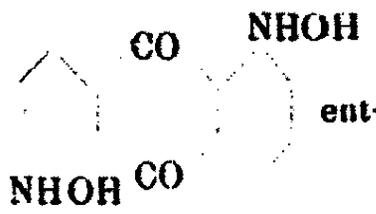
Diese Hydroxylaminverbindungen sind übrigens sehr leicht darzustellende Körper, ausgezeichnet durch grosses Krystallisationsvermögen und verhältnissmässig grosse Beständigkeit. Wir werden nun zunächst das 1.5-Dihydroxylaminanthrachinon, dessen Umlagerung zu Diamidodioxyanthrachinonen und die Darstellung der letzteren aus 1.5-Dinitroanthrachinon mittels Schwefelsesquioxyd beschreiben. Im Anschluss daran werden wir noch einige andere bei dieser Gelegenheit dargestellten Hydroxylaminverbindungen der Anthrachinonreihe kurz erwähnen.

---

[1]) Die Versuche wurden z. Th. schon vor Bamberger's, bezw. Wohl's Publication über Phenylhydroxylamin ausgeführt und wurden z. Th. angeregt durch die Interpretation, welche der Eine von uns seinen bei der elektrolytischen Reduction aromatischer Nitrokörper erhaltenen Resultaten gegeben hat (Chemiker-Zeitung 1893, 210).

[2]) Vergl. diese Berichte 15, 1790; 16, 367. Ann. d. Chem. 160, 149.

[3]) Diese Berichte 28, Ref. 707.

1.5-Dihydroxylaminanthrachinon, 

ent-

steht bei gemässigter alkalischer Reduction von 1.5-Dinitroanthrachinon, worunter wir dasjenige Dinitroanthrachinon verstehen, welches durch Reduction zur Diamidoverbindung, Diazotirung der letzteren und Erhitzen der Tetrazoverbindung mit Säuren ausschliesslich Anthrarufin liefert. Die Darstellung der Hydroxylaminverbindung gelingt leicht nach folgender Vorschrift:

20 g 1.5-Dinitroanthrachinon in feiner Vertheilung, wie man z. B. solche durch Lösen des Dinitrokörpers in rauchender Schwefelsäure oder Salpetersäuremonohydrat und Eingiessen in Wasser erhält, werden mit $^1/_2$ L Wasser angeschlämmt und mit einer Lösung von 60 g Zinnchlorür in 200 g Wasser und 200 g Natronlauge von 34° Bé. versetzt, wobei unter geringer Temperaturerhöhung der Nitrokörper alsbald mit tiefblauer Farbe in Lösung geht. Man verdünnt dann mit 1 L Wasser, filtrirt von einer geringen Menge unveränderten Nitrokörpers in eine Mischung von 1 L concentrirter Salzsäure und 1 L Wasser hinein, wobei sich die Hydroxylaminverbindung als braunrother Niederschlag abscheidet. Derselbe wird abfiltrirt, gewaschen, zur Entfernung des Wassers und eventueller Verunreinigungen (Isomere, u. s. w.) einmal mit kaltem Aceton extrahirt, dann in heissem Pyridin gelöst, und diese Lösung mit wenig Methylalkohol versetzt, wobei sich beim Erkalten die Hydroxylaminverbindung in dunkelbraunrothen Nadeln mit grünem Metallschimmer in vollkommen reinem Zustand abscheidet. Die Analyse bestätigte die oben gegebene Formel.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_6O_2(NHOH)_2$.

	Procente:	C 62.22,	H 3.7,	N 10.37.
Gef.	»	» 62.17, 62.3,	» 4.2, 4.1,	» 10.5.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Aceton, Alkohol, Holzgeist, leicht löslich in heissem Pyridin mit blaurother Farbe. Der Schmelzpunkt lässt sich nicht scharf erkennen, da schon unterhalb desselben Zersetzung eintritt. Charakteristisch ist die klare rein blaue Farbe der Lösung in wässriger Natronlauge. Auf Zusatz von überschüssiger concentrirter Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz in Form von blauen seidenglänzenden Nadeln aus. Die Verbindung zeigt auch ganz schwach basische Eigenschaften: sie löst sich in concentrirter Salzsäure fast farblos auf, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich die Hydroxylaminverbindung wieder unverändert aus. Beim Erwärmen mit Zinnoxydulnatron wird sie zu 1.5-Diamidoanthrachinon, welches sich in feinen rothen Nadeln abscheidet, reducirt.

Schüttelt man die alkalische Lösung des 1.5-Dihydroxylaminanthrachinons mit etwas über 2 Mol. Benzoylchlorid, so erhält man ein Dibenzoat, welches in Alkohol und Aceton schwer, leichter in Chloroform löslich ist und daraus in langen granatrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 188° krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_6O_2(NH.O.COC_6H_5)_2$.
Procente: C 70.3, H 3.8, N 5.9.
Gef. » » 70.05, » 4.2, » 5.9.

In stark alkalischer Lösung und bei Anwendung eines Ueberschusses von Benzoylchlorid erhält man ein Tribenzoat, welches sehr schwer löslich in Aceton, leichter löslich in Chloroform ist und orangegelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 228° bildet.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_6O_2(NH.O.COC_6H_5)\left(N<\begin{matrix}CO.C_6H_5\\O.CO.C_6H_5\end{matrix}\right)$
Procente: C 72.2, H 3.8, N 4.8.
Gef. » » 72.1, » 4.2, » 4.1 [1]).

Umlagerung des 1.5-Dihydroxylaminanthrachinons. Wie schon erwähnt, kann dieses Hydroxylaminderivat durch concentrirte Schwefelsäure glatt zu Amidooxyanthrachinonen umgelagert werden. Die Bedingungen — Concentration der anzuwendenden Säure und Temperatur — müssen jedoch, wie die Erfahrung zeigte, so gewählt werden, dass keine secundären Reactionen stattfinden. So haben wir z. B. gefunden, dass bei Anwendung von zu verdünnter Schwefelsäure leicht Amidogruppen durch Hydroxyle ersetzt werden; bei Anwendung von stärkerer Säure und hoher Temperatur findet leicht Oxydation, d. h. directe Einführung von Hydroxylgruppen in das Anthrachinonmolekül statt. Ferner bemerkt man bei der Umlagerung stets das Auftreten eines in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslichen Zwischenproductes, welches jedoch zu unbeständig ist, um im reinen Zustand isolirt werden zu können, da es schon durch die Einwirkung von Wasser zerfällt, wobei die Endproducte der Umlagerung, die Amidooxyanthrachinone, erhalten werden. Als zweckmässig hat sich erwiesen, die Zerlegung dieses Zwischenproductes mit der Umlagerung, durch passende Wahl der Versuchsbedingungen, zu einer Operation zu vereinigen. Wir haben dies in folgender Weise bewerkstelligt:

10 g 1.5-Dihydroxylaminanthrachinon wurden in ein 50—60° warmes Gemisch von 850 g conc. Schwefelsäure und 150 g Wasser eingetragen, wobei die dunklen Krystalle sofort — jedenfalls in Folge von Salzbildung — eine weisse Farbe annehmen und dann in Lösung gehen. Man erhitzt nun möglichst rasch auf 100—110°, wobei die Lösung in Folge der Bildung der oben erwähnten Zwischenproducte

[1]) Die Substanz ist schwer verbrennlich.

eine intensiv grüne Farbe annimmt, welche bald in Gelb umschlägt, wodurch das Ende der Reaction angezeigt wird.

Wie wir gleich hier erwähnen wollen, sind die Hauptproducte der Umlagerung zwei isomere Diamidodioxyanthrachinone, welche wir α und β nennen, daneben entsteht in untergeordneter Menge ein dritter Körper γ. β ist in kochender 15procentiger Schwefelsäure löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. α und γ sind darin ebenfalls löslich, doch bedeutend schwerer als β. Letzteres ist in verdünnten Alkalien leicht, α und γ hingegen sind darin fast unlöslich. γ ist in Aceton leicht löslich, α sehr schwer. Auf Grund dieser Löslichkeitsverhältnisse wurde die Trennung der drei Körper wie folgt ausgeführt. Die wie oben erhaltene Schwefelsäurelösung wurde in 5 L Wasser gegossen, das Ganze zum Kochen erhitzt und siedend filtrirt. In Lösung geht der grösste Theil von β, nebst ganz geringen Mengen α und γ. Um β rein zu erhalten, wird der sich beim Erkalten der Lösung abscheidende Niederschlag abfiltrirt und mit äusserst verdünnter Natronlauge in der Kälte behandelt, wobei β in Lösung geht und nach dem Filtriren durch Ansäuern abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus Aceton rein erhalten wird.

Der in heisser verdünnter Schwefelsäure unlösliche Antheil, hauptsächlich aus α und γ bestehend, wird ebenfalls mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei die vorhandenen geringen Mengen von β in Lösung gehen, α und γ aber als schwer lösliche Natriumsalze zurückbleiben. Dieselben wurden mit verdünnter Säure zerlegt und mit kaltem Aceton behandelt. Aus dem in Aceton löslichen Theile erhält man durch öfteres Umkrystallisiren γ in reinem Zustande. Der in Aceton schwer lösliche Körper α kann durch Umkrystallisiren aus Nitrobenzol rein erhalten werden.

Die Eigenschaften dieser drei Körper sind folgende:

α löst sich in kochendem Nitrobenzol mit violet-blauer Farbe auf und krystallisirt beim Erkalten in centimeterlangen, messingglänzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_4O_2(OH)_2(NH_2)_2$.

Procente: C 62.22, H 3.7, N 10.37.

Gef. » » 62.26, » 4.2, » 10.08.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und zeigt kein Spectrum. Fügt man aber zu derselben etwas Borsäure, so färbt sie sich — in Folge der Bildung eines Borsäureäthers — rein blau und zeigt nun ein ganz charakteristisches, scharfes Absorptionsspectrum, bestehend aus einem starken Streifen in Roth und einem schwächeren in Grün. Diese Reaction, sowie die leichte Krystallisationsfähigkeit aus Nitrobenzol sind so charakteristisch, dass man auch in geringster Menge α unfehlbar daran erkennen kann.

β ist in Aceton sehr leicht löslich mit rother Farbe. Aus wässrigem Aceton krystallisirt die Verbindung in dunklen Krystallen mit grünem Metallglanz. Sie besitzt die gleiche Zusammensetzung wie α.

Gef. Proc.: C 62.6, H 4.3, N 10.4.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich auch dieser Körper mit gelber Farbe ohne Spectrum auf. Auf Zusatz von Borsäure und nach kurzem Erwärmen auf 80—90° färbt sich die Schwefelsäurelösung violet und zeigt dann ebenfalls ein charakteristisches Spectrum, ähnlich wie das von α, doch sind die Streifen wesentlich nach Blau hin verschoben.

γ, in nur geringer Menge entstehend, löst sich ebenfalls gelb in conc. Schwefelsäure. Durch Zusatz von Borsäure wird diese Lösung nicht wesentlich verändert. Erwärmt man jedoch γ mit einer 10procentigen Lösung von Borsäure in Schwefelsäuremonohydrat auf 80—100°, so erhält man eine schöne blaurothe Lösung mit zinnoberrother Fluorescenz, welche einen charakteristischen Absorptionsstreifen in Grün zeigt, während das Blau vollkommen ausgelöscht wird.

Einwirkung von Schwefelsesquioxyd auf 1.5-Dinitroanthrachinon.

Erläuternd sei hierzu kurz Folgendes bemerkt. Dass durch Erhitzen von Mono- und Dinitroanthrachinon mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure Farbstoffe entstehen, ist eine längst bekannte Thatsache. Die Reaction verläuft aber in complicirter Weise und sehr unglatt, die erhaltenen Producte färben in trüben Nuancen an und sind als solche zu keiner technischen Verwendung gelangt[1]). Wesentlich anders ist jedoch der Sachverhalt, wenn man auf Dinitroanthrachinon Schwefelsesquioxyd, d. h. eine Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure einwirken lässt, ein Verfahren, welches zuerst durch das französische Patent No. 224740 vom 5. October 1892 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld bekannt geworden ist, und welches auch zum Theil den Gegenstand einer kurze Zeit vorher in Deutschland eingereichten, erst später veröffentlichten Patentanmeldung der Badischen Anilin- und Sodafabrik bildet.

Hierbei ist der Verlauf der Reaction ein überraschend glatter. Je nach der Versuchsbedingungen erhält man verschiedene, technisch wichtige Farbstoffe, so z. B. entsteht aus 1.5-Dinitroanthrachinon

[1]) Vergl. das erloschene D. R.-P. 6526, Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication, I, 310, woselbst sich auch weitere Literaturnachweise befinden. Die Reaction wurde zuerst wieder von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in dem Patent 67102 (diese Berichte 24, Ref. 422) aufgegriffen, woselbst die wasserlöslichen Farbstoffe des obigen Patentes 6526 durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure (Abspaltung von Sulfogruppen) in wasserunlösliche Farbstoffe übergeführt werden.

durch Erhitzen auf 130° mit Schwefel und rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure des von uns schon früher beschriebenen Hexaoxyanthrachinons. Sehr bemerkenswerth ist aber, dass mittels Schwefelsesquioxyd die Umwandlung des Dinitroanthrachinons in gefärbte Verbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. Es war daher von besonderem Interesse, diese Reaction näher zu studiren, und unsere in dieser Hinsicht angestellten Versuche waren insofern von Erfolg, als, wie schon erwähnt, constatirt wurde, dass wenn man auf 1.5-Dinitroanthrachinon Schwefelsesquioxyd unter solchen Bedingungen einwirken lässt, dass secundäre Reactionen möglichst ausgeschlossen werden, als Hauptproducte der Reaction die gleichen Diamidodioxyanthrachinone α und β entstehen, welche auch bei der oben beschriebenen Umlagerung des 1.5-Dihydroxylaminanthrachinons sich bilden. Daneben entsteht in geringer Menge ein Körper, der mit dem bei der Umlagerung der Hydroxylaminverbindung ebenfalls in geringer Menge erhaltenen Körper γ sehr wahrscheinlich identisch ist, und ausserdem noch ein neuer Körper δ, der jedoch schwefelhaltig ist und seine Entstehung offenbar einer durch das hier nicht zu vermeidende freie Schwefelsäureanhydrid bewirkten secundären Reaction verdankt.

Die Analogie ist eine derartig vollkommene, dass man sich die Einwirkung des Schwefelsesquioxyds sehr gut so erklären kann, dass das Dinitroanthrachinon zunächst zur Dihydroxylaminverbindung reducirt wird, welche aber in der Schwefelsäurelösung sich sofort zu den Amidooxyanthrachinonen umlagert und daher als solche nicht nachgewiesen werden kann.

Zur Darstellung der Amidooxyanthrachinone aus 1.5-Dinitroanthrachinon und Schwefelsesquioxyd verfahren wir wie folgt:

20 g fein zerriebenes 1.5-Dinitroanthrachinon wurden in 300 g Schwefelsäuremonohydrat suspendirt und mit einer Lösung von 5 g Schwefel in 100 g rauchender Schwefelsäure von 40 pCt. Schwefelsäureanhydridgehalt versetzt. Die Reaction beginnt sofort unter Selbsterwärmung. Man trägt dafür Sorge, dass sich die Temperatur zwischen 40—45° erhält, wobei die Einwirkung nach $^1/_2$—1 Stunde beendet ist. Man giesst hierauf die Lösung in 400 g Schwefelsäure von 60° Bé. und rührt in diese Mischung so lange kaltes Wasser ein, bis die Temperatur auf 100—110° gestiegen ist, eine Operation, die den Zweck hat, vorhandene Schwefelsäureester der Amidoxyanthrachinone zu verseifen. Nach dem Erkalten filtrirt man von etwas Schwefel und von unverändertem Dinitroanthrachinon ab. In der Schwefelsäurelösung sind, wie schon erwähnt, vier Körper α, β, γ und δ vorhanden. δ ist in heisser verdünnter Schwefelsäure vollkommen unlöslich und kann durch wiederholtes Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure von den Körpern α, β, γ getrennt werden, welche man wiederum nach

der weiter oben beschriebenen Methode von einander trennt. Um δ ganz rein zu erhalten, wurde es in 70procentiger Schwefelsäure gelöst. Nach einigem Stehen erfolgte eine reichliche Abscheidung von gelben Krystallen (ein Sulfat). Dieselben wurden in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst, die Lösung in dünnem Strahl in kaltes Wasser gegossen, und der sich abscheidende amorphe Niederschlag nach dem Auswaschen noch feucht in Aceton gelöst. Auf Zusatz von etwas Wasser scheidet sich δ dann in feinen Krystallen aus. Es sei darauf hingewiesen, dass δ sich nur in frisch gefälltem, amorphem Zustande in Aceton löst, und dass es — wenn rein — eine grosse Neigung besitzt, aus dem amorphen Zustande in den krystallisirten überzugeben, womit Unlöslichkeit in Aceton verbunden ist.

Dieser Körper δ ist schwefelhaltig, und wir vermögen über dessen Constitution zur Zeit nichts Sicheres anzugeben. Die Analyse ergab:

Procente: C 56.3, H 3.7, N 8.3, S 9.5.

Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat und Borsäure erhält man eine orangerothe Lösung mit charakteristischem Absorptionsspectrum.

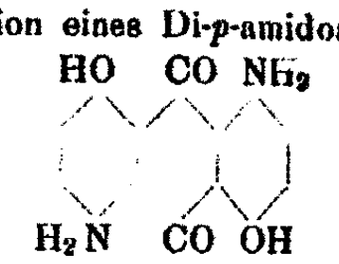
Die nach obigem Verfahren aus 1.5-Dinitroanthrachinon und Schwefelsesquioxyd erhaltenen Körper α und β erwiesen sich in jeder Beziehung als identisch mit den aus der Hydroxylaminverbindung erhaltenen. Ihre Analyse ergab:

Körper α: Procente: C 62.5, H 4.2, N 10.1.
» β: » » 61.74, » 4.01, » 10.1.

Die Analyse des Körpers γ ergab Zahlen, welche für ein Diamidotrioxyanthrachinon stimmen. Doch haben wir nicht die absolute Sicherheit, diesen in geringer Menge entstehenden und schwer zu reinigenden Körper in ganz reinem Zustande in Händen gehabt zu haben.

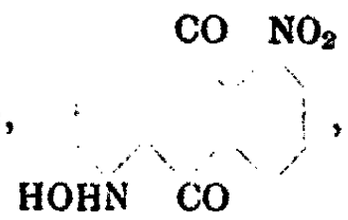
Synthese des Körpers α aus Anthrarufin. Da, wie die Untersuchungen des Einen von uns, sowie von Bamberger und von Wohl gezeigt haben, aromatische Hydroxylaminderivate unter dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure sich zu *p*-Amidophenolderivaten umlagern, so war es äusserst wahrscheinlich, dass eins der beiden Hauptproducte α oder β ein Diamidoanthrarufin sei. Es wurde daher versucht, ob nicht einer dieser Körper durch Nitriren des Anthrarufins und darauffolgende Reduction zu erhalten sei. Es gelang so in der That sehr leicht, den Körper α zu gewinnen. 15 g reines Anthrarufin wurden in 400 g reiner concentrirter Schwefelsäure gelöst und bei 10—15° mit 74 ccm Salpeterschwefelsäure, enthaltend 0.1 g HNO_3 pro ccm, nitrirt. Das Ende der Reaction erkennt man an dem vollständigen Verschwinden des Anthrarufinspectrums. Hierbei scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab, welcher ab-

gesaugt und auf Thon abgepresst, sich als ein Dinitroanthrarufin erwies. Zur Reduction wurden 2 g desselben mit 50 ccm Eisessig fein zerrieben, und dazu eine Lösung von 10 g Zinnchlorür in 10 ccm concentrirter Salzsäure und 5 ccm Wasser gegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich das Diamidoanthrarufin in Form seines salzsauren Salzes oder einer Chlorzinndoppelverbindung von diesem in kurzer Zeit ab. Man filtrirt, wäscht gut aus, behandelt zur Zerlegung des Salzes mit Natriumacetat und krystallisirt aus Nitrobenzol um, woraus die charakteristischen und unverkennbaren Nadeln des Körpers *α* sich abscheiden. Derselbe erwies sich in allen Eigenschaften mit den nach den andern oben beschriebenen Methoden erhaltenen, mit *α* bezeichneten Körpern identisch. Nach seiner Entstehung aus 1.5-Dinitroanthrachinon einerseits und Anthrarufin andererseits muss ihm die Constitution eines Di-*p*-amidoanthrarufins



zukommen.

Hieran anschliessend möchten wir noch über einige andere von uns dargestellte Hydroxylaminderivate der Anthrachinone berichten.

1.5-Nitrohydroxylaminanthrachinon, 

,

lässt sich als erste Reductionsstufe des 1.5-Dinitroanthrachinons durch passende Wahl des Reductionsmittels und der sonstigen Versuchsbedingungen ohne Schwierigkeit erhalten. Als besonders geeignetes Reductionsmittel haben wir uns des Phenylhydrazins bedient, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass letzteres auch im Stande ist, das Dinitroanthrachinon noch weiter zum Dihydroxylaminderivat und schliesslich zum Diamidoanthrachinon zu reduciren. Man muss daher die Reduction durch Anwendung eines Verdünnungsmittels, wie z. B. Alkohol, mässigen.

10 g amorphes 1.5-Dinitroanthrachinon werden mit 200 ccm Alkohol und 50 g Phenylhydrazin im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Es tritt alsbald eine heftige Reaction mit Stickstoffentwickelung ein. Man entfernt die Wärmequelle und filtrirt, wenn die Gasentwickelung nachgelassen hat, aber noch ehe alles Dinitroanthrachinon in Lösung gegangen ist, ab. Beim Erkalten krystallisirt das Nitrohydroxylaminderivat aus, der Rest kann aus der Mutterlauge durch Versetzen mit Wasser und Salzsäure gewonnen werden. Zur

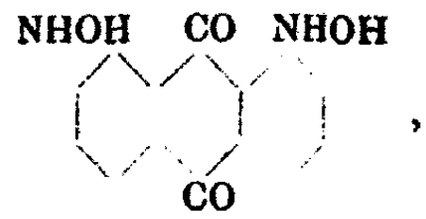
Trennung von mitentstandenem Dihydroxylaminderivat — welches übrigens bei vorsichtig geleiteter Reduction nur in sehr geringer Menge entsteht — behandelt man mit kaltem Aceton, welches das Nitrohydroxylaminderivat leicht, die Dihydroxylaminverbindung nur spurenweise löst. Beim Einengen der Acetonlösung krystallisirt ersteres in langen Nadeln aus, welche durch Lösen in wenig heissem Pyridin und Versetzen mit Methylalkohol völlig rein und frei von Dihydroxylaminverbindung erhalten werden.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_6O_2(NO_2)(NHOH)$.

Procente: C 59.15, H 2.81, N 9.85.

Gef. » » 59.26, » 2.83, » 10.02.

Die Verbindung ist leicht löslich in Pyridin und Aceton, schwerer löslich in Holzgeist. Die Lösung in Natronlauge ist grün und wird auf Zusatz von Zinnoxydulnatron sofort prächtig blau, indem Reduction zum eingangs beschriebenen 1.5-Dihydroxylaminderivat stattfindet.

1.8-Dihydroxylaminanthrachinon, 

,

entsteht durch Reduction des 1.8-Dinitroanthrachinons, d. h. desjenigen bei der Nitrirung von Anthrachinon ebenfalls entstehenden Dinitroanthrachinons, welches durch Reduction, Diazotiren der Diamidoverbindung u. s. w. Chrysazin liefert. Die Darstellung geschieht genau wie die des 1.5-Dihydroxylaminanthrachinons durch Reduction mit Zinnoxydulnatron.

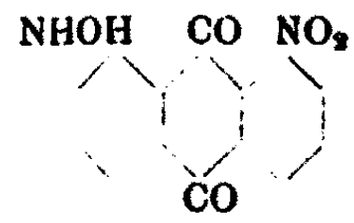
Der Körper ist, im Gegensatz zum isomeren 1.5-Derivat, in Aceton leicht löslich und krystallisirt daraus in Blättern. Die Lösung in Natronlauge ist grün gefärbt.

Durch weitere Reduction erhält man 1.8-Diamidoanthrachinon.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_6O_2(NHOH)_2$.

Procente: C 62.22, H 3.7, N 10.37.

Gef. » » 62.9, » 4.0, » 10.15.

1.8-Nitrohydroxylaminanthrachinon, 

wird genau wie das entsprechende 1.5-Derivat dargestellt, nur dass für 10 g 1.8-Dinitroanthrachinon 30 g Phenylhydrazin völlig ausreichen. Beim Erkalten des Filtrats scheidet es sich fast rein in schönen glänzenden Krystallen ab, welche nur noch einmal aus Pyridin und Methylalkohol umkrystallisirt zu werden brauchen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_6O_2(NO_2)(NHOH)$.

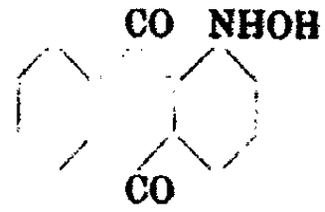
Procente: C 59.15, H 2.81, N 9.85.

Gef. » » 59.5, » 3.12, » 9.95.

Die Verbindung ist leicht löslich in Pyridin, schwer löslich in Holzgeist. In kalter, verdünnter Natronlauge ist sie unlöslich, geht aber auf Zusatz von Zinnoxydulnatron mit grüner Farbe in Lösung, in Folge von Reduction zur soeben beschriebenen Dihydroxylaminverbindung.

Die Darstellung von Amidohydroxylaminanthrachinonen ist uns vorläufig nicht gelungen.

1-Monohydroxylaminanthrachinon,



entsteht durch Reduction des 1-Mononitroanthrachinon[1]) mittels der entsprechenden Menge Zinnoxydulnatron. Hierbei findet jedoch sehr leicht weitere Reduction zu Monoamidoanthrachinon statt, was wir dadurch vermieden haben, dass wir die Reaction in wässrig-alkoholischer Lösung (2 Vol. Wasser, 1 Vol. Alkohol) vornahmen, wobei überdies die Reduction zum Hydroxylaminderivat viel schneller verläuft.

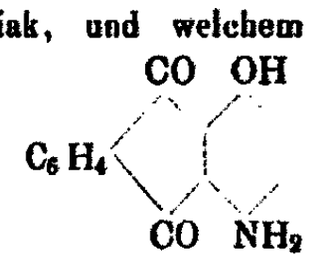
1-Monohydroxylaminanthrachinon ist in Aceton sehr leicht löslich und wird daraus in schönen braunrothen Krystallen, welche sich in Natronlauge mit grüner Farbe lösen, erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}O_2 . NHOH$.

Procente: C 70.29, H 3.78, N 5.85.

Gef. » » 70.12, » 3.95, » 6.10.

Durch Umlagerung mittels concentrirter Schwefelsäure erhält man daraus unter anderem ein Monooxymonoamidoanthrachinon, welches auch erhalten wurde durch Einwirkung von Schwefelsesquioxyd auf das Mononitroanthrachinon, sowie durch Erhitzen von Chinizarin mit Ammoniak, und welchem mithin die Constitution



zukommt.

Elberfeld und Heidelberg, im November 1896.

[1]) Römer, diese Berichte 15, 1786.

550. L. Gattermann und H. Schulze: Ueber Thiobenzophenon.

(Eingegangen am 19. December.)

In unserer ersten Mittheilung über aromatische Thioketone (diese Berichte 28, 2869) haben wir erwähnt, dass beim Erhitzen von Benzophenon in Benzollösung mit Phosphorpentasulfid Thiobenzophenon entsteht, welches wie die bereits beschriebenen Thioketone intensiv blau gefärbt ist. Trotz zahlreicher Versuche ist es uns nicht gelungen, auf diesem Wege vollkommen reines Thioketon zu erhalten. Das Reactionsprodukt bestand im günstigsten Falle aus gleichen Theilen von Thiobenzophenon und gewöhnlichem Benzophenon, deren Trennung infolge der leichten Zersetzbarkeit des ersteren sich als nicht ausführbar erwies. Schliesslich ist es uns jedoch auf einem anderen Wege gelungen, unser Ziel zu erreichen und zwar durch Einwirkung von alkoholischem Schwefelkalium auf Benzophenonchlorid. Letzteres erhielten wir, indem wir 12 g Benzophenon mit 20 g Phosphorpentachlorid ca. 4 Stunden am Rückflusskühler im Oelbade auf 220—240° erhitzten und das Reactionsproduct alsdann im Vacuum fractionirten, wobei das Ketonchlorid unter einem Drucke von 30 mm bei 193° destillirte. Das alkoholische Schwefelkalium stellten wir uns in bekannter Weise her, indem wir ein bestimmtes Volumen von alkoholischem Kali mit Schwefelwasserstoff sättigten und dann das so erhaltene Kaliumsulfhydrat mit dem gleichen Volumen alkoholischen Kalis versetzten. Da es sich als erforderlich erwies, keinen grösseren Ueberschuss von Schwefelkalium anzuwenden, so bestimmten wir quantitativ, wie viel Schwefelkalium unsere Lösung enthielt (durch Versetzen mit Bleiacetat und Wägen des Bleisulfides). Die von uns verwandte Lösung enthielt in 1 ccm 0.1124 g Schwefelkalium. Zur Darstellung des Thiobenzophenons versetzten wir 1 g Benzophenonchlorid mit 4.5 ccm Schwefelkaliumlösung. Nach wenigen Minuten erwärmt sich die Mischung von selbst; es tritt schliesslich lebhaftes Aufsieden ein und unter intensiver Blaufärbung scheidet sich Chlorkalium aus. Das erkaltete Reactionsgemisch wurde sodann mit Wasser versetzt, das Thioketon ausgeäthert, der Aether verdampft, und der Rückstand der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei der leichten Zersetzbarbeit des Thioketons müssen alle diese Operationen möglichst schnell ausgeführt werden. Unter einem Druck von 14 mm ging das Thiobenzophenon constant bei 174° in Form eines prachtvoll tiefblau gefärbten Oeles über, welches bald zu langen blauen Nadeln erstarrte. Eine scharfe Schmelzpunktsbestimmung konnten wir nicht ausführen. Jedenfalls schmilzt das Thioketon niedriger als das Benzophenon, da die Krystalle bereits bei Handwärme sich verflüssigen. Will man dasselbe aufbewahren, so muss man es unter trockener Kohlensäure in ein Glasrohr einschmelzen und vor dem

Lichte schützen. Ein so dargestelltes Präparat zeigt nach Verlauf eines Jahres noch die gleiche prächtige blaue Farbe, wie kurz nach seiner Darstellung. Eine Schwefelbestimmung nach Carius ergab, dass wir reines Thiobenzophenon unter Händen hatten.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 . CS . C_6H_5$

Procente: S 16.16.

Gef. » » 16.10.

Erwärmt man das blaue Keton mit alkoholischem Kali, so geht es sehr schnell unter Entfärbung in das gewöhnliche Benzophenon über; eine Reaction, die auch schon beim längeren Stehen an der Luft sich von selbst vollzieht. Mit Hydroxylamin geht es in Benzophenonoxim über. Beim Erhitzen mit Kupferpulver bildet sich daraus quantitativ Tetraphenyläthylen.

Auch andere Ketonchloride setzen sich mit alkoholischem Schwefelkalium unter Bildung von blaugefärbten Thioketonen um. Allein die Gewinnung der reinen Thioketone ist mit Schwierigkeiten verknüpft.

Heidelberg, Chem. Universitätslaboratorium.

---

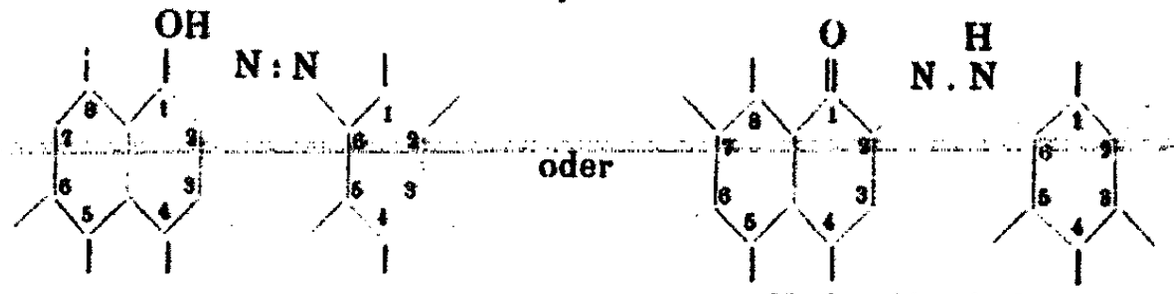
551. Otto N. Witt und Jens Dedichen: Ueber Naphtacetol.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Die nachfolgende Untersuchung ist aus Erwägungen hervorgegangen, welche mit der Farbenindustrie in Verbindung stehen.

Es ist bekannt, dass die beiden Naphtole sich bezüglich der Natur der von ihnen abgeleiteten Azofarbstoffe sehr verschieden verhalten. Während das β-Naphtol mit allen seinen für die Farbentechnik wichtigen Abkömmlingen von eintretenden Azogruppen stets in der *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe substituirt wird und dabei Farbstoffe erzeugt, welche nur noch in ganz geringem Grade den phenolischen Charakter der Muttersubstanz zur Schau tragen, sind vom α-Naphtol zwei Reihen von Azofarbstoffen ableitbar, je nachdem die eintretende Azogruppe die *p*- oder die *o*-Stellung zu der Hydroxylgruppe aufsucht. Allerdings findet das erstere mit Vorliebe statt; die dabei entstehenden Farbstoffe zeigen stark ausgesprochen sowohl einen phenolischen wie einen basischen Charakter, indem sie sich sowohl mit Metalloxyden wie mit starken Säuren zu Salzen zu vereinigen vermögen. Bei der Bildung und dem Zerfall dieser Salze treten Farbenwechsel auf, ein Umstand, welcher den Werth dieser Körper als Farbstoffe stark beeinträchtigt. Es haben daher die *p*-Azoderivate des α-Naphtols in der Farbenindustrie nur beschränkte Verwendung gefunden.

Ganz anders gestaltet sich die Sache bei denjenigen Azoderivaten des α-Naphtols, welche die Azogruppe in o-Stellung zur Hydroxylgruppe enthalten. Dieselben zeigen ausnahmslos einen Glanz und eine Beständigkeit der Nuance, welche denen der β-Naphtolderivate noch überlegen sind. Auch sind ihre Nuancen stets blauer, als die der entsprechenden β-Naphtolderivate, wodurch ebenfalls ihr technischer Werth gesteigert wird. Leider suchen eintretende Azogruppen niemals freiwillig die o-Stellung im α-Naphtol auf, sondern sie müssen dazu gezwungen werden. Schon das Prototyp dieser ganzen Farbstoffgruppe, das Anilin-o-azo-α-naphtol:



β-Naphtochinonhydrazid,

hat auf einem Umwege dargestellt werden müssen. Dasselbe ist zuerst von Zincke und Bindewald[1]) durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Naphtochinon erhalten und von Noelting und Grandmougin[2]) näher studirt worden. Für die Technik sind bisher nur die Sulfoderivate derartiger Verbindungen von Wichtigkeit geworden. Der Weg zu ihrer Herstellung ist zuerst durch das von dem Einen von uns ausgearbeitete D. R.-P. No. 26012 gewiesen worden, welches durch Verwendung der α-Naphtol-p-sulfosäure die mit dieser in Reaction tretenden Diazokörper zwingt, die allein noch freie Orthostelle anzugreifen. Die so erhaltenen Azofarbstoffe sind von grosser Schönheit und haben um so leichter einen dauernden Platz in der Farbenindustrie sich erworben, als allmählich eine ganze Anzahl von eleganten Methoden zur Gewinnung der erforderlichen α-Naphtol-p-sulfosäure bekannt geworden ist.

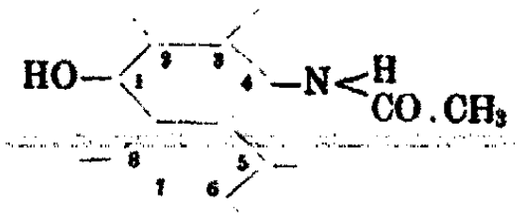
In den letzten Jahren haben nun die nichtsulfirten Azofarbstoffe eine erhöhte Bedeutung gewonnen, was namentlich dem Umstande zu verdanken ist, dass man in ihrer directen Erzeugung auf der Faser ein höchst bequemes Mittel zur Herstellung von ungewöhnlich echten Färbungen erkannte. Damit ist aber auch die Frage actuell geworden, ob es nicht möglich sei, einen Weg zur directen Erzeugung von nicht sulfirten o-Azoverbindungen des α-Naphtols zu finden. Im Princip ist dieser Weg schon durch das oben genannte Patent angedeutet: Es musste genügen, den sonst von Azogruppen mit Vorliebe aufgesuchten Parapunkt im α-Naphtol durch eine indifferente Gruppe

[1]) Zincke und Bindewald, diese Berichte 17, (1884) 3030.
[2]) Noelting und Grandmougin, diese Berichte 14. 1592.

zu besetzen, um ein substituirtes α-Naphtol zu erhalten, welches mit Diazoverbindungen in der gewünschten Weise reagirte.

Bei der Anstellung der erforderlichen Versuche haben wir aus verschiedenen Gründen darauf verzichtet, die sonst bei Verfolgung derartiger Zwecke mit Vorliebe benutzten Halogene in Anwendung zu bringen, wir haben es vorgezogen, in dem leicht zugänglichen *p*-Amido-α-naphtol die Amidogruppe durch Einführung des Acetylrestes inert zu machen. Den so erhaltenen Körper,

p-Acetamido-α-naphtol (*p*-Oxy α-acetnaphtalid),



welcher bei ausgesprochenem Phenolcharakter ein vielfach eigenartiges Verhalten zeigt, bezeichnen wir der Einfachheit halber als Naphtacetol[1]). Die von ihm sich ableitenden Azofarbstoffe enthalten nicht nur, wie die Abkömmlinge des β-Naphtols und das β-Naphtochinonhydrazid von Zincke und Bindewald, die Azogruppe in *o*-Stellung zum Hydroxyl, sondern sie sind gleichzeitig auch noch Azoderivate des *p*-Amido-α-naphtols und als solche Vertreter einer neuen Gruppe von Azoverbindungen, welche ebenso wie die früher von dem Einen von uns hergestellten Azoderivate des Brenzcatechins, Hydrochinons und β-Naphtohydrochinons die Unrichtigkeit der sogenannten Griess-schen Regel erweisen.

Mit der Acetylirung des *p*-Amido-α-naphtols haben sich bereits Grandmougin und Michel[2]) beschäftigt. Dieselben geben an, als einziges Product der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *p*-Amidonaphtol das schön krystallisirende, bei 110° schmelzende Diacetylderivat erhalten zu haben. Es gelang uns leicht, nachzuweisen, dass die Bildung dieses Körpers in zwei Phasen verläuft, in deren erster ausschliesslich die Amidogruppe angegriffen wird. Das dabei entstehende Zwischenproduct ist das von uns gesuchte Naphtacetol. Umgekehrt findet auch die Verseifung des von Grandmougin und Michel entdeckten Diacetylderivates in zwei Phasen statt. Erwärmt man dasselbe mit concentrirter Kalilauge, so löst es sich mit Leichtigkeit unter Verlust der an das Hydroxyl geketteten Acetylgruppe. Aus

[1]) Die Beibehaltung dieses willkürlich gewählten und auch in den entsprechenden Patenten benutzten Namens empfiehlt sich namentlich auch behufs bequemer Bildung von Namen für die weiter unten beschriebenen Azofarbstoffe.

[2]) Diese Berichte 25, (1892) 978.

der klaren Lösung wird durch Säuren vollkommen reines Naphtacetol abgeschieden.

Zur Darstellung des Naphtacetols empfiehlt es sich, die erstgenannte Bildungsweise zu benutzen, die Menge des angewandten Essigsäureanhydrides auf das Nöthige zu beschränken und als Verdünnungsmittel Eisessig zuzusetzen. Diesen Bedingungen entspricht die nachfolgende Vorschrift:

100 g trocknen salzsauren *p*-Amidonaphtols werden mit 50 g feingepulvertem entwässertem Natriumacetat auf das Innigste vermengt. Dann wird ein Gemisch aus 50 g Essigsäureanhydrid und 100 g Eisessig hinzugefügt. Der entstandene Brei verflüssigt sich unter starker Erwärmung, die Reaction vollendet sich in kurzer Zeit und die trübe Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallbrei des gebildeten Naphtacetols. Durch Zusatz von Wasser wird das entstandene Product von Essigsäure und Kochsalz befreit. Bei Verarbeitung grösserer Mengen empfiehlt es sich, vorher einen Theil der zugesetzten Essigsäure durch Destillation wieder zu gewinnen. Dadurch wird gleichzeitig auch die Ausbeute gesteigert, da das Naphtacetol in verdünnter Essigsäure ziemlich löslich ist.

Wurde, wie dies meistentheils der Fall sein wird, für die geschilderte Darstellung das rohe, mit verdünnter Salzsäure gewaschene, noch etwas zinnhaltige Amidonaphtolsalz benutzt, wie man es bei der Reduction von Anilinazonaphtol erhält, so ist das erhaltene Naphtacetol durch geringe Mengen eines unlöslichen flockigen Körpers verunreinigt. Die Entfernung desselben gelingt leicht, wenn man das Product in der siebenfachen Menge Alkohol löst, die von dem schwerfiltrirbaren, aber leicht sich zu Boden setzenden Niederschlage abgegossene Flüssigkeit auf etwa die Hälfte abdestillirt und langsam erkalten lässt. Sie erstarrt dann zu einem Brei von schönen, weissen, seidenglänzenden Nadeln. Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol konnte das Product vollständig rein erhalten werden. Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse controllirt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2$.

Procente: C 71.64, H 5.47, N 6.96, O 15.93.

Gef. » » 71.53, » 5.59, » 7.14.

Das Naphtacetol bildet feine, weiche, weisse Nadeln vom Schmp. 187°, welche in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Zur Krystallisation eignet sich am besten Alkohol. Auch aus Wasser, in welchem es in der Wärme ziemlich löslich ist, kann das Product umkrystallisirt werden, doch lassen sich die in den wässrigen Mutterlaugen verbleibenden nicht unerheblichen Mengen weniger leicht wiedergewinnen. In seinem gesammten chemischen Verhalten erinnert das Naphtacetol an die beiden Naphtole. Es löst sich sehr leicht in den Lösungen der kaustischen Alkalien, doch wird es auch

schon von Sodalösung und Ammoniak aufgenommen. Die Lösung in Soda bräunt sich weniger leicht an der Luft, als die mit kaustischen Alkalien bereitete.

Das Naphtacetol reagirt leicht mit den meisten Diazoverbindungen. Die entstehenden Azofarbstoffe haben im Allgemeinen den Charakter der entsprechenden β-Naphtolderivate, sind aber regelmässig viel bläulicher als diese. Imprägnirt man aber Baumwollengewebe mit der Sodalösung des Naphtacetols, so kann man nach dem Trocknen durch Aufdruck der Lösungen von Diazoverbindungen schöne und waschechte Färbungen hervorbingen. Es liefern auf diese Weise die Diazoverbindungen der im Folgenden genannten Basen mit Naphtacetol, bezw. β-Naphtol die nachstehenden Färbungen:

	Naphtacetol.	β-Naphtol.
Anilin:	scharlachroth	orangeroth.
Pseudocumidin:	blauroth	gelbl. scharlach.
α-Naphtylamin:	rothviolet	bordeaux.
β-Naphtylamin:	bordeaux	blauroth.
Benzidin:	violet	rothviolet.
Tolidin:	blauviolet	violet.
Dianisidin:	indigoblau	violet.

Von den diesen Färbungen zu Grunde liegenden Azofarbstoffen ist der vom Anilin abgeleitete etwas näher untersucht worden. Derselbe wird leicht mit theoretischer Ausbeute erhalten, wenn man einer alkoholischen Lösung von Naphtacetol zunächst die theoretische Menge von Diazobenzolchlorid und sodann eine Lösung von Natriumacetat hinzufügt. Die entstehende scharlachrothe Fällung wird durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade dichter und leicht filtrirbar. Der abfiltrirte und gut ausgewaschene Farbstoff erweist sich als sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Zur Krystallisation eignet sich am besten Pyridin, in welchem die Substanz in der Siedehitze mässig, in der Kälte sehr wenig löslich ist. Beim Abkühlen der heiss bereiteten Lösung scheidet sich der Farbstoff in langen, verfilzten, rothen Nadeln vom Schmp. 267—268° ab. Eine Stickstoffbestimmung ergab die erwartete Zesammensetzung:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{15}N_3O_3$.
Procente: N 13.77.
Gef. » » 13.71.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich dieser Farbstoff, ähnlich wie die von β-Naphtol abgeleiteten, mit prachtvoller Carminfarbe. Beim Verdünnen dieser Lösung entsteht eine rothe Fällung.

Es liegt nahe, von dem beschriebenen Farbstoff ausgehend, durch Abspaltung der Acetylgruppe zu einem typischen Azoderivat des Paramidonaphtols zu gelangen. Es ist uns indessen nicht gelungen, diese Abspaltung auf irgend eine Weise zu bewerkstelligen. Der

Farbstoff lässt sich stundenlang mit starker alkoholischer Kalilauge, ja sogar mit Natriumäthylat kochen, ohne eine Veränderung zu erleiden. Ebenso wenig führt Kochen mit Salzsäure oder Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° zum Ziele.

Die Leichtigkeit, mit welcher dieser Farbstoff sich in alkoholischer Kalilauge löst, und die schöne rothviolette Farbe, welche diese Lösung zeigt, deuten darauf hin, dass die phenolische Natur des Naphtacetols durch den Eintritt des Azorestes noch nicht völlig aufgehoben ist. Dem entsprechend lässt der Körper sich auch mit Leichtigkeit methyliren. Versetzt man die Lösung in alkoholischer Kalilauge mit etwas mehr als der theoretischen Menge von Jodmethyl, so erstarrt die Flüssigkeit nach kurzem Kochen auf dem Wasserbade zu einem scharlachrothen Krystallbrei des Methyläthers.

Dieser Metyläther ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Zum Umkrystallisiren wird am besten siedendes Xylol verwendet, aus dem er sich beim Erkalten in scharlachrothen verfilzten Nädelchen abscheidet. Er schmilzt unter Schwärzung bei 218—220°. *In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit scharlachrother Färbung*, beim Verdünnen tritt eine rothe Fällung ein.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{17}N_3O_2$.

Procente: C 71.47, H 5.64.
Gef. » » 71.82, » 5.68.

Auch dieser Körper ist sehr beständig und widersteht allen Versuchen, ihn zu verseifen.

Das Naphtacetol vereinigt sich auch mit Diazosulfosäuren zu wasserlöslichen Farbstoffen, welche, ähnlich den aus β-Naphtol erhaltenen, Wolle und Seide aus sauren Bädern in Tönen färben, welche durchweg erheblich bläulicher sind, als die der entsprechenden β-Naphtolderivate. So wird aus Diazobenzolsulfosäure ein scharlachrother, aus diazotirter Naphthionsäure ein himbeerrother Farbstoff erhalten. Aus der Diazoverbindung der β-Naphtylamin-α-sulfosäure entsteht ein glänzend blaurother Farbstoff, dessen Kalium- und Natriumsalz in goldschimmernden dunkelrothen Krystallen erhalten werden können.

Analysirt wurde das Kaliumsalz.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}N_3O_5SK$.

Procente: K 8.24.
Gef. » » 8.43.

Die sämmtlichen hier beschriebenen Azofarbstoffe des Naphtacetols lassen sich mit Leichtigkeit nach dem von dem Einen von uns[1]) angegebenen Verfahren mittels saurer Zinnchlorürlauge reduciren. Das dabei entstehende Amidoderivat des Naphtacetols lässt sich zwar

[1]) Otto N. Witt, Reductionsproducte aus Azofarbstoffen der Naphtalinreihe, diese Berichte, 21, (1888) 3468.

aus dem Reductionsgemisch durch concentrirte Salzsäure abscheiden, zeigt aber bei dem Versuch, es umzukrystallisiren, eine so grosse Neigung zur Zersetzung, dass wir auf seine Reindarstellung verzichten mussten. Dagegen lässt es sich mit Leichtigkeit in das entsprechende Chinon überführen, wenn man seine Lösung in Wasser oder auch, weniger gut, das bei der Reduction entstandene und mit Wasser passend verdünnte Gemisch mit überschüssigem Eisenchlorid versetzt. Das Chinon scheidet sich alsbald in orangerothen Flocken aus, welche nach dem Abfiltriren und Auswaschen behufs weiterer Reinigung zweckmässig wieder in wässriger schwefliger Säure gelöst und aufs Neue mit Eisenchlorid gefällt werden. Durch Krystallisation aus mässig verdünntem Alkohol wird das Chinon schliesslich völlig rein in Form orangerother goldschimmernder Nadeln erhalten, welche bei 220° Zersetzung erleiden. Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse controllirt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_9NO_3$.

Procente: C 66.97, H 4.18, N 6.51.
Gef. » » 66.81, » 4.46, » 6.80.

Durch wässrige Schwefligsäure wird dieses Chinon in das bei 187° unter Zersetzung schmelzende, aus verdünntem Alkohol in blassbraunen Nadeln krystallisirende Hydrochinon übergeführt, dessen Zusammensetzung ebenfalls durch die Analyse bestätigt wurde:

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{11}NO_3$.

Procente: C 66.35, H 5.07.
Gef. » » 66.31, » 5.42.

Wenn, wie es kaum anders zu vermuthen war, die bei der Herstellung der oben beschriebenen Farbstoffe in das Molekül des Naphtacetols eintretenden Azogruppen in die Orthostellung zu der vorhandenen Hydroxylgruppe gegangen waren, so musste das oben beschriebene Chinon ein Abkömmling des β-Naphtochinons sein, wofür auch seine Eigenschaften sprachen. Mit Sicherheit aber ergab sich dieses aus dem Verhalten gegen Orthophenylendiamin, mit welchem das Chinon in essigsaurer Lösung leicht reagirt. Der dabei entstehende Körper lässt sich durch Krystallisation aus Phenol und Alkohol sehr leicht reinigen. Er bildet dann citronengelbe wollige Nadeln, welche bei 360° noch nicht geschmolzen sind und das typische Verhalten der Azine zeigen. In der That bestätigte auch die Analyse die erwartete Zusammensetzung eines Acetylphenonaphteurhodins:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}N_3O$.

Procente: C 75.26, H 4.53.
Gef. » » 75.39, » 4.80.

Durch concentrirte Salzsäure wird dieser Körper in der Wärme mit grösster Leichtigkeit verseift. Es scheiden sich auf Zusatz von Wasser blutrothe Nadeln des Chlorhydrates des Pheno-Naphteurhodins

aus. Aus diesen kann durch Ammoniak das Eurhodin selbst isolirt werden, welches aus Xylol in orangegelben Nadeln vom Schmp. 294° krystallisirt und sowohl durch die prachtvolle grüne Fluorescenz seiner ätherischen Lösung, wie durch den charakteristischen Farbenwechsel seiner schwefelsauren Lösung volle Uebereinstimmung mit dem typischen Eurhodin zeigt. Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse controllirt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}N_3$.
Procente: C 78.71, H 4.42, N 16.87.
Gef. » » 78.50, » 4.90, » 16.95.

Die geschilderten Eigenschaften und Umsetzungen des aus den Azofarbstoffen des Naphtacetols entstehenden Chinons lassen dasselbe als Acetylverbindung des Amido-β-naphtochinons erscheinen. Nun ist es aber vor Kurzem von Kehrmann[1]) nachgewiesen worden, dass das seit langer Zeit bekannte, von Martius und Griess entdeckte Oximidonaphtol nichts anderes ist, als das Amido-β-naphtochinon. In der That hat es sich herausgestellt, nicht nur, dass die oben beschriebenen Körper, das Chinon, Hydrochinon, Acetyleurhodin und Eurhodin in ihren Eigenschaften dem entsprechen, was Kehrmann a. a. O. von den analogen Substanzen angiebt, welche er, vom Oximidonaphtol ausgehend, hergestellt hat, sondern auch, dass das von uns aus den Azofarbstoffen des Naphtacetols gewonnene Chinon durch alkoholische Kalilauge mit grösster Leichtigkeit verseift und zunächst in Oximidonaphtol, bei energischerer Behandlung in Oxynaphtochinon übergeführt wird. Auch durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder Salzsäure kann dasselbe leicht und glatt in Oxynaphtochinon verwandelt werden. Es ergiebt sich daraus mit aller Sicherheit, dass in den vom Naphtacetol abgeleiteten Farbstoffen die Azogruppe in die Orthostellung zur Hydroxylgruppe getreten ist.

Schon Kehrmann hat auf die Aehnlichkeit seines Acetamino-1.2-naphtochinons mit dem Phenanthrenchinon hingewiesen. Als ein weiterer Beleg für dieselbe mag hier angeführt werden, dass dieser Körper, genau wie das Phenanthrenchinon, eine lockere Verbindung mit Bisulfiten einzugehen vermag. Das β-Naphtochinon ist hierzu bekanntlich nicht im Stande, sondern verwandelt sich in Berührung mit Bisulfitlösungen alsbald in Dinaphtyldihydrochinon. Verreibt man dagegen das Acetylamidonaphtochinon mit einer frisch bereiteten Lösung von Kaliumbisulfit, zweckmässig unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol, so entsteht, genau wie beim Phenanthrenchinon, eine farblose wässrige Lösung, in welcher das Vorhandensein des intacten Chinons durch Zusatz einer wässrigen Lösung von *o*-Phenylendiamin

[1]) F. Kehrmann, Ueber Chinonimide und Aminochinone, diese Berichte 27, 3337.

nachgewiesen werden kann: Das Gemisch trübt sich und erstarrt bald zu einem Krystallbrei des oben beschriebenen Acetylenrhodins.

Dieses Acetylenrhodin kann auch noch auf eine andere Weise aus dem Naphtacetol erhalten werden. Vor zehn Jahren hat der eine von uns eine Bildungsweise der Azine kennen gelehrt, welche auf der gemeinsamen Oxydation von β-Naphtol mit o-Diaminen in alkalischer Lösung beruht[1]). Diese Reaction lässt sich auch auf das Naphtacetol anwenden. Versetzt man die Lösung von Naphtacetol in überschüssiger Kalilauge mit der einem Molekül entsprechenden Menge einer Lösung von o-Phenylendiamin und fügt dann in der Wärme allmählig eine gesättigte Lösung von Ferridcyankalium hinzu, so lange die grüngelbe Farbe dieser letzteren noch verschwindet, so scheidet sich ein theeriges Gerinnsel aus, aus welchem sich durch Waschen mit Alkohol und Krystallisation aus Phenol und Alkohol mit Leichtigkeit das Acetylenrhodin mit allen seinen Eigenschaften isoliren lässt. Doch lassen die Ausbeuten bei dieser Darstellungsweise zu wünschen übrig. Etwas besser werden dieselben, wenn man die Oxydation in essigsaurer Lösung mit Eisenchlorid vornimmt.

Auch darin ähnelt das Naphtacetol dem β-Naphtol, dass es sich leicht in die entsprechende Nitrosoverbindung überführen lässt. Wird eine Auflösung von Naphtacetol in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge mit der einem Molekül entsprechenden Menge Natriumnitrit versetzt und dann unter guter Kühlung mit verdünnter Salzsäure vorsichtig angesäuert, so scheidet sich ein grüner Schlamm ab, welcher abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Dabei wurden goldglänzende Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 203° liegt. Dieser Körper ist in Alkalien mit goldgelber Farbe löslich; seine essigsaure, mit Natriumacetat versetzte Lösung liefert mit Ferrosalzen eine tief smaragdgrüne, mit Cobaltsalzen eine schwarzviolette Fällung.

Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse bestätigt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$.

Procente: N 12.17.

Gef. » » 12.02.

Die am Anfang dieser Abhandlung beschriebene Bildung des Naphtacetols vollzieht sich so glatt und willig, dass es nahe lag, dieselbe auch auf andere, weniger reactionsfähige Säureanhydride zu übertragen. In der That genügt es, in der oben gegebenen Vorschrift die angegebene Menge Essigsäureanhydrid durch die äquivalente Menge eines anderen Anhydrides zu ersetzen, um ohne weiteres mit guten Ausbeuten die entsprechenden, dem Naphtacetol analogen Verbindungen zu erhalten. Dabei ist es nicht nöthig, den Eisessig, welcher ledig-

[1]) Diese Berichte 19, 914.

lich als Lösungs- und Verdünnungsmittel dient, durch die entsprechende Säure, oder das Natriumacetat, welches lediglich die Salzsäure des Amidonaphtolchlorhydrates binden soll, durch das Salz dieser Säure zu ersetzen. So wurden beispielsweise die nachfolgenden Verbindungen hergestellt:

Butyrylamidonaphtol entsteht, wenn man ein Gemisch aus 30 g Amidonaphtolchlorhydrat und 15 g Natriumacetat mit einer Lösung von 23 g Buttersäureanhydrid in 100 g Eisessig übergiesst und auf dem Wasserbade erwärmt. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, flachen Nadeln, welche bei 160—161° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}NO_2$.

Procente: C 73.36, H 6.55.

Gef. » 73.12, » 7.01.

Valerianylamidonaphtol wird erhalten, wenn man in obiger Vorschrift das Buttersäureanhydrid durch 27 g Valeriansäureanhydrid ersetzt. Farblose Krystalle vom Schmp. 204—205°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}NO_2$.

Procente: C 74.08, H 6.99.

Gef. » » 74.17, » 7.12.

Benzoylamidonaphtol wurde in genau der gleichen Weise unter Verwendung von 30 g Benzoësäureanhydrid erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden weissen Nadeln vom Schmp. 228—229°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2$.

Procente: C 66.97, H 4.18.

Gef. » » 66.81, » 4.46.

Dieses Benzoylderivat lässt sich auch nach der Baumann-Schotten'schen Methode darstellen, indem man die wässrige Auflösung von 1 Mol. Amidonaphtolchlorhydrat mit 1 Mol. Benzoylchlorid versetzt und dann vorsichtig Alkali zutröpfelt.

In ihrem gesammten Verhalten sind diese Körper dem Naphtacetol äusserst ähnlich. Wie dieses lösen sie sich in Alkalien und sind auch befähigt, mit Diazoverbindungen zu intensiv gefärbten, den entsprechenden Naphtacetolderivaten äusserst ähnlichen Azofarbstoffen zusammenzutreten.

Charlottenburg, December 1896. Technische Hochschule.

552. O. Wallach: Ueber Condensationsproducte cyclischer Ketone und Synthesen innerhalb der Terpengruppe. (II.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 21. December.)

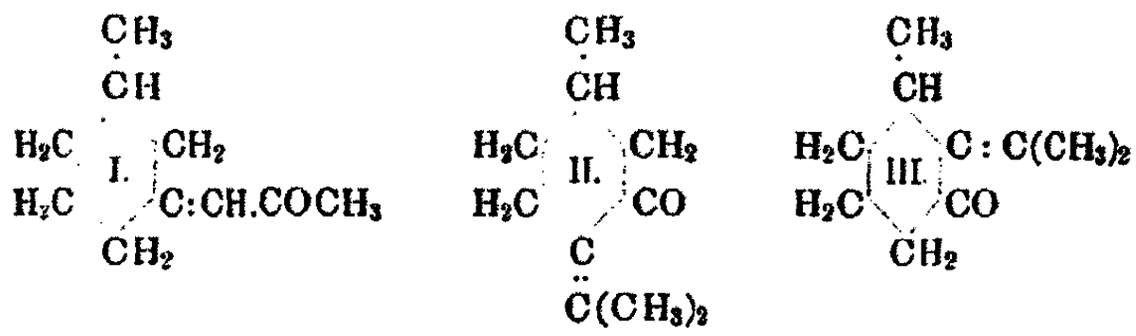
Vor Kurzem [1]) theilte ich Versuche über Condensationsvorgänge bei cyclischen Ketonen mit, die inzwischen nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt worden sind.

Synthetisches Pulegon, $C_{10}H_{16}O$.

Es war l. c. schon angegeben worden, dass das durch die von mir bewirkte Spaltung des natürlichen Pulegons sehr zugänglich gewordene Methylhexanon, $C_7H_{12}O$, sich mit Aceton condensiren lässt und zwar zu einer Verbindung von der Zusammensetzung des Pulegons, gemäss der Gleichung:

$$C_7H_{12}O + C_3H_6O = H_2O + C_{10}H_{16}O.$$

Eine nähere Untersuchung der Verbindung hat die damals schon geäusserte Vermuthung bestätigt, dass dies Condensationsproduct nicht identisch, sondern isomer mit dem natürlichen Pulegon ist. Man sieht drei Möglichkeiten für den Verlauf der Condensation zwischen 1 Mol. Methylhexanon und 1 Mol. Aceton. Es kann der Sauerstoff des Methylhexanons in eine Methylgruppe des Acetons eingreifen, oder der Aceton-Sauerstoff in das Methylhexanon, indem dabei die Isopropyliden-Gruppe [2]) entweder in die Para-Stellung oder in die Ortho-Stellung zum Methyl tritt. Den so entstehenden Körpern kämen die Formeln zu:



Pseudo-Pulegon Para-Pulegon Ortho-Pulegon.

Die Formel II ist die des natürlichen Pulegons und somit ausgeschlossen.

Die Verbindung der Formel I will ich als Pseudo-Pulegon, die der Formel III als Ortho-Pulegon, das natürliche Pulegon (Formel II) als Para-Pulegon bezeichnen.

Um nun die Entscheidung treffen zu können, ob in der auf synthetischem Wege gewonnenen Verbindung das Pseudo- oder das

[1]) Diese Berichte 29, 1595.

[2]) Ich unterscheide die Gruppen $CH_3CH_2CH:$ und $(CH_3)_2C:$ als Propyliden- und Isopropyliden-Radical.

Ortho-Pulegon vorliegt, müssen ihre Eigenschaften näher betrachtet werden, über die ich zunächst noch Einiges mittheilen will.

Das neue Pulegon kann beim Einhalten richtiger Bedingungen ziemlich schnell in reichlicher Menge dargestellt werden. Dabei bilden sich aber stets auch Nebenproducte, von denen nachher die Rede sein soll, und die unter Umständen (s. u.) bei der Untersuchung störend werden können. In absolut reinem Zustand erhält man das Keton, $C_{10}H_{16}O$, durch sein Semicarbazon hindurch. Dieses besteht in zwei Modificationen. Die eine ist sehr löslich, schmilzt schon unterhalb 100° und kann nur durch wiederholtes Lösen in Aether und Ausfällen durch Petroläther annähernd rein erhalten werden.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{19}N_3O$.

Procente: C 63.10, H 9.11.

Gef. » » 63.39, » 9.30.

Die zweite Modification des Semicarbazons krystallisirt in schönen, durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 144° und ist leicht ganz rein zu erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{19}N_3O$.

Procente: C 63.10, H 9.11.

Gef. » » 62.91, » 9.16.

Bei kurzem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure lässt sich aus den Semicarbazonen das reine Keton glatt regeneriren. Die Verbindung siedet bei 14 mm bei 94—95°, unter gewöhnlichem Druck bei 214—215°. Das specifische Gewicht wurde gefunden = 0.918 und n_D = 1.46732 bei 20°.

Ber. für $C_{10}H_{16}O$ =. M 45.82.

Gef. » 45.97.

Der Geruch des synthetischen Pulegons ist von dem des natürlichen kaum zu unterscheiden. Der Siedepunkt liegt nur wenig (7°) niedriger, was unter der Annahme, dass man es mit einem Ortho-Pulegon (Formel III) zu thun hat, sich ausreichend durch die verschiedene Stellung der Isopropyliden-Gruppe erklären würde, während man von einem Pseudo-Pulegon (Formel I) wohl abweichendere physikalische Eigenschaften erwarten sollte, als sie unsere Verbindung im Vergleich mit dem natürlichen Pulegon aufweist.

Im chemischen Verhalten weicht nun das synthetische Pulegon vom natürlichen aber in einer Hinsicht wesentlich ab: die semicyclische Bindung lässt sich nämlich unter den Bedingungen, unter welchen es leicht gelingt, Para-Pulegon in Menthol überzuführen, nicht reduciren. Diese Thatsache als solche lässt sich gegen die Annahme der Ortho-Pulegon-Formel noch nicht geltend machen, denn sie würde sich durch Annahme der Pseudo-Pulegon-Formel (I) ebenso wenig erklären. Man kennt auch Beispiele, dass verwandte Körper (z. B. Bihydrocarvon und das durch Umlagerung daraus erhältliche Carvenon)

sich bezüglich der Fähigkeit, Wasserstoff aufzunehmen, sehr verschieden verhalten können [1]). Es sind daher die Eigenschaften der neuen durch Reduction entstehenden Verbindung zu Rathe zu ziehen.

Pulegol, $C_{10}H_{17}OH$.

Sei es, dass man das synthetische Pulegon in ätherischer oder in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Natrium behandelt: man gelangt immer nur zu dem zugehörigen ungesättigten, mit dem Terpineol isomeren Alkohol, $C_{10}H_{17}OH$, dem Pulegol.

Diese Verbindung ist eine dicke, bei 15 mm zwischen 103—104° unter gewöhnlichem Druck bei 215° siedende Flüssigkeit, deren Geruch in reinem Zustand vielmehr dem Terpineol als dem Menthol ähnelt.

Analyse. Ber. für $C_{10}H_{18}O$.

Procente: C 77.90, H 11.72.
Gef. » » 77.52, 77.51, » 11.86, 11.95.

Die Dichte wurde gefunden = 0.912 und n_D = 1.4792 bei 20°.

Ber. für $C_{10}H_{17}OH|^{=}$. M 47.16.
Gef. » 47.37.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird das Pulegol nur schwer verändert. Selbst Kaliumbisulfat wirkt beim Erhitzen nur wenig auf den Alkohol ein. Dagegen kann man ihm mit Hülfe von Phosphorsäureanhydrid leicht Wasser entziehen.

Synthetisches Terpen, $C_{10}H_{16}$.

Beim Erwärmen von Pulegol mit Phosphorsäureanhydrid findet etwas Verharzung statt. Destillirt man das Reactionsproduct mit Wasserdampf ab, so erhält man aber doch in erträglicher Ausbeute einen Kohlenwasserstoff, der ähnlich wie Limonen und Terpinolen riecht und in der Hauptmenge zwischen 173—175° siedet. Dichte = 0.823 und n_D = 1.4601 bei 18°.

Ber. für $C_{10}H_{16}|^{=2}$. M 45.24.
» 45.27.

Diese Constanten müssen aber mit einigem Vorbehalt gegeben werden, da die Analyse noch einen kleinen Sauerstoff- beziehungsweise Wasser-Gehalt der Verbindung anzeigt.

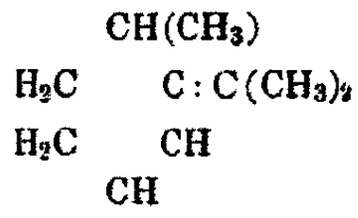
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}$.

Procente: C 88.21. H 11.79.
Gef. » » 86.52, 86.86, » 12.35, 12.35.

Immerhin kann es keinem Zweifel unterliegen, dass man es hier mit einem synthetischen Terpen zu thun hat. Dasselbe würde, wenn die Ausgangsverbindung ein Ortho-Pulegon ist, der erste Repräsentant

[1]) Man vergleiche auch das weiter unten über das Verhalten des Benzyliden-Methylhexanons Mitgetheilte.

eines Ortho-Terpens sein [1]), dessen Bau, dem Terpinolen analog, durch die Constitutionsformel:



wiederzugeben wäre.

Die Zulässigkeit dieser letzteren Auffassung ist durch die vorstehend mitgetheilten Reactionen und die Eigenschaften der beschriebenen Verbindungen immer noch nicht genügend sicher gestellt. Die Untersuchung des synthetischen Pulegons ist daher noch nach anderer Richtung in Angriff genommen.

In seinem Verhalten gegen verdünnte Säuren stimmt der Körper mit dem natürlichen (Para-)Pulegon ganz überein. Er spaltet sich in Aceton und Methylhexanon. Auch mit Benzaldehyd condensirt er sich bei Gegenwart von alkoholischem Alkali leicht. Es entsteht eine Verbindung, die anfangs harzig ist, aber bei geeigneter Reinigung zu einer festen, leicht zu pulvernden, gelblichen Masse wird, die eine krystallinische Structur nicht aufweist und unscharf bei 83—84° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}O:CHC_6H_5$.

Procente: C 84.98, H 8.35.

Gef. » 84.69, » 8.22.

Bestimmte Aufschlüsse über die Constitution des Pulegons sind bei der Oxydation zu erwarten. Para-Pulegon liefert dabei bekanntlich Aceton und β-Methyladipinsäure. Ortho-Pulegon sollte Aceton und α-Methyladipinsäure geben. Pseudo-Pulegon endlich sollte sich bei gemässigter Oxydation mit Permanganat in Brenztraubensäure und Methylhexanon spalten.

Anfangs wurde für die Oxydationsversuche von einem synthetisch bereiteten Pulegon ausgegangen, das nur durch wiederholtes und sorgsames Fractioniren im Vacuum gereinigt war. Als Hauptproducte der Oxydation wurden dabei Essigsäure und eine in Wasser schwer lösliche Ketonsäure, keine Brenztraubensäure gefunden. Als die Versuche mit ganz reinem Pulegon (aus dem Semicarbazon regenerirt) zur Controle wiederholt wurden, fehlte die Ketonsäure ganz, Methylhexanon fand sich nicht. Geringe Verunreinigungen scheinen den Oxydationsverlauf also sehr wesentlich zu beeinflussen. Da das mir zu Gebote stehende ganz reine Material im Augenblick erschöpft ist, so muss ich die weitere Erörterung der Constitutionsfrage auf später verschieben.

---

[1]) Ann. d. Chem. 272. 121. 122.

Wie schon erwähnt worden ist, entstehen bei der Condensation von Methylhexanon mit Aceton neben Pulegon, auch andere, erheblich höher siedende Verbindungen. Unter diesen ist eine hervorzuheben, welche im Vacuum zwischen 179—183° überdestillirt, und deren Analyse zeigte, dass man es mit einem Product der Condensation aus 1 Mol. Methylhexanon mit 2 Mol. Aceton zu thun hat: $C_7H_{12}O + 2C_3H_6O = 2H_2O + C_{13}H_{20}O$.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}O$.
Procente: C 81.23, H 10.44.
Gef. » » 81.83, » 10.40.

Diese Verbindung scheint nicht so entstanden zu sein, dass 2 Isopropyliden-Gruppen in den Ring des Ketons neben das Carbonyl getreten sind, sondern so, dass sich eine sechsgliederige Seitenkette in die cyclische Verbindung eingefügt hat. Man kommt nämlich zu einem ganz ähnlichen Körper, wenn man statt Aceton Mesityloxyd mit Methylhexanon condensirt. Dass Aceton bei Gegenwart von alkoholischem Alkali auch zum Theil vor der Condensation mit der cyclischen Verbindung Mesityloxyd geben kann, liegt auf der Hand. Aber nicht nur in Folge der Entstehung von Nebenproducten letztgenannter Art wird die Herausarbeitung des synthetischen Pulegons etwas erschwert, sondern auch noch dadurch, dass Producte der Selbstkondensation des Cyclohexanons auftreten, von denen nachher die Rede sein wird.

Die ungemeine Reactionsfähigkeit der cyclischen Ketone lässt sich übrigens auch nach einer ganzen Anzahl von anderen Richtungen noch verwerthen.

Versuche über die Condensation von Methylhexanon mit Aldehyden der Fettreihe sind noch nicht abgeschlossen, und behalte ich mir Mittheilungen über den Gegenstand ausdrücklich vor. Es haben sich ferner aus den Condensationsproducten mit aromatischen Aldehyden interessante neue Derivate ableiten lassen, auf die gleich näher eingegangen werden wird.

Bemerkenswerth ist auch, dass die cyclischen Ketone ganz allgemein gegen metallisches Natrium sich ebenso verhalten, wie es namentlich Freer für das Aceton[1]) und Beckmann und Schliebs[2]) für eine Reihe anderer Ketone nachgewiesen haben. Bringt man z. B. in eine ganz trockene Lösung von 1 Mol. Methylhexanon in Aether 1 Mol. Natrium in Drahtform, so findet sofort eine lebhafte Einwirkung statt, und wenn man schliesslich noch einige Zeit erwärmt, so ist alles Natrium verschwunden. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels bleibt eine feste, weisse Natriumverbindung[3]) zurück. Diese lässt sich u. a. mit Alkylhalogenen in Umsetzung bringen. Die Producte

[1]) Ann. d. Chem. 278, 116. [2]) Ann. d. Chem. 289, 71.
[3]) Diese enthält u. a. das Salz einer Säure.

der Reaction sind aber garnicht einheitlich. Zum Theil bestehen sie aus den Aethern des Methylhexanols. Es wird durch die Einwirkung des Natriums jedenfalls ein Theil des Ketons alsbald zum Ketol reducirt. Ueber andere in dieser Richtung liegende Reactionen soll auch bei anderer Gelegenheit eingegangen werden.

Eine nähere Untersuchung der eingangs beschriebenen und analoger auf synthetischem Wege jetzt zu gewinnender, der Terpenreihe so nahe stehender Körper wird namentlich auch deshalb Interesse haben, weil man jene Verbindungen aus den Elementen aufbauen kann, seitdem Einhorn die wichtige Methode für die Darstellung zweibasischer, zur Ringketonbildung befähigter Fettsäuren aus aromatischen *o*-Oxysäuren aufgefunden hat. So bedeutet z. B. die Darstellung des erst beschriebenen Terpens auch eine Synthese aus den Elementen, da Einhorn Methylhexanon aus β-Methylpimelinsäure, die aus *m*-Kresotinsäure gewonnen wurde[1]), dargestellt hat. Allerdings kann dieses Methylhexanon mit dem aus Pulegon nicht vollkommen identisch sein, da ersteres stark rechtsdrehend ist, das synthetische Methylhexanon aber inactiv sein muss. Erst bei den inactiven Derivaten des activen Ketons wird man vorläufig von vollständigem Aufbau aus den Elementen sprechen können.

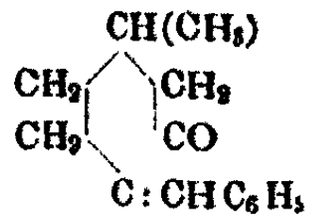
Benzylidenmethylhexanon. $C_7H_{10}O : CHC_6H_5$.

Die Verbindung ist neulich schon beschrieben worden[2]). Ich habe ihre Untersuchung in Gemeinschaft mit Hrn. Dorrance fortgeführt. Es ist unbestimmt, an welchem Kohlenstoffatom das Benzaldehydmolekül das Methylhexanon zuerst angreift, ob in der Ortho- oder in der Para-Stellung zum Methyl. Um diese Frage ihrer Lösung näher zu bringen, haben wir zunächst folgenden Weg eingeschlagen.

Es sind jetzt die Benzylidenabkömmlinge des natürlichen (Para-)[3]) und des künstlichen Pulegons (s. o.) bekannt. Die erstere Verbindung ist flüssig, die andere fest. Steht nun im Benzylidenmethylhexanon das Benzyliden in der Orthostellung, und tritt bei darauf folgender Condensation mit Aceton das Isopropyliden in die Parastellung, so muss eine Verbindung entstehen, welche mit dem flüssigen Benzylidenpulegon identisch ist. Das ist nun nicht der Fall. Wir sind nämlich bei der Condensation des Monobenzylidenmethylhexanons mit Aceton (bei Gegenwart von Natriumäthylat) zu einer festen Verbindung gelangt, die in allen Eigenschaften mit dem aus dem synthetischen Pulegon erhaltenen Benzylidenderivat übereinstimmt.

Diese Thatsache würde beweisen, dass dem Benzylidenmethylhexanon die Formel

[1]) Freundliche Privatmittheilung und Chem.-Ztg. 1896, S. 580.
[2]) l. c. 1596. [3]) l. c. 1600.



zukommt, wenn das synthetische Pulegon ein Ortho- und kein Pseudo-Pulegon ist. Da hierüber indess noch Zweifel bestehen, so bleibt auch die Stellung des Benzylideus in dem Ausgangskörper noch unbestimmt, und die Frage ist eventuell noch in anderer Weise anzugreifen.

Benzylhexahydro-*m*-toluidin, $C_6H_9 \begin{cases} CH_2C_6H_5 \\ CH_3 \\ NH_2 \end{cases}$.

Das bei 109—110° schmelzende Oxim des Benzylidenmethylhexanons geht bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung in eine gesättigte Base über, welche leicht Kohlensäure anzieht und zwischen 235—245° siedet. Salzsäure fällt aus der trockenen ätherischen Lösung der Base ein festes Chlorhydrat, aus dem durch Umsetzung mit Kaliumcyanat das in schönen Nadeln krystallisirende, bei 185° schmelzende Carbamid bereitet wurde.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{18}NHCONH_2$.
Procente: C 73.17, H 8.94.
Gef. » » 73.96, » 8.76.

Die Acetylverbindung der Base schmilzt bei 168°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{19}NH.COCH_3$.
Procente: C 78.36, H 9.41.
Gef. » » 78.25, 78.48, » 9.65, 9.65.

Benzylmethylhexanol (Benzylhexahydro-*m*-kresol),

$$C_6H_5 . \begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} > C_6H_9OH.$$

Während das synthetische Pulegon sich direct nicht vollständig reduciren lässt, verhält sich das Benzylidenmethylhexanon wie natürliches Pulegon und geht bei der Reduction durch Natrium in alkoholischer Lösung in einen völlig gesättigten Alkohol über. Es erhellt daraus, dass die Stellung der semicyclischen Bindung im Molekül die Reducirbarkeit beeinflusst, und die Vermuthung liegt nahe, dass im Benzylidenmethylhexanon das Benzyliden dieselbe Stelle einnimmt, wie das Isopropyliden im natürlichen Pulegon.

Das Benzylmethylhexanol ist mit Wasserdämpfen flüchtig und krystallisirt aus Methylalkohol in schönen, ganz farblosen, bei 97° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_6H_5CH_2 . C_7H_{12} . OH$.
Procente: C 82.55, H 9.90.
Gef. » » 82.22, 82.22, » 9.97, 9.95.

Hexahydromethylfluoren, $C_{14}H_{18}$.

Wird der eben beschriebene Alkohol mit Phosphorsäureanhydrid erwärmt, so spaltet sich Wasser ab und es entsteht ein mit Wasserdämpfen flüchtiger Kohlenwasserstoff, der unter 14 mm Druck bei 128° constant siedet.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{18}$.

Procente: C 90.30. H 9.7.

Gef. » » 90.10, 90.33, » 9.7, 9.8.

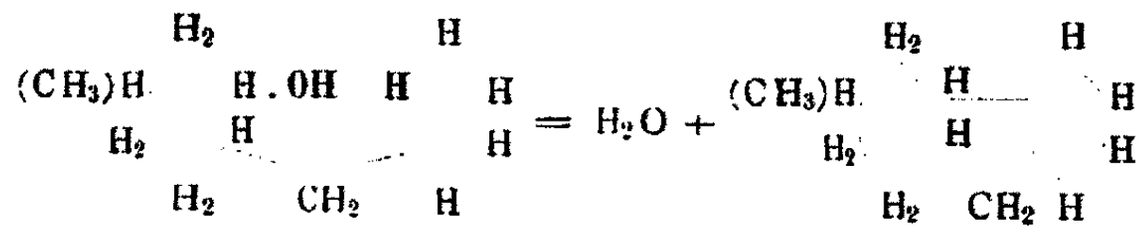
Die ursprüngliche Vermuthung, dass das Hydroxyl des Alkohols mit benachbartem Wasserstoff unter Entstehung einer Aethylenbindung sich abgespalten habe, bestätigte sich nicht, denn der neue Kohlenwasserstoff ist vollkommen gesättigt. Er entfärbt weder Brom noch Permanganat. Auch die physikalischen Eigenschaften weisen auf eine gesättigte Verbindung hin.

Es wurde gefunden: Dichte = 0.99, n_D = 1.5455 bei 20°.

Ber. für $C_{14}H_{18}$ = M 59.05.

Gef. » 59.44.

Ausser den drei Benzolbindungen ist in dem Kohlenwasserstoff also keine Doppelbindung enthalten. Diese Thatsache ist nur mit der Annahme gut erklärlich, dass das im Hexaring stehende Hydroxyl mit Wasserstoff der Benzolgruppe unter erneuter Ringschliessung ausgetreten ist und zwar in folgendem Sinne:



Benzylmethylhexanol[1]. Methylhydrofluoren.

Man hat es demnach mit einem Methylfluoren zu thun[1], dessen einer Benzolring vollständig hydrirt ist.

Mit dieser Reaction ist aber auch ein allgemein gangbarer Weg geöffnet, um zu partiell hydrirten höheren Kohlenwasserstoffen zu gelangen, der demnächst hier weiter ausgebaut werden soll.

Ueber mehrkernige hydrirte Ringketone.

Schon in der vorigen Abhandlung ist einer bicyclischen Verbindung $C_{14}H_{22}O$ Erwähnung gethan, welche aus Methylhexanon durch Condensation mit Halogenwasserstoffsäure und darauf folgende Entziehung der angelagerten Halogenwasserstoffsäure dargestellt wurde. Es hat sich herausgestellt, dass die cyclischen Ketone auch unter dem

[1] Falls das Benzyl nicht in Para-, sondern in Ortho-Stellung zum Methyl steht, so ist im Kohlenwasserstoff dem Methyl natürlich eine andere Stellung zuzuschreiben, als es in der Formel geschehen ist.

Einfluss von alkoholischem Alkali zur Selbstcondensation neigen. Die Ketone verschiedener Ringsysteme weisen aber sehr wesentliche graduelle Unterschiede hinsichtlich der Leichtigkeit auf, mit der die Condensation erfolgt.

Die Pentanone condensiren sich ausserordentlich schnell und glatt unter Zusammentritt zweier oder mehrerer gleichartiger Moleküle. Die Hexanone vereinigen sich unter denselben Bedingungen unvollständiger und langsamer, und das bekannte Heptanon (das Suberon) zeigt noch geringere Neigung zur Selbstcondensation.

Von den bisher auf diese Weise erhaltenen Verbindungen sollen nachstehend einige beschrieben werden.

Bicyclo-Penten-Pentanon, $C_{10}H_{14}O$.

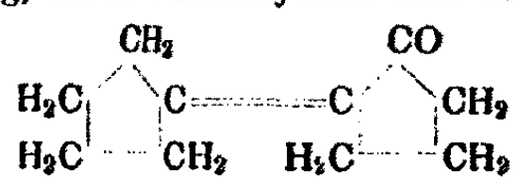
Pentanon[1]) condensirt sich beim Zusammenbringen mit concentrirten Auflösungen von Natriumäthylat fast augenblicklich. Jedenfalls ist nach etwa eintägigem Stehen der Mischung das Pentanon so gut wie vollständig verschwunden. An seiner Stelle findet sich ein Gemisch von Körpern vor, welche annähernd schon durch Destillation mit Wasserdampf getrennt werden können. Dieser führt ein Oel mit, welches mit wenig Aether aufgenommen und dann im Vacuum fractionirt wurde. Man erhält ein bei 12 mm zwischen 117—119° siedendes Product, dessen Analyse zeigt, dass es aus 2 Mol. Pentanon unter Wasseraustritt entstanden ist, nach der Gleichung

$$2\,C_5H_8O = H_2O + C_{10}H_{14}O.$$

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}O$.

Procente: C 79.98, H 9.35.
Gef. » » 79.96, » 9.22.

Die Verbindung, deren Formelsymbol man schreiben kann



ähnelt dem isomeren Carvon in keiner Hinsicht. Sie ist fast geruchlos und farblos und siedete bei gewöhnlichem Druck in der Hauptmenge zwischen 253—254° ohne merkliche Zersetzung. Das specifische Gewicht wurde gefunden = 1.0176 und n_D = 1.52095 bei 20°.

	Ber. für ein Keton $C_{10}H_{14}O$,	einen Alkohol $C_{10}H_{13}OH$,	Gefunden
M	43.72	44.66	44.92.

Es findet hier also eine ganz entsprechende Abweichung der gefundenen von der berechneten, für ein Keton zu erwartenden Molekularrefraction statt, wie ich solche z. B. für Carvenon, Isothujon und

[1]) Das angewandte Pentanon wurde aus Holzöl gewonnen. Das noch nicht beschriebene, schwerlösliche Semicarbazon des Pentanons schmilzt beiläufig bei 200—205° unter Zersetzung.

Pulegon schon hervorgehoben habe[1]). Ihren Reactionen nach verhält sich die Verbindung aber vollkommen wie ein Keton mit einer Aethylenbindung. Mit Hydroxylamin liefert sie sofort das

Oxim, $C_{10}H_{14}NOH$,

das aus Alkohol in schönen bei 123—124° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}NOH$.
Procente: C 72.69, H 9.11.
Gef. » » 72.54, » 9.12.

Das Bicyclo-Penten-Pentanon ist noch zu weiterer Condensation befähigt, z. B. mit Benzaldehyd, Pentanon u. s. w.

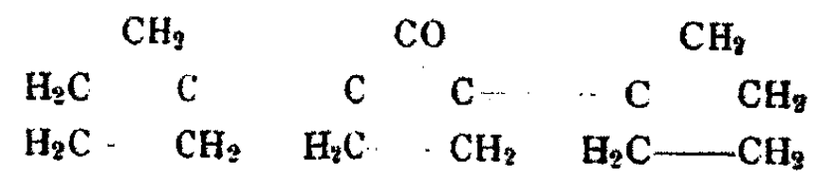
Als Condensationsmittel kann man, vom Pentanon ausgehend, statt Natriumäthylat auch Salzsäure verwenden. Auch bei erhöhter Temperatur scheint Pentanon in die bicyclische Verbindung sich z. Th. verwandeln zu lassen; denn es ist nicht zu bezweifeln, dass das in geringfügiger und zur näheren Charakterisirung nicht ausreichender Menge von Hentzschel und J. Wislicenus bei der trocknen Destillation von adipinsaurem Calcium erhaltene Nebenproduct[2]) mit dem oben beschriebenen Keton identisch ist.

Tricyclo-Di-Penten-Pentanon, $C_{15}H_{20}O$.

Bei der Condensation des Pentanons zu Penten-Pentanon tritt als Nebenproduct — je nach den angewendeten Bedingungen in grösserer oder kleinerer Menge — eine tricyclische Verbindung auf, die sich, ganz analog wie das Phoron aus dem Aceton, nach der Gleichung bildet:

$$3\,C_5H_8O = 2\,H_2O + C_{15}H_{20}O.$$

Dies Product ist mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig und wird daher wesentlich im Rückstand bei der Dampfdestillation der erst beschriebenen bicyclischen Verbindung gefunden. Man kann es natürlich auch durch Condensation des Penten-Pentanons mit noch 1 Mol. Pentanon darstellen. Seine Constitution findet wahrscheinlich in folgender Formel ihren richtigen Ausdruck:



Das Tricyclo-Di-Penten-Pentanon geht bei 12 mm Druck bei 190° über und erstarrt alsbald in der Vorlage zu einer gelben Krystallmasse. Nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol stellt

[1]) Vergl. diese Berichte 28, 1963 und Nachr. d. K. Ges. d. Wiss., Göttingen 1895, 305 und 1896, 69.

[2]) Ann. d. Chem. 275, 313.

es hellgelbe, nadelförmige oder blätterige Krystalle vom Schmelzpunkt 76—77° vor.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{30}O$.

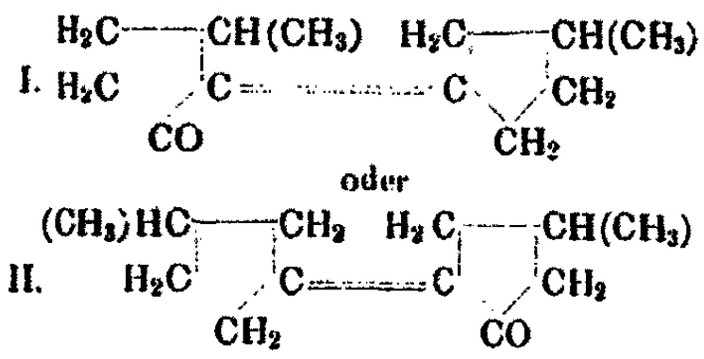
Procente: C 83.26, H 9.28.

Gef. » » 83.33, » 9.14.

Die Verbindung scheint zur Oximbildung nicht mehr zu neigen. Wenigstens wurde aus ihr unter denselben Bedingungen, unter denen sich das bicyclische Keton, $C_{10}H_{14}O$, sehr glatt in ein Oxim überführen liess, ein Oxim nicht erhalten. Es verdient das im Hinblick auf die Beobachtungen von Victor Meyer und F. Baum[1]) bezüglich des Ausbleibens der Oxim-Reaction bei Fettketonen von bestimmtem Bau einiges Interesse.

Bicyclo-Methylpenten-Methylpentanon, $C_{12}H_{18}O$.

Diese Verbindung hat im Anschluss an die schon erwähnte Arbeit[2]) über Condensationsproducte aus Methyl-(3)-pentanon-(1) Hr. Ruete dargestellt. Ihre Bildung erfolgt ebenso leicht und unter denselben Bedingungen, wie die der niederen Homologen. Für die Constitution des Condensationsproductes liegen zwei Möglichkeiten vor, welche in den beiden folgenden Formeln ihren Ausdruck finden.



Das bicyclische Keton bildet ein farb- und geruchloses, unter 13 mm Druck bei 127° siedendes Oel.

Das Oxim, $C_{12}H_{18}NOH$, des Ketons krystallisirt in schönen, bei 94° schmelzenden Krystallen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}:NOH$.

Procente: C 74.58, H 9.86.

Gef. » » 73.92, 73.98, » 9.20, 9.31.

Durch Reduction in alkoholischer Lösung mit Natrium wurde aus dem Keton ein unter 13 mm Druck bei 121° siedender Alkohol gewonnen.

Bicyclo-hexen-hexanon, $C_{12}H_{18}O$.

Wenn man cyclisches Hexanon (aus Pimelinsäure) mit Natriumäthylat vermischt stehen lässt, so findet, wie schon bemerkt, die Condensation langsamer statt, als beim Pentanon. Auch nach mehrtägigem Stehen des Gemisches bleibt Hexanon unverändert. Daneben

[1]) Diese Berichte 28, 3208. [2]) l. c. 29, 1601.

entstehen aber zwei Verbindungen, welche Hr. Knoch in Begriff ist, näher zu untersuchen. Die eine ist ein mit Wasserdämpfen schwer flüchtiges, schweres Oel, das bei der Behandlung mit Hydroxylamin leicht in ein zwischen 146—148° schmelzendes Oxim übergeht.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}NOH$.

Procente: C 71.58, H 9.86.

Gef. » » 74.72, » 9.78

Die erste Verbindung ist also ein Hexen-hexanon. Die zweite Verbindung ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und erstarrt nach einiger Zeit zu einer gelben Krystallmasse. Dieser Körper ist noch nicht zur Analyse gebracht worden, doch kann es kaum zweifelhaft sein, dass man es hier mit dem Condensationsproduct, $C_{18}H_{16}O$, das aus drei Molekülen Hexanon unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstehen kann, zu thun hat.

Bicyclo-Methylhexen-Methylhexanon, $C_{14}H_{22}O$.

Die Verbindung kann durch Entziehung von Halogenwasserstoffsäure aus den Verbindungen $C_{14}H_{23}ClO$ oder $C_{14}H_{23}BrO$ leicht erhalten werden, welche aus Methylhexanon bei der Condensation mit Halogenwasserstoffsäure in quantitativer Ausbeute entstehen. Das reine bicyclische Keton siedet ganz constant bei 10 mm zwischen 143—144°. Es wurde ferner bestimmt die Dichte = 0.9635 und n_D = 1.4955 bei 20°. Das Oxim, $C_{14}H_{22}NOH$, schmilzt bei 152° (und nicht, wie l. c. in Folge eines Druckfehlers angegeben ist, bei 120°).

Zu demselben bicyclischen Keton gelangt man auch, wenn man Methylhexanon mit Natriumäthylat in Berührung lässt. Seine Bildung kann man sehr leicht dadurch nachweisen, dass man die bei dem angegebenen Siedepunkt übergehenden Antheile des Productes der Condensation durch Behandlung mit Salzsäure in ätherischer Lösung in das sehr charakteristische, bei 90° schmelzende Additionsproduct $C_{14}H_{23}ClO$ überführt. Zur Gewinnung des reinen Ketons aus Methylhexanon eignet sich aber die früher benutzte Methode besser, als die unter Anwendung von Natriumäthylat, weil unter dem Einflusse des letzteren auch höhere Condensationsproducte in reichlicher Menge entstehen. Bisher konnten diese polycyclischen Verbindungen aber noch nicht zur Krystallisation gebracht werden.

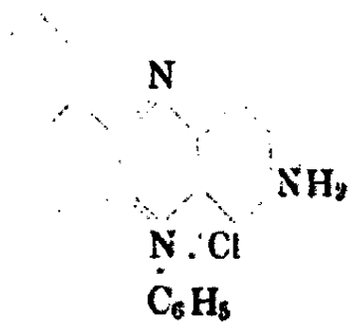
Die bei der Condensation des Suberons gesammelten Erfahrungen und weitere Versuche über das Verhalten der in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Substanzen, bei deren Untersuchung mich Hr. Dr. Guericke unterstützt hat, sollen später mitgetheilt werden.

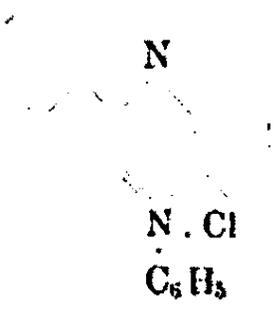
[1]) Diese Berichte 29, 1596.

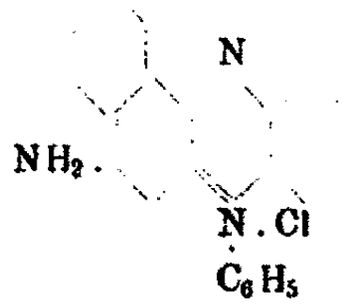
553. F. Kehrmann und W. Schaposchnikoff: Ueber die Azonium-Verbindungen aus Aposafranin, Rosindulin und dessen Isomeren.

(Eingegangen am 28. December.)

Wie Einer von uns vor 3 Monaten [1]) mitgetheilt hat, verwandeln sich die Diazo-Verbindungen des Aposafranins, des Rosindulins und des sich vom Isonaphtophenazonium ableitenden blauen Isorosindulins durch Behandeln mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur in Salze der den genannten Indulinen zu Grunde liegenden Azonium-Basen. Derselbe hat ferner in der Sitzung der Genfer Chemischen Gesellschaft vom 12. November in weiterer Ausdehnung seiner Versuche über die Entamidirung der Induline und Safranine die Mittheilung [2]) gemacht, dass auch das vor längerer Zeit von Nietzki und Otto [3]) aufgefundenen Isomere des Rosindulins von vermuthlich folgender Constitution (Formel I):

I. 

II. 

III. 

leicht entamidirt werden kann und dabei dieselbe Azonium-Verbindung (Formel II) liefert, welche kurz vorher aus dem Rosindulin (F. III) erhalten worden war [4]).

Es musste uns danach ein wenig überraschen, aus dem letzten Hefte der Berichte [5]) zu ersehen, dass die HHrn. Fischer und Hepp, von welchen Herr Fischer noch kurz vorher der Meinung war, die für die Azonium-Formel der Safranine sprechenden Gründe seien meistens aus der Discussion verschwunden [6]), die Entamidirung des Nietzki-Otto'schen Isorosindulins unter Benutzung des von dem

[1]) Diese Berichte 29, 2316.
[2]) Chem.-Ztg. 2, 12, 96.
[3]) Diese Berichte 21, 1598.
[4]) Diese Berichte 29, 2317.
[5]) Diese Berichte 29, 2759.
[6]) Diese Berichte 29, 1870.

Einen von uns mitgetheilten Verfahrens[1]) ebenfalls ausgeführt haben, allerdings ohne diesbezügliche Analysen beizubringen.

Sie bestätigen insbesondere bei dieser Gelegenheit die Beobachtung des Einen von uns, dass die Salze des Phenylnaphtophenazoniums durch Ammoniak in Rosindulin-Salze verwandelt werden[2]), indem es ihnen gelang, die letztgenannte Base in einer Ausbeute von 50 pCt. der Theorie zu erhalten.

Wir hatten nun anfangs beabsichtigt, die Versuche über Entamidirung von Indulinen und Safraninen nach eingehender Durcharbeitung im Zusammenhang mitzutheilen, sehen uns aber durch die unerwartete Betheiligung der genannten Forscher an der Bearbeitung des neu erschlossenen Gebietes genöthigt, einen Theil unserer Resultate schon heute der Gesellschaft vorzulegen.

Phenylphenazonium-Salze.

Die Darstellung des Eisenchloriddoppelsalzes $C_{18}H_{13}N_2Cl + FeCl_3$ wurde im Wesentlichen nach der bereits mitgetheilten Methode ausgeführt. Dieselbe gelingt um so besser, je reiner das zu den Versuchen dienende Aposafranin-Salz ist; mit unreinem Aposafranin erhält man dagegen ein Doppelsalz, welches entweder gar nicht, oder doch nur in der Art gereinigt werden kann, dass man seine Lösung in viel heissem Eisessig so lange abkühlen lässt, bis sich ein Theil des Salzes als schwarze theerige Masse, welche die meisten Verunreinigungen einschliesst, abgesetzt hat, und in der überstehenden Flüssigkeit Krystalle erscheinen. In diesem Moment wird abgegossen und so nach längerem Stehen selbst aus ziemlich unreinem Material ein krystallisirtes Salz erhalten, welches nunmehr leicht durch Krystallisation aus wenig Eisessig vollkommen zu reinigen ist. Die theerige Masse liefert durch wiederholte gleichartige Behandlung bisweilen nochmals Krystalle.

Trägt man aber Sorge, solches Aposafranin zu verwenden, welches durch die Acetylverbindung hindurch gereinigt ist, so erhält man ein Eisendoppelsalz, welches direct krystallisirt und zur Darstellung von Derivaten ohne Weiteres verwendet werden kann.

In ganz reinem Zustande bildet das Eisendoppelsalz hellrothbraune, glänzende, dicke Nadeln vom Schmp. 186°, welche in Wasser, siedendem Alkohol und Eisessig mit gelblich-rother Farbe leicht löslich, wenig löslich dagegen in kaltem Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in gesättigter wässriger Eisenchloridlösung, in 20procentiger Salzsäure und in Aether sind. Diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab die folgenden Werthe:

[1]) Diese Berichte 29, 2316. [2]) l. c. 2317.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}N_2Cl + FeCl_3$.
Procente: C 47.47 H 2.85 N 6.15 Fe 12.30.
Gef. » » 47.33 » 2.78 » 6.52 » 12.27.

Phenylphenazoniumnitrat, $C_{18}H_{13}N_2 . NO_3$.

5 g Eisendoppelsalz wurden in wenig kaltem Wasser gelöst, durch tropfenweisen Zusatz von kalter verdünnter Ammoncarbonat-Lösung bis zu eben sichtbarer alkalischer Reaction das Eisen ausgefällt, die Lösung in einige Tropfen verdünnte Salpetersäure hineinfiltrirt und mit festem reinem Natriumnitrat vollkommen gesättigt. Nach einigen Tagen hatte sich das Nitrat grossentheils in Gestalt körniger rothbrauner Krystalle ausgeschieden, welche abgesaugt, mit ganz wenig Wasser gewaschen und aus der eben ausreichenden Menge Alkohol umkrystallisirt wurden. Man erhielt so dicke, würfelförmige, braungelbe Krystalle vom Schmp. 192°, welche in Wasser und Alkohol mit orangegelber Farbe leicht löslich sind und zur Analyse gepulvert und bei 110° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}N_2 . NO_3$.
Procente: C 67.71, H 4.08, N 13.16.
Gef. » » 67.60, » 4.26, » 13.17.

Das Chlorid $C_{18}H_{13}N_2Cl$ ist so leicht löslich, dass seine Reindarstellung bisher noch nicht ausgeführt werden konnte. Die Untersuchung des Jodids, Chromats und einiger Doppelsalze ist noch nicht beendet, ebenso die Bearbeitung einer Reihe von Derivaten, welche durch Einwirkung verschiedener Agentien auf die Salze des Phenylphenazoniums entstehen.

Phenylnaphtophenazonium-Salze.

Das Eisenchloriddoppelsalz, $C_{22}H_{15}N_2Cl . FeCl_3$, entsteht sowohl aus dem Rosindulin [1]), wie auch aus dem Isorosindulin von Nietzki und Otto [2]) durch Entamidirung. Besonders letztgenannte Darstellungsweise, welche auch von Fischer und Hepp benutzt worden ist, gestattete es uns, den Körper in beliebigen Mengen zu bereiten. Weitaus den grössten Theil des zur Darstellung nachstehend beschriebener Salze dienenden Materials haben wir so erhalten. Da wir dabei einige Beobachtungen von Interesse gemacht haben, gestatten wir uns, das zur Entamidirung angewendete Verfahren zu beschreiben.

Zur Darstellung des Chlorids des Nietzki-Otto'schen Isorosindulins haben wir das Product der Einwirkung von Chinondichlorimid auf Phenyl-β-naphtylamin mit viel Wasser verdünnt, vom Harz abfiltrirt, das Filtrat mit Kochsalz ausgesalzen und das abgesaugte Chlorid einmal aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Das so er-

[1]) Diese Berichte 29, 2317. [2]) Diese Berichte 21, 1598.

haltene bronceglänzende Krystallpulver wurde, in möglichst wenig Eisessig kalt gelöst, mit soviel 50procentiger Schwefelsäure versetzt, bis die Lösung schmutzig olivengrün war, und darauf unter Kühlen mit kaltem Wasser, mit concentrirter wässriger Natriumnitrit-Lösung bis zu dauerndem Farbenumschlag in Dunkelblutroth titrirt. Dann wurde in das doppelte Volum Alkohol gegossen, wobei die Flüssigkeit unter Stickstoff-Entwickelung gelbbraun wird, und nach Verlauf einiger Stunden mit Salzsäure und festem Eisenchlorid gefällt. Der gelbrothe krystallinische Niederschlag des Doppelsalzes wurde auf dem Filter zunächst mit Eisessig abgewaschen und sodann aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt. Dieses Eisendoppelsalz, welches sich in allen Stücken mit dem zuerst aus dem Rosindulin erhaltenen und früher beschriebenen Salz identisch zeigte, wurde, bei 110° getrocknet, analysirt. Schmelzpunkt 202°.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{15}N_2Cl + FeCl_3$.

Procente: C 52.28, H 2.97, N 5.54.

Gef. » » 52.31, » 3.42, » 5.93.

Die Ausbeuten sind bei Einhaltung des beschriebenen Verfahrens fast quantitativ. Löst man aber das Isorosindulin in englischer Schwefelsäure, so erhält man eine schmutzig-violette Flüssigkeit, welche durch Verdünnen mit wenig Wasser einen kaum grün zu nennenden Farbenton annimmt. Erhitzt man die violette Lösung kurze Zeit, so erhält man bei nachherigem Verdünnen überhaupt keine grüne, sondern eine schmutzig-violette Lösung, die durch stärkeres Verdünnen nur etwas mehr rothstichig wird. Die dieser Erscheinung zu Grunde liegenden Vorgänge haben wir indessen noch nicht untersucht.

Phenylnaphtophenazoniumnitrat, $C_{22}H_{15}N_2 . NO_3$.

5 g Eisenchloriddoppelsalz wurden in wenig warmem Wasser gelöst, abgekühlt und durch vorsichtigen Zusatz von Ammoncarbonat-Lösung das Eisen eben ausgefällt. Dann wurde in einige ccm. verdünnte Salpetersäure hineinfiltrirt, und die rothgelbe deutlich fluorescirende Lösung mit festem reinem Natriumnitrat gesättigt. Das alsbald als gelbes Krystallpulver ausfallende Nitrat wurde einmal aus reinem Wasser umkrystallisirt, woraus es langsam in rothen compacten Krystallen anschoss. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol verwandelten sich dieselben in orangegelbe Blätter, welche gepulvert, bei 110° getrocknet und analysirt wurden. Schmp. 225°.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{15}N_2 . NO_3$.
Procente: C 71.54, H 4.07, N 11.38.
Gef. » » 71.53, » 4.21, » 11.31.

Dieses Nitrat ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht mit orangegelber Farbe und deutlicher gelber Fluorescenz löslich, fast unlöslich in einer gesättigten Lösung von Salpeter.

Phenylnaphtophenazoniumchlorid-Platinchlorid, $[C_{22}H_{15}N_2]_2PtCl_6$, fällt aus der wässrigen Lösung des Nitrats durch Zusatz von Wasserstoff-Platinchlorid als ziegelrothes, in Wasser fast unlösliches Krystallpulver, welches, bei 110° getrocknet, analysirt wurde.

Analyse: Ber. für $(C_{22}H_{15}N_2)_2PtCl_6$.
Procente: Pt 19.00.
Gef. » » 19.00.

Phenylnaphtophenazoniumbichromat, $[C_{22}H_{15}N_2]_2Cr_2O_7$, fällt auf Zusatz von Kaliumbichromat zur Lösung des Nitrates als hochrothes, anfangs flockiges, bald krystallinisch werdendes Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist und sich durch Glühen unter Hinterlassung von Chromoxyd zersetzt.

Analyse: Ber. für $(C_{22}H_{15}N_2)_2Cr_2O_7$.
Procente: Cr_2O_3 18.31.
Gef. » » 18.34.

Das Jodid, $C_{22}H_{15}N_2J$, fällt auf Zusatz von Jodkaliumlösung zur Lösung des Nitrates in Gestalt dunkelbrauner Nädelchen, welche sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzende, fast schwarze Blätter verwandeln. Dieses Salz, wie das nachfolgend beschriebene Merkurichlorid-Doppelsalz wurden noch nicht analysirt. Letzteres bildet ein in Wasser kaum lösliches schön rothes Krystallpulver, und krystallisirt aus Eisessig in schönen Nadeln.

Die Einwirkung von Basen und von sonstigen Agentien auf die Phenylnaphtophenazonium-Salze wird eingehend studirt werden.

Die Versuche zur Entamidirung von Indulinen und Safraninen sind bereits weiter fortgesetzt und zunächst insbesondere auf die Nitroderivate des Rosindulins, ferner auf diejenigen Rosinduline übertragen worden, welche an Stelle des Phenyls Methyl oder Aethyl an Azin-Stickstoff gebunden enthalten. Auch aus dem käuflichen Tolu-Safranin lassen sich schön krystallisirende Azonium-Salze erhalten[1]).

Die Untersuchung des Isophenylnaphtophenazoniums ist von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Herrn Helwig fortgesetzt worden, und eine Reihe von Salzen desselben, sowie die Einwirkung von Aminen auf dasselbe untersucht worden. Insbesondere ist festgestellt worden,

[1]) Hr. A. Wetter ist mit deren Untersuchung beschäftigt.

dass bei der Einwirkung von Orthoaminodiphenylamin-Salzen auf β-Naphtochinon neben den als Hauptproduct auftretenden Verbindungen des Isonaphtophenazoniums stets geringe Mengen von Naphtophenazonium-Derivaten entstehen. Letztere sind mit den aus den Rosindulinen durch Entamidirung erhältlichen Producten identisch.

Genf. Universitätslaboratorium. 22. December 1896.

554. F. Garelli: Kryoskopische Versuche zur Lösung der Frage nach der Constitution der Tropanin- und Granatanin-Basen.

[Mitgetheilt von G. Ciamician.]

(Eingegangen am 28. December.)

In den letzten Jahren[1]) hat Hr. Garelli an der Hand eines sehr ausgedehnten Beobachtungsmateriales gezeigt, dass Substanzen ähnlicher Constitution Lösungen bilden können, welche beim Erstarren anormale Gefrierpunktserniedrigungen aufweisen. Derartige kryoskopische Anomalien wurden bis jetzt fast ausschliesslich an cyklisch gebauten organischen Stoffen beobachtet und wurden auf die Ausscheidung fester Lösungen zurückgeführt. Es hat sich ergeben, dass die Bildung fester Lösungen von dem chemischen Charakter der dabei betheiligten Stoffe unabhängig und nur durch den gleichartigen Bau derselben bedingt ist, — daher bleiben additionelle Wasserstoffatome, soweit dieselben die cyklische Structur der Verbindung nicht aufheben, auf das kryoskopische Verhalten derselben ohne Einfluss.

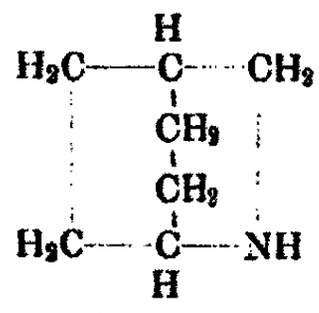
Einkernige organische Stoffe sind in Benzollösung anormal: dies wurde am Pyrrol und Pyrrolin, Pyridin und Piperidin, Thiophen, Cyclopentadien u. s. w. bestätigt gefunden. Zweikernige Verbindungen vom Typus des Naphtalins sind dagegen in Benzollösung normal, und die kryoskopische Anomalie tritt in Naphtalinlösung auf: so zeigten Dihydronaphtalin, Chinolin, Isochinolin und Tetrahydrochinolin, Indol, Inden, Cumaron usw. zu geringe Gefrierpunkserniedrigungen. Dreikernige Stoffe vom Anthracen- oder Phenanthren-Typus sind normal in Benzol- und Naphtalinlösung, und tritt die kryoskopische Anomalie erst in Phenanthrenlösung auf, wie dies am Carbazol, Tetrahydrocarbazol, Acridin, Naphtochinolin, Fluoren und Diphenylenoxyd nachgewiesen werden konnte. Schliesslich wäre noch anzuführen, dass Verbindungen vom Diphenyltypus nur in Diphenyl, als Lösungsmittel verwendet, ähnliche abnorme kryoskopische Erscheinungen verursachten: Tetrahydrodiphenyl, Dipyridyle, Dithienyle wurden zur Bestätigung dieser Regel hier mit Erfolg geprüft. Wenn der gelöste

[1]) Zeitsch. f. physik. Chem., 13, 1; 18, 51 und 21, 113.

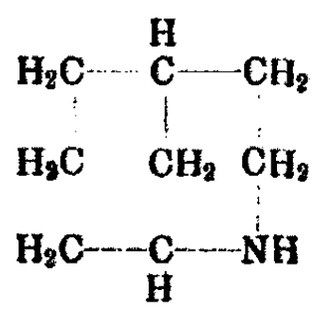
Körper Seitenketten oder wasserstoffsubstituirende Atome oder Radicale enthält, so wird in der Regel die kryoskopische Anomalie mehr oder minder beeinflusst und kann auch gänzlich aufgehoben werden; sie kann aber wieder hergestellt werden, wenn in dem gelösten Stoff und in dem Lösungsmittel sich die Seitenketten der Natur und Lage nach entsprechen.

Diese weitgeprüften und oft bestätigten Regelmässigkeiten forderten natürlich im hohen Maasse dazu auf, bei der Feststellung der Constitution organischer Verbindungen verwerthet zu werden. Hr. Garelli hat daher vor einiger Zeit das Nicotin und das Metanicotin kryoskopisch geprüft und in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der rein chemischen Untersuchung gefunden, dass diese beiden Basen keine hydrirten Dipyridyle sein konnten, da sie in Diphenyllösung normale Erniedrigungen liefern[1]).

Die neueren Untersuchungen über die Basen der Tropin- und Granatonin-Reihe gaben nun Hrn. Garelli Veranlassung, seine kryoskopischen Befunde zur Prüfung der gegenwärtig bevorzugten Annahme der Constitution dieser wichtigen Körperklasse heranzuziehen. Das Tropanin und das Granatanin werden nun bekanntlich als zweikernige Verbindungen vom Naphtalintypus aufgefasst, in welchen die beiden Ringe resp. in Para- und Metastellung mit einander verkettet sind[2]):



Tropanin.



Granatanin.

Wenn nun diese Ansicht richtig ist und in diesen Basen nicht etwa einkernige Verbindungen mit einer Seitenkette vorliegen, so stand es zu erwarten, dass dieselben, etwa wie das Tetrahydrochinolin (und sicher auch das bisher noch nicht untersuchte Dekahydrochinolin), in Naphtalinlösung abnorme Depressionen liefern würden. Hr. Garelli hat die entsprechenden Versuche ausgeführt und ist zu überraschend günstigen Resultaten gelangt, welche die jetzt bevorzugte zweikernige Constitution der Tropanin- und Granatanin-Basen im höhern Maasse bestätigen. Wegen der grossen Leichtigkeit, mit welcher diese Substanzen Kohlensäure und Wasser anziehen, war sowohl die Reindarstellung derselben als auch die kryoskopische Bestimmung mit

[1]) Siehe Pinner, diese Berichte 26, 292 und 765; F. Blau, ibid. 26 628; ferner Pinner, ibid. 27, 1053 und 2863.

[2]) Diese Berichte 29, 489.

einigen Schwierigkeiten verbunden, die aber Hr. Garelli glücklich überwunden hat. Die beiden Alkaloïde wurden aus ihren Carbamaten mit Kali in Freiheit gesetzt und, nach dem sorgfältigen Trocknen in ätherischer Lösung, im Wasserstoffstrom destillirt. Zu den kryoskopischen Versuchen wurden alsdann die geschmolzenen Basen in kleine Glaskügelchen eingefüllt, welche im Gefrierapparate selbst mit Hülfe des Rührers sich leicht zertrümmern liessen, so dass die eingewogene Substanz ohne Veränderung oder Verlust vom geschmolzenen Naphtalin gelöst werden konnte. Zur Controllirung seiner Resultate hat Hr. Garelli auch eine Bestimmung in Benzollösung und eine weitere in Diphenyllösung ausgeführt, wobei, wie zu erwarten stand, normale Erniedrigungswerthe erhalten wurden.

Tropanin, $C_7H_{13}N = 111$.

Naphtalinlösung (Molekulardepression 70°).

Concentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
0.3854	0.20°	134.9
0.5590 [1]	0.31	126.2
1.3355	0.75	124.6
2.4674	1.41	122.5
4.4674	2.55	122.6

Diphenyllösung (Molekulardepression 80°).

0.7272	0.525°	110.8
1.7088	1.175	116.3
3.7388	2.505	119.4

Granatanin, $C_8H_{15}N = 125$.

Naphtalinlösung (Molekulardepression 70°).

Concentration	Erniedrigung	Molekulargewicht
0.4413	0.20°	154.4
1.0713	0.51	147.0
2.0047	0.985	143.0
3.9192	1.95	140.7

Benzollösung (Molekulardepression 50°)

0.7939	0.315°	124.4
1.8450	0.72	128.1

Die Anomalie tritt, wie aus den vorstehenden Zahlen erhellt, in Naphtalinlösung bei beiden Basen ausserordentlich deutlich hervor; sie ist beim Granatanin etwas grösser als beim Tropanin. Die gefundenen Molekulargewichte fallen mit zunehmender Concentration, was für die Ausscheidung fester Lösungen besonders charakteristisch ist.

Dass die hiermit erwiesene kryoskopische Anomalie, welche durch das Zusammenkrystallisiren des Granatanins und des Tropanins mit dem Naphtalin verursacht wird, nur auf einem Zufall beruhe, ist nach

[1] Diese Bestimmung ist die zuerst ausgeführte, mit nicht vollkommen reinem Materiale.

dem oben Erörterten so wenig wahrscheinlich, dass eine derartige Annahme einer Widerlegung nicht bedarf. Man wird daher wohl die hier geschilderten Versuche als eine sehr willkommene Bestätigung der Merling'schen Formeln begrüssen, welche bis jetzt alle bekannten Thatsachen am besten erklären.

Die kryoskopische Methode selbst gewinnt aber durch dieses wichtige und interessante Beispiel an Bedeutung, da sie, wenn mit Vorsicht angewendet, wichtige Aufschlüsse über die Constitution organischer Körper ertheilen kann. Ihre Rolle dürfte in dieser Beziehung manche Aehnlichkeit mit jener, die der Isomorphismus im anorganischen Gebiete gespielt hat, gewinnen, um so mehr als beide Erscheinungen auch ursächlich verwandt sind.

Bologna, 23. December 1896.

556. G. Ciamician und P. Silber: Zur Kenntniss der Tropinsäure.

(Eingegangen am 28. December.)

Die vorhergehende interessante Arbeit des Hrn. Garelli giebt uns Gelegenheit, auf einen Versuch hier zurückzukommen, welchen wir im vorigen Jahre in einer gleichbetitelten kurzen Notiz beschrieben haben[1]). Wir hatten damals gefunden, dass die Tropinsäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf 220° eine Base liefert, deren bei 208—210° schmelzendes Chloroaurat die Zusammensetzung des Piperidinchlorgoldes zeigt, aber wahrscheinlich damit nicht identisch ist. Diese Verschiedenheit brachte uns auf den Gedanken, die Base könne vielleicht ein Methylpyrrolidin sein, da das α-Methylpyrrolidingold nach Ladenburg bei 212° schmilzt. Die Entstehung des α-Methylpyrrolidins aus der Tropinsäure war aber mit der Merling'schen Formel desselben schwer vereinbar, ja sie würde überhaupt zu einer anderen Auffassung der Tropinbasen führen, während die von Merling begründete Constitution derselben gerade jetzt durch die Versuche Garelli's eine so schöne Bestätigung erfahren hat. Glücklicherweise ist die von uns erhaltene Base sicher kein Methylpyrrolidin, sondern sehr wahrscheinlich ein trialkylirtes Amin, welches einer tiefgreifenden Zersetzung der Tropinsäure seine Entstehung verdankt.

[1]) Diese Berichte 29, 1216.

Bei der Ausführung des Versuchs im grösseren Maassstabe hat sich ergeben, dass die Reaction eine weit complicirtere ist, als wir anfänglich vermuthet hatten. Die Röhren explodiren auch mit Leichtigkeit, sodass die Verarbeitung grösserer Mengen Tropinsäure mit Schwierigkeiten verbunden ist. Wir haben diesmal auf 1 oder $1^1/_2$ g Substanz 10 ccm Jodwasserstoffsäure (vom Siedepunkt 127°) und 1 g Phosphor verwendet. Die Röhren wurden 8 Stunden auf 190° erhitzt. Der erst in saurer und dann in alkalischer Lösung destillirte Röhreninhalt liefert erst etwas Jodmethyl, dann ein basisches Product, welches in Salzsäure aufgefangen wurde. Derselbe liefert beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen Salzrückstand, welcher, nach entsprechender Reinigung, mit Alkohol ausgezogen wurde. Bei der Fällung der alkoholischen Lösung mit Aether scheidet sich Chlorammon ab; die davon abfiltrirte Flüssigkeit gab beim Eindunsten einen Rückstand, der in wässriger Lösung mit Goldchlorid gefällt wurde. Die Fällung lässt sich, wie schon damals angegeben wurde, durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigen und liefert gelbe Blättchen, welche anfänglich bei 208° und schliesslich bei 211° schmelzen.

Die Analyse gab dieselben Zahlen, die auch mit dem Präparat der früheren Darstellung erhalten wurden.

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}N.\ HAuCl_4$.

Procente: C 14.15, H 2.83.

Gef. » » 14.33, » 3.09.

Die krystallographische Vergleichung dieses Salzes mit dem Piperidingold blieb resultatlos, vom α-Methylpyrrolidinchloroaurat ist es aber sicher verschieden.

Die weitere Untersuchung der Base zeigte, dass sie überhaupt kein secundäres Amin ist. Das aus dem analysirten Goldsalz zurückgewonnene Chlorhydrat gab, auch in sehr concentrirter Lösung, mit Natriumnitrit nur minimale Spuren eines Nitrosamins. Die Base ist also tertiärer Natur und dürfte wohl als ein trialkylirtes, aliphatisches Amin aufzufassen sein.

556. A. Eibner: Ueber die Constitution der Nitrosoderivate der beiden secundären Aethylidenaniline.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 29. December.)

Das Studium der sogen. Schiff'schen Basen, welches W. von Miller u. J. Plöchl seit dem Jahre 1891 aufgenommen haben, führte sehr bald nicht nur zur bislang nicht gelungenen Darstellung einer grösseren Anzahl dieser Verbindungen in krystallisirter Form, sondern auch zur Classification derselben nach mono- und polymolekularen, tertiären und secundären Basen. Im Jahre 1892 wurde mir das Studium des Anhydrovaleraldehydanilins übertragen. Ich erkannte dasselbe als tertiäre, bimolekulare Base [1]) und war im Stande, dasselbe in ein Chinolinderivat überzuführen [2]).

Das von genannten Autoren vorausgesehene erste Paar stereomerer Anilbasen liess nicht lange auf sich warten. Im Jahre 1894 gelang es mir, im Reactionsproducte zwischen Acetaldehyd und Anilin neben dem von F. Eckstein [3]) beschriebenen secundären Aethylidenanilin eine zweite secundäre Base aufzufinden, welche sich als stereomer zur ersten erwies [4]).

Damals stellte ich u. a. die Nitrosoderivate beider Basen dar und constatirte, dass dieselben im physikalischen Verhalten verschieden sind, jedoch dieselbe Molekulargrösse besitzen. Das inzwischen zurückgestellte und erst vor Kurzem wieder aufgenommene Studium dieser Verbindungen führte zur Aufklärung ihrer Constitution.

Als geeignetste

Darstellung der Nitrosoderivate

erwies sich folgende:

Die fein gepulverten, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührten Basen werden unter Kühlung durch Eintragen von Eis in der berechneten Menge Salzsäure (1 : 2) gelöst und zur Vermeidung der Ausscheidung der Salze [5]) rasch in die 10fache Menge Wassers ge-

[1]) W. von Miller und J. Plöchl: Ueber Schiff'sche Basen, diese Berichte 25, 2041 ff. und A. Eibner, Inaug.-Dissert. Erlangen 1892.

[2]) W. von Miller: Zur Chinaldinsynthese, diese Berichte 25, 2072.

[3]) W. von Miller und J. Plöchl: Ueber Schiff'sche Basen, diese Berichte 25, 2029.

[4]) W. von Miller und J. Plöchl: Ueber stereomere Anilverbindungen, diese Berichte 27, 1299.

[5]) Die secundären Condensationsproducte aus fetten Aldehyden und aromatischen Aminen charakterisiren sich im Gegensatze zu den tertiären Schiff'schen Basen als kräftige zweisäurige Basen. Das salzsaure und das salpetersaure Salz der Eckstein'schen Base sind in Wasser sehr schwer, das schwefelsaure leicht löslich.

gossen. Nach Zugabe von Eis wird eine Lösung von 2 Mol. Natriumnitrit langsam und unter Umrühren zugegeben. Es fällt in beiden Fällen ein Niederschlag von der Farbe der Schwefelblumen, der, bis zum Ende der sauren Reaction ausgewaschen und auf Tellern getrocknet, seine Farbe nicht verändert.

Beide Nitrosoderivate bilden so dargestellt staubende hellgelbe Pulver. Durch Auflösen in heissem Alkohol oder besser in Benzol und Versetzen der Lösung mit Aether bis zur Trübung können sie in schön krystallisirter Form erhalten werden.

Nitrosoproduct der Base

von

Eckstein	Eibner.
Hellgelbes, glitzerndes Krystallpulver. U. d. Mikr. derbe, kurze, beiderseits zugespitzte, vereinzelt liegende prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 161°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer in heissem Alkohol: fast unlöslich in Aether.	Hellgelbes, glänzendes Krystallpulver. U. d. Mikr. lange, gerade abgeschnittene, zu Büscheln vereinigte Prismen. Schmelzpunkt 120°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und heissem Alkohol: schwer in Aether.

Die Umwandlung des niedrig schmelzenden Nitrosoderivates in das hochschmelzende gelang nicht mit derselben Leichtigkeit, wie bei den Basen selbst. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt nur geringe Zersetzung ein. Aus dem Schmelzproducte kann mit Leichtigkeit das Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden, und sind demselben nur vereinzelte Krystalle des höher schmelzenden Nitrosoderivates beigemischt. Durch 4stündiges Erhitzen der benzolischen Lösung mit Jod im Wasserbade erhält man kein besseres Resultat. Der Schmelzpunkt des gereinigten Productes wird durch die geringen Beimengungen an hochschmelzender Verbindung nur um 5° erhöht. — Die eingetretenen Nitrosogruppen haben also die Moleküle der Basen stabiler gemacht, und es stellen diese Nitrosoverbindungen sehr beständige Körper dar.

Durch die Stereomerie ihrer Nitrosoderivate ist ein neuer Beweis für diejenige der beiden Aethylidenaniline erbracht.

Analyse des Nitrosoderivates der Base von Eckstein: Ber. für $C_{16}H_{16}N_4O_2$.

Procente: C 64.86, H 5.40, N 18.94.

Gef. » » 65.29, 65.19, » 5.42, 5.92, » 18.73, 18.76.

Analyse des Nitrosoderivates der Base von Eibner: Ber. für $C_{16}H_{16}N_4O_2$.

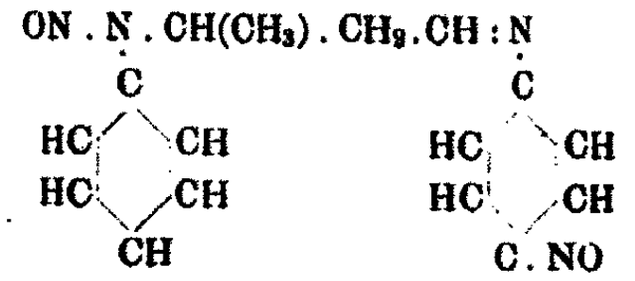
Procente: C 64.86, H 5.40, N 18.94.

Gef. » » 65.03, » 5.30, » 18.80.

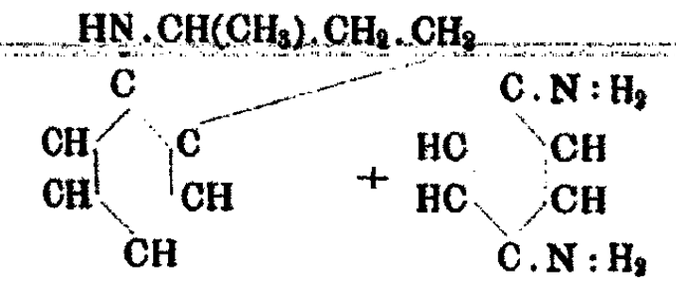
Die Analysen weisen darauf hin, dass in das Molekül der Schiff'schen Basen 2 Nitrosogruppen eingetreten sind.

Man konnte sich wohl zunächst vorstellen, dass die zweite Nitrosogruppe in den Benzolkern der Anilgruppe und zwar in die Parastellung zum Stickstoff getreten sei, da man annehmen konnte, dass diese Gruppe

sich wie Dimethylanilin gegen salpetrige Säure verhalten werde. Die Nitrosoproducte hätten demnach die Constitution:



War diese Annahme richtig, so mussten beide Nitrosoderivate bei der sauren Reduction neben Tetrahydrochinaldin noch *p*-Phenylendiamin liefern:



Uebergiesst man eines dieser trockenen Nitrosoderivate mit concentrirter Salzsäure und trägt die berechnete Menge granulirten Zinns unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich ein, so scheidet sich meist noch in der Hitze ein Salz in Gestalt von schuppenförmigen Krystallen ab, anderen Falles erhält man dasselbe durch Concentriren der Lösung. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure wird die wässrige Lösung mit Soda zerlegt, mit alkoholhaltigem Aether ausgezogen, das Extract mit Salzsäure ausgeschüttelt, die salzsaure Lösung bis zur Krystallisation eingedampft, und so ein Salz erhalten, das anfangs dunkel gefärbt, einmal umkrystallisirt rein weisse, schuppenförmige Blättchen darstellt. Aus beiden Nitrosoderivaten erhält man dieses Salz in sehr beträchtlicher Menge. Die wässrige Lösung desselben zeigt folgende Reactionen:

1. Mit einer Lösung von salzsaurem Anilin gemischt auf Zusatz von Eisenchlorid oder Bichromat: blauer Niederschlag — Indamin.

2. Beim Kochen mit überschüssigem salzsaurem Anilin und Bichromat: Rothfärbung — Safranin.

3. Mit Schwefelwasserstoff gesättigt auf Zusatz von Eisenchlorid: violette Färbung — Lauth's Violet.

Es lag demnach salzsaures *p*-Phenylendiamin vor.

Analyse von salzs. *p*-Phenylendiamin aus d. Nitrosoderivat der Base von Eckstein.

Ber. Procente: N 15.50, Cl 39.19.
Gef. » » 15.42, » 38.78.

Aus dem Nitrosoderivat der Base von Eibner.

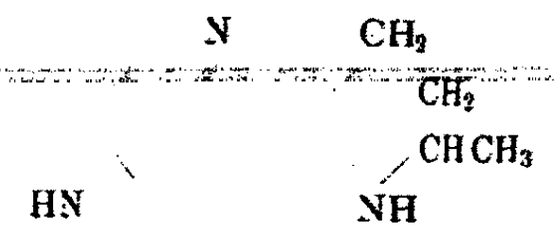
Ber. Procente: Cl 39.19.
Gef. » » 39.15.

Das ursprüngliche Reductionsproduct lieferte in beiden Fällen mit viel Eisenchlorid eine prachtvoll dunkelgrüne Färbung, die durch viel Wasser in Blau überging.

Da Anilin nicht nachweisbar war, so konnte nur das neben *p*-Phenylendiamin gebildete Tetrahydrochinaldin an der Bildung dieses Indamins betheiligt sein.

In der That giebt eine Lösung von gleichen Molekülen salzsauren *p*-Phenylendiamin und salzsauren Tetrahydrochinaldin auf Zusatz von Eisenchlorid ein prachtvolles Grün, das durch Wasser in Blau übergeht.

Dieses Indamin hat vielleicht die Constitution:



Seine Bildung beweist ebenso wie die des von O. Doebner und W. von Miller aus Tetrahydrochinaldin, Benzotrichlorid und Chlorzink erhaltenen malachitgrün-ähnlichen Farbstoffes[1]), dass die hydrirten Chinolinbasen wie Aniline mit aliphatischen Seitenketten reagiren[2]).

Aus den Mutterlaugen vom Zinndoppelsalz des *p*-Phenylendiamins wurde in sinngemässer Weise, und zwar natürlich aus beiden Nitrosoderivaten, Tetrahydrochinaldin isolirt.

Durch die Nitrosoverbindung gereinigt, wurde es mittels der von O. Doebner und W. von Miller aufgefundenen Reaction mit Eisenchlorid[3]), sowie durch Ueberführung in den erwähnten grünen Farbstoff als solches erkannt.

Ausserdem wurde noch das dem Nitro-Nitrosotetrahydrochinolin von W. Koenigs[4]) analoge Nitronitrosotetrahydrochinaldin aus demselben dargestellt. Es ist bereits von A. Möller[5]) dargestellt und bildet dem Musivgolde ähnliche Blättchen vom Schmelzpunkte 155°. (Möller giebt 152° an.)

Analyse: Ber. Procente: N 19.01.
Gef. » » 19.00.

Die Nitrosoderivate der beiden secundären Aethylidenaniline liefern also bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure einerseits Tetrahydrochinaldin, andrerseits *p*-Phenylendiamin. Es dürfte ihnen demnach die erwähnte Constitution in der That zukommen.

---

[1]) Diese Berichte 16, 2468.
[2]) E. Bamberger, diese Berichte 23, 1138; 24, 2055.
[3]) Diese Berichte 16, 2467.
[4]) L. Hoffmann und W. Koenigs, diese Berichte 16, 730.
[5]) A. Möller Ann. d. Chem. 242, 314.

Die Fähigkeit, derartige Dinitrosoproducte zu bilden, kommt auch anderen secundären Schiff'schen Basen zu. So liefern das Sender'sche Propylidenanilin[1]), sowie die Base aus *o*-Toluidin und Acetaldehyd Derivate, deren Analysen das Vorhandensein von 2 Nitrosogruppen ergaben.

---

557. Carl Friedheim: Zur maassanalytischen Bestimmung des Molybdäns und Vanadins.

(Eingegangen am 30. December.)

In Gemeinschaft mit H. Euler habe ich[2]) eine maassanalytische Bestimmungsmethode des Molybdäns ausgearbeitet, welche darin besteht, das Molybdat oder Molybdäntrioxyd im Bunsen'schen Apparate mit Kaliumjodid und Chorwasserstoffsäure zu zersetzen, das (gemäss der Gleichung $2\,MoO_3 + 2\,HJ = Mo_2O_5 + H_2O + J_2$) freigemachte Jod in Kaliumjodid zu absorbiren und in bekannter Weise mit Natriumthiosulfat zu titriren.

F. A. Gooch und Charlotte Fairbanks haben[3]) diesen Vorschlag einer Nachprüfung unterzogen, deren Ergebniss — kurz zusammengefasst — das ist, dass sich nur unter Innehaltung gewisser, von ihnen mitgetheilter Arbeitsbedingungen befriedigende Resultate erzielen lassen sollen.

Im Grunde genommen genügt es schon, darauf hinzuweisen, dass, wie aus den in meiner früheren Mittheilung niedergelegten Zahlen hervorgeht, bei meiner Methode sich die Fehler zwischen — 0.09 und + 0.36 pCt. bewegen (und nicht, wie Gooch und Fairbanks mittheilen, zwischen + 0.05 und 1.13 pCt.), während die genannten Autoren beim Arbeiten nach ihrer Abänderung Fehler von — 0.14 bis + 0.45 pCt. erhalten, um festzulegen, dass sich nach der vorgeschlagenen Modification sicher nicht besser, wenn nicht schlechter arbeiten lassen muss. Da aber, worauf ich schon früher aufmerksam gemacht habe, meine Methode allgemeinerer Anwendung fähig ist, und ich deswegen jede nicht begründete Erschwerung der Ausführung derselben vermieden sehen möchte — und eine solche bedeuten die nun gemachten Vorschläge — muss ich doch auf einige Ausführungen von Gooch und Fairbanks hier näher eingehen.

Die bei der Behandlung von Molybdäntrioxyd mit Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure frei werdende Jodwasserstoffsäure wird natürlich, soweit sie nicht durch das Molybdäntrioxyd selbst oxydirt

---

[1]) Diese Berichte 25, 2033. [2]) Diese Berichte 28, 2065.
[3]) Z. anorg. Chem. 13, 101.

wird, durch den Sauerstoff der Luft leicht zersetzt werden können, was selbstverständlich eine vergrösserte Jodausscheidung in der Vorlage bedeuten würde. Hierauf wurde ausdrücklich in der früheren Mittheilung hingewiesen, denn in derselben heisst es, wie folgt:

»Wir haben gefunden, dass sich diese Bestimmungsart [1]) unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaassregeln, viel schneller und ebenso genau im Bunsen'schen Apparat, also durch Destillation der Substanz mit Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure durchführen lässt.

Erhitzt man aber das Gemenge der genannten Substanzen schnell, so wird in der Vorlage — jedenfalls deswegen, weil die entweichende Jodwasserstoffsäure sich mit dem Sauerstoff der im Kolbenhalse bezw. Retortenbauch enthaltenen Luft theilweise umsetzt, — zu viel Jod ausgeschieden (auf MoO_3 nach obiger Gleichung umgerechnet werden 101—103 pCt. des angewendeten Trioxyds gefunden). Arbeitet man aber in der Art, dass man, bevor Jodwasserstoffsäure entweicht, die Reduction der Substanz bewirkt, d. h. füllt man nach Möglichkeit den über der Flüssigkeit befindlichen Raum mit Joddämpfen an, was durch sehr langsames Anwärmen des Kolbeninhaltes und möglichst kurzes Kochen gelingt, so findet man die theoretische Menge Jod.

Demgemäss ergiebt sich für die Ausführung der Methode die folgende Arbeitsweise:

0.2—0.3 g des Molybdats werden im Zersetzungskolben des Bunsen-schen Apparates mit ca. 0.5—0.75 g Kaliumjodid und soviel Chlorwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.12 versetzt, dass die Flüssigkeit etwa $^2/_3$ des Kolbens einnimmt. Nach Verbindung mit dem Ableitungsrohr und Einführung desselben in die Vorlage wird der Kolbeninhalt äusserst langsam erwärmt und erst dann zum Sieden erhitzt, wenn die Ableitungsröhre mit Joddämpfen möglichst angefüllt ist, und eben die Gefahr des Zurücksteigens eintritt. Ist das Jod vollkommen ausgetrieben, d. h. sind keine rothen Dämpfe mehr sichtbar, und ist die Lösung hellgrün gefärbt, so wird die Destillation sofort unterbrochen, und das vom Kaliumjodid in der Vorlage absorbirte Jod mit Natriumthiosulfat titrirt.«

Wenn Gooch und Fairbanks [2]) diese Angaben mit den Worten wiederholen »dass der Kolben zu $^2/_3$ gefüllt werden soll« und fortfahren: »Zum Kochen wird die Lösung erst gebracht, wenn der Kolben ganz mit den schweren Dämpfen von Jod angefüllt ist, und dasselbe solange fortgesetzt, bis kein Jod mehr sichtbar ist, und die Flüssigkeit eine klare grüne Farbe angenommen hat«, so haben sie offenbar ganz übersehen, dass von mir besonderer Werth auf den Ausschluss von Luft bezw. auf das Nichtzusammenkommen von Luft und Jodwasserstoff gelegt worden ist.

So kommt es nun, dass sie empfehlen, die ganze Operation in einem Strom luftfreier Kohlensäure zu bewirken, wozu natürlich statt

[1]) Nämlich eine ältere Methode von Mauro und Danesi (s. diese Berichte 28. 2065).

[2]) l. c. S. 104.

des einfachen, bequemen Bunsen-Apparates[1]) ein ungleich complicirterer Destillationsapparat erforderlich ist, der, weil er eben eine grössere Capicität hat, natürlich grössere Fehler ergeben muss, falls man nicht mit Kohlensäure arbeitet. Dass sich beim Arbeiten damit auch keine besseren Resultate erzielen lassen, wurde schon oben erwähnt.

Aber auch ein weiterer Grund, den Gooch und Fairbanks für die Nothwendigkeit der Abänderung meiner Methode angeben, ist nicht stichhaltig. Sie halten es nämlich für nothwendig, die zu zersetzende Lösung während der Operation von einem bestimmten Anfangsvolumen auf ein bestimmtes Endvolumen zu verdampfen und, sobald letzteres erreicht ist, dieselbe zu unterbrechen. Bewogen werden sie zu dieser Arbeitsweise, weil »es nicht genügt, anzugeben, dass das Kochen unterbrochen werden soll, wenn die Lösung eine klare grüne Farbe angenommen hat, und wenn kein jodfarbener Dampf mehr übergeht, denn die grüne Farbe der Lösung entsteht sehr langsam und wir (G. u. F.) konnten im Rückstand noch lange Jod nachweisen, nachdem die grüne Farbe sich vollkommen entwickelt hatte«.

Letzteres trifft allerdings unbedingt zu, hat aber mit der Reduction des Molybdäntrioxyds garnichts zu thun, sondern ist darauf zurückzuführen, dass, wenn man den Kolbeninhalt zur Prüfung mit der Luft in Berührung bringt, sich sofort die vorhandene Jodwasserstoffsäure oxydirt. Je länger man solche Lösung bei Luftzutritt mit Schwefelkohlenstoff stehen lässt, um so intensiver färbt sich derselbe, während bei Luftabschluss dies nicht eintritt.

Das Eintreten der Grünfärbung und das Verschwinden der Jodfärbung giebt scharf, wie aus meinen früher mitgetheilten Resultaten[2]) ersichtlich ist, das Ende der Reaction, auch für Substanzen deren Molybdängehalt nicht bekannt ist, wieder und bietet einen sichereren Anhaltspunkt für dasselbe als das Einkochen der Lösung auf ein bestimmtes Volumen — welches doch nur für die von Gooch und Fairbanks innegehaltenen Gewichtsmengen passt und sich auf Substanzen, deren Molybdängehalt unbekannt ist, nicht ohne Weiteres übertragen lässt. —

Im Zusammenhang mit diesem ist ein weiterer von den genannten Autoren gemachter Vorschlag zu erörtern. Es ist bekannt, dass Vanadinpentoxyd quantitativ durch Kaliumbromid und Chlorwasserstoffsäure zu Tetroxyd reducirbar ist und dass durch Auffangen des freiwerdenden Halogens in Kaliumjodid und Titration des ausgeschiedenen Jods eine vorzügliche maassanalytische Bestimmungsmethode des Vanadins geschaffen werden kann (Holverscheidt's Methode). In Gemeinschaft

[1]) Modification v. Finkener mit Glasschliff (diese Berichte 18, 2065.)

[2]) Man vergl. auch die zahlreichen bei der praktischen Anwendung der Methode erhaltenen Werthe von Euler; Dissertation, Berlin 1895.

mit Euler habe ich nun nachgewiesen, dass man durch Kochen von Vanadinpentoxyd mit Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure gleichfalls die Reduction fast quantitativ bis zum Vanadintetroxyd treiben kann, während bei Zusatz von syrupöser Phosphorsäure quantitativ Vanadintrioxyd entsteht. Natürlich haben wir dieses Verhalten nicht etwa zu einer maassanalytischen Untersuchung reiner Vanadate benutzt — dazu liegt gar kein Grund vor, da die Kaliumbromidmethode weit einfacher, bequemer und zuverlässiger ist[1]). Nun schlägt Ph. E. Browning[2]) vor, diese Reductionsmethode so zu ändern, dass man unter bestimmten Bedingungen im offenen Gefäss die Reduction des Vanadats mit Kaliumjodid und Schwefelsäure bewirkt, nach dem Fortkochen des Jods die Lösung mit Alkalioxydhydrat fast neutralisirt, mit Weinsäure und Bicarbonat versetzt und die Menge des in Lösung befindlichen Vanadintetroxydes mit titrirter Jodlösung unter Rücktitration mit arseniger Säure ermittelt.

Als Vorzug vor der so bequemen Destillationsmethode wird nur angegeben, »dass der complicirte Destillationsapparat überflüssig sei«. Dem ist wohl entgegenzuhalten, dass die Handhabung des compendiösen Bunsen-Apparates die denkbar bequemste ist, dass der Ersatz einer glatten Titration mit Thiosulfat durch eine solche mit zwei titrirten Lösungen — in einer noch dazu an sich blaugefärbten Flüssigkeit — keinen Fortschritt bedeutet, und dass schliesslich bei der Browning'schen Methode die Bestimmung der Basen (z. B. des Bleis und Baryums) in dem Destillationsrückstande unmöglich gemacht bezw. ungeheuer erschwert wird.

Genau dieselben Einwände müssen aber auch gegen eine weitere von Gooch und Fairbanks vorgeschlagene Abänderung meiner Molybdänbestimmungsmethode, die darin besteht, das Molybdat im offenen Gefäss zu zersetzen und nach Browning zu titriren, gemacht werden. —

In einer weiteren Arbeit[3]) empfiehlt schliesslich Ch. Fairbanks, den Phosphorgehalt des gelben phosphormolybdänsauren Ammons indirect dadurch zu bestimmen, dass der Molybdängehalt der Verbindung nach der Gooch-Fairbanks-Browning'schen Methode ermittelt wird. Es ist von der Verfasserin übersehen worden, zu erwähnen, dass von mir bereits die maassanalytische Bestimmung des Molybdäns in Phosphormolybdaten nach der von mir beschriebenen Methode empfohlen wurde, und dass ich damit die Hundeshagen'sche Methode der Titration der Gesammtsäure durch Alkalioxyhydrat verband[4]),

[1]) Dieses Verhalten ist vielmehr von uns zu einer maassanalytischen Bestimmung von Vanadin und Molybdän nebeneinander benutzt worden. Vergl. diese Berichte 28, 2069 u. ff.

[2]) Z. anorg. Chem. 13, 113. [3]) Z. anorg. Chem. 12, 117.

[4]) Vergl. diese Berichte 28, 2064, Anm. 3.

also gleichfalls die Phosphorsäure aus der Differenz bestimmte. Diese Methode hat jedoch nur für die Gesammtuntersuchung der sogen. weissen Phosphormolybdate Interesse[1]); für die Bestimmung des Phosphorgehaltes der gelben Verbindung ist die gewichtsanalytische Bestimmung nach Finkener bezw. die maassanalytische nach Hundeshagen-Pemberton weit einfacher und bequemer als die von Ch. Fairbanks vorgeschlagene.

Neue analytische Methoden können an die Stelle älterer, erprobter nur treten, wenn sie vor denselben Vorzüge besitzen, sei dies nun in Bezug auf Genauigkeit oder Einfachheit der Ausführung. Dies trifft für keinen der hier besprochenen Vorschläge zu.

Wissenschaftl. Chem. Laboratorium, Berlin N., December 1896.

---

558. H. Thoms: Ueber das Onocerin.

[Mittheilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. December vom Verfasser.)

Mit der chemischen Untersuchung der Bestandtheile der Hauhechelwurzel, der Wurzel von Ononis spinosa L. (Papilionaceae) beschäftigt, bin ich einem Körper begegnet, welchen Hlasiwetz[2]) bereits angetroffen und unter dem Namen Onocerin beschrieben hat. Verfährt man zur Gewinnung des Ononins, des Glycosides der Ononiswurzel, nach der Reinsch'schen Methode[3]), so bleibt dem Präparat das Onocerin in mehr oder minder grosser Menge beigemischt. Die im Handel erhältlichen Ononine sind daher meist mit dem Onocerin verunreinigt. So konnten in einem von einer süddeutschen chemischen Fabrik bezogenen Ononin gegen 10 pCt. Onocerin nachgewiesen werden. Man trennt die beiden Körper durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin das Onocerin unlöslich ist.

Eine grössere Menge dieses Körpers stellte ich mir dar, indem ich Ononiswurzel mit 90 proc. Alkohol auskochte und die beim Erkalten der eingedickten Auszüge erhaltenen Abscheidungen mit 60 proc. Alkohol behandelte, wobei das Onocerin zurückblieb. Es wurde durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Beifügung von Thierkohle in mikroskopisch kleinen farblosen Prismen erhalten. Die Löslichkeit des Onocerins in Alkohol ist eine sehr geringe; sie beträgt

[1]) Vergl. Friedheim, Z. anorg. Chem. 4, 275 und 6, 27.

[2]) A. d. Ber. der K. K. Akademie zu Wien Bd. 15, und Journ. prakt. Chem. 1855, 65, 419.

[3]) Buchner's Repert. d. Pharmacie 76, 12—78.18.

nur gegen 0.25 pCt. in heissem absolutem Alkohol. Ebenso schwierig löslich ist der Körper in Essigäther, Aether und Chloroform. Von Amylalkohol wird er reichlich aufgenommen, ebenso von Terpentinöl, worauf schon Hlasiwetz hinwies. Beide Lösungsmittel eignen sich jedoch nicht sonderlich zum Umkrystallisiren.

Auf Grund seiner Analysen giebt Hlasiwetz dem Onocerin die Formel $C_{12}H_{20}O$.

Das von mir dargestellte, bei 232° schmelzende Präparat gab bei der Verbrennung folgende Werthe:

Procente: C 80.16, 80.28, 79.81.
Gef. » H 11.64, 11.44, 11.27.

Nach Behandeln mit alkoholischem Kali und nochmaligem Umkrystallisiren aus Essigäther:

Procente: C 80.41, 80.48
» H 11.36, 11.37.

Die Formel $C_{12}H_{20}O$ verlangt für C = 80 pCt., für H = 11.11 pCt., die Formel $C_{13}H_{22}O$ verlangt für C = 80.41 pCt., für H = 11.24 pCt. Die Analysen stimmen besser zu dem zweiten Formelausdruck. Ich werde im Folgenden zeigen, dass die zweite Formulirung, und zwar in ihrer Verdopplung $C_{26}H_{44}O_2$ die zutreffende für den Körper ist.

Zur Aufklärung der Constitution[1]) desselben versuchte ich zunächst festzustellen, ob die Verbindung Hydroxylgruppen enthält. Es gelang unschwer, eine gut krystallisirende Acetylverbindung durch Kochen des Onocerins mit Essigsäureanhydrid darzustellen.

Das nicht scharf bei 224° schmelzende Acetylderivat gab bei der Analyse

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{42}O_2(COCH_3)_2$.
Procente: C 76.27, H 10.17.
Gef. » 76.47, 76.70, 76.49, » 9.91, 10.41 10.43.

Die Benzoylverbindung war weniger gut erhältlich. Versuche der Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Körper lieferten ein chlorhaltiges Product, das sich in eine krystallinische Form nicht bringen liess. Ein chlorfreies Product von einigermaassen constanter Zusammensetzung konnte nur erhalten werden, wenn Onocerin mit einem Ueberschuss von Benzoësäureanhydrid zusammengeschmolzen, und der Ueberschuss an letzterem sodann durch kalten 80 proc. Alkohol herausgelöst wurde.

Analyse dieser zwischen 175° und 190° schmelzenden Benzoylverbindung:

Ber. für $C_{26}H_{42}O_2(COC_6H_5)_2$.
Procente: C 80.54, H 8.73.
Gef. » » 80.00, » 9.22.

[1]) Die ausführlichen Mittheilungen über diese Arbeit werden im Archiv der Pharmacie erscheinen.

Suspendirt man Onocerin in Wasser und fügt Brom hinzu, so wird dieses mit Leichtigkeit aufgenommen. Das entstandene Bromproduct konnte jedoch krystallinisch nicht erhalten werden. Um eine möglichst constante Verbindung zu gewinnen, wurde das Acetylderivat in Eisessig gelöst, und die Lösung in der Kälte so lange mit Brom versetzt, bis die Gelbfärbung nicht mehr verschwand. Das mit Wasser ausgefällte bromirte Acetylderivat, welches sich ebenfalls nicht krystallisiren liess, schmolz zwischen 140—145° unter Zersetzung. Das Trocknen musste bei niedriger Temperatur vorgenommen werden, da schon unter 100° ein Bromverlust stattfindet. Die Brombestimmungen gaben die Zahlen:

Analyse:	Ber. für	$C_{26}H_{40}O_2(COCH_3)_2Br_4$.	Procente:	Br 40.40	
»	» »	$C_{26}H_{38}O_2(COCH_3)_2Br_4$.	»	Br 40.61	
		Gef.	»	Br 40.65	41.22 40.82

Ob das Brom additionell an die Acetylverbindung gelagert oder substituirend in das Molekül derselben eingetreten ist, lässt sich nach dem Ausfall der Brombestimmung bei dem hochmolekularen Körper nicht entscheiden.

Ein besserer Aufschluss über den chemischen Charakter der Verbindung liess sich durch die Oxydationsversuche, die mit dem Onocerin in Eisessiglösung durch Kaliumdichromat bewirkt wurden, erzielen.

Wurde Onocerin in der 10fachen Menge Eisessig gelöst, und in die auf 60° erwärmte Lösung gepulvertes Kaliumdichromat nach und nach eingetragen, solange noch eine Einwirkung erfolgt, so scheidet sich beim Eingiessen der Lösung in Wasser ein Körper aus, welcher von verdünnter Kalilauge nur theilweise aufgenommen wird. Gegen 63 pCt., auf die angewandte Onocerinmenge bezogen, bleiben ungelöst zurück. Der Rückstand lässt sich aus Alkohol, worin er reichlich löslich ist, nach mehrmaligem Umkrystallisiren in bei 186—187° schmelzenden, farblosen Krystallnadeln erhalten.

Die Analyse dieses Körpers gab folgende Werthe:

Analyse:	Ber. für	$C_{26}H_{40}O_2$.	Procente:	C 81.25	H 10.41.
»	» »	$C_{26}H_{42}O_2$.	»	» 80.83	» 10,88.
		Gef.	»	» 81.09 81.17 81.29.	
			»	» 10.78 10.53 10.57.	

Die erhaltenen Werthe sprechen dafür, dass zufolge der Oxydationswirkung 4 Atome Wasserstoff aus dem Molekül des Onocerins abgespalten werden. Der neu gebildete Körper war ein Keton, was aus seinem Verhalten bei der weiteren Oxydation gefolgert werden konnte.

Zur Charakterisirung des Ketons wurden das Hydrazon, das Oxim und das Semicarbazon dargestellt. Von diesen Derivaten konnte nur das Semicarbazon aus Chloroform krystallisirt erhalten werden. Zur Gewinnung des Hydrazons wurden 1 g des Ketons und

2 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade zwei Stunden lang erwärmt. Die syrupöse Masse ist nach einigen Tagen erstarrt. Mit Glycerin wird das überschüssige Phenylhydrazin herausgelöst, das Glycerin mit Wasser verdrängt, und das rückständige Hydrazon getrocknet.

Das Hydrazon enthält:

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{40}(N.NHC_{6}H_{5})_{3}$.

Procente: N 9.93.

Gef. » » 10.01.

Das Ketoxim wurde erhalten, indem 1 g des Ketons und 1 g Hydroxylaminchlorhydrat in 100 g absolutem Alkohol gelöst, sodann mit Kalilauge zur Abstumpfung der Salzsäure versetzt und 24 Stunden unter öfterem Umschütteln der Einwirkung überlassen wurden. Die Flüssigkeit wurde hierauf auf dem Wasserbade bis auf 10 g Gewicht eingetrocknet, und durch Zusatz von Wasser das Ketoxim ausgefällt. Nochmals in Aether gelöst, von welchem es leicht aufgenommen wird, bildet es nach Verdunsten des Aethers eine amorphe weisse Masse. Versuche, für den Körper ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, um ihn krystallisirt zu erhalten, schlugen fehl. Das Ketoxim enthält:

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{40}(N.OH)_{3}$.

Procente: N 6.76

Gef. » » 6.58, 6.60.

Das gegen 175°C. unter Zersetzung schmelzende Semicarbazon enthält: 9.7 pCt. Stickstoff.

Nach Analogie der Bildungsweisen des Hydrazons und des Ketoxims wurde erwartet, dass folgendes Condensationsproduct:

$C_{26}H_{40}(N.NH.CO.NH_{2})_{2}$ mit 16.87 pCt. N

entstehen würde.

Es konnte nach dem Ausfall der Stickstoffbestimmung aber nur mit 1 Mol. des Ketons 1 Mol. Semicarbazid in Reaction getreten sein. Eine solche Reaction konnte sich derart vollzogen haben, dass entweder ein Condensationsproduct von der Constitution:

$C_{26}H_{40}O:N.NH.CO.NH_{2}$ mit 9.52 pCt. N

oder ein Körper von der Constitution:

$$\begin{matrix} & N.NH.CO.N \\ \bullet C_{26}H_{40} & \end{matrix}$$ mit 9.93 pCt. N

sich gebildet hatte.

Diese Frage wurde durch die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung entschieden.

Die Analyse gab für das Semicarbazon:

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{40}O:N.NH.CO.NH_{2}$. Proc.: C 73.47, H 9.75.

» » $C_{26}H_{40}\begin{matrix} N.NH.CO.N \\ \end{matrix}$ » » 76.6, » 9.39.

Gef. » 73, » 10.28.

Der Ausfall dieser Bestimmung, welcher beweist, dass die Condensation von 1 Mol. des Ketons mit 1 Mol. Semicarbazid unter Aus-

tritt von 1 Mol. Wasser erfolgt, war auch noch deshalb wichtig, weil hierdurch zugleich festgestellt war, dass die Molekulargrösse des Onocerins bezw. des Onoketons nicht $C_{13}H_{22}O$, bezw. $C_{13}H_{20}O$, sondern $C_{26}H_{44}O_2$, bezw. $C_{26}H_{40}O_2$ formulirt werden muss.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult-Beckmann'schen Methode ergab die Molekulargrösse 400 bezw. 394 für das Keton; die Molekulargrösse der Formel $C_{26}H_{40}O_2$ ist 384.

Durch die vorstehenden Versuche war somit erwiesen, dass in dem Onocerin ein zweisäuriger secundärer Alkohol vorliegt, der mit Chromsäuregemisch in ein Diketon sich überführen lässt. Es dürfte sich für das Onocerin die Bezeichnung Onocol, für das Keton die Bezeichnung Onoketon empfehlen.

Der Ketoncharakter des bei 186—187° schmelzenden Oxydationsproductes des Onocols wurde durch folgende Versuche sicher gestellt. Bei dem Behandeln des Onocols mit Chromsäuregemisch war neben dem Onoketon ein in verdünnter Kalilauge löslicher Körper erhalten worden. Wurde die Lösung mit Salzsäure übersättigt, so schied sich ein weisser flockiger Körper ab, während sich gleichzeitig ein deutlicher Geruch nach Buttersäure entwickelte. Es war nun möglich, dass bei dem Oxydationsversuch bereits eine theilweise Weiteroxydation des Ketons erfolgt war, oder dass in dem Onocerin ein Ester vorlag, dessen alkoholischer Bestandtheil eine Oxydation zu einem Keton erfahren hatte, während der Säurerest des Esters sich einfach abgespalten hatte. Um die letztere Deutung auszuschliessen, wurde das Onocerin mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler längere Zeit gekocht. Eine Spaltung des Körpers derart, dass an das Kali eine Säure sich band, während der Alkohol eine von dem Onocerin verschiedene Substanz lieferte, konnte nicht erwiesen werden. Wie die eingangs mitgetheilte Analyse des mit alkoholischem Kali behandelten Onocerins ergiebt, wurde für den Körper die gleiche procentische Zusammensetzung ermittelt, wie sie das Onocerin ergeben hatte. Die Entstehung von sauren Körpern bei der Oxydation des Onocols konnte also nur auf eine Weiteroxydation des als Zwischenproduct entstandenen Onoketons zurückgeführt werden.

Um diese Frage zur Entscheidung zu bringen, verwendete ich das reine Onoketon zur weiteren Oxydation. Ich versuchte zunächst, diese Oxydation in wässriger Chromsäurelösung zu bewirken. Aber trotz längerer Einwirkung war nur eine sehr geringe Spaltung erfolgt, denn der Rückstand löste sich nur zu einem sehr geringen Theile in verdünnter Kalilauge. Wurde die letztere mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt, so wurden zur Sättigung des sauer reagirenden Destillates 2.3 ccm Normal-Kali-

lauge verbraucht. Wurde das mit Kalilauge gesättigte Destillat auf dem Wasserbade eingedampft, so hinterblieb ein Salz, das mit Schwefelsäure übergossen deutlich den ranzigen Geruch nach Buttersäure und daneben den stechenden Geruch nach Essigsäure entwickelte. Die sehr kleine Menge gestattete nicht, die Buttersäure chemisch zu charakterisiren.

Auch eine mit sehr verdünnter Salpetersäure versuchte Weiteroxydation des Ketons in wässriger Lösung lieferte kein zufriedenstellenderes Resultat.

Ich lenkte mein Augenwerk daher besonders auf die andere Spaltsäure von höherer Molekulargrösse und oxydirte deshalb in Eisessiglösung mit Chromsäure und zwar so lange, bis ein in Kalilauge vollständig lösliches Product erhalten wurde. Das Reactionsproduct wurde hierauf in Wasser gegossen, der Niederschlag ausgewaschen, in Kalilauge gelöst, und die klare Lösung, welche beim Umschütteln stark schäumte, mit Salzsäure übersättigt. Die ausfallende Säure, aus Alkohol umkrystallisirt — wobei übrigens eine theilweise Esterification beobachtet wurde — lieferte einen zwischen 60° und 70° schmelzenden Körper. Wahrscheinlich liegt hier ein Gemenge verschiedener Säuren vor. Durch häufig wiederholtes Ausscheiden aus Alkohol konnte schliesslich eine bei 73—74° schmelzende Säure erzielt werden, deren Analyse die Werthe gab:

Ber. für	$C_{20}H_{40}O_2$	Procente	C 76 92,	H 12.81.
» »	$C_{20}H_{38}O_2$	»	» 77.4,	» 12.26.
» »	$C_{20}H_{36}O_2$	»	» 77.9,	» 11.7.
	Gef.	»	» 77.11,	» 12.73.

Wurde die Oxydation des Ketons in siedendem Eisessig von Anfang an mit einem starken Ueberschuss von Chromsäure bewirkt, so konnte die eben beschriebene Säure überhaupt nicht erhalten werden, sondern es resultirte eine bei 75—80° schmelzende, nicht krystallisirfähige, harzartige Säure, für welche folgende Werthe ermittelt wurden:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{30}O_5$.

Procente:	C 68.57,		H 8.57.
Gef. »	» 68.29,	68.91,	» 8 34, 8,93.

Die mit Kaliumhydroxyd genau neutralisirte Lösung gab Fällungen mit Silbernitrat, Caprisulfat, Bleiacetat, Baryumnitrat, Magnesiumchlorid.

Das Silbersalz enthielt:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{29}O_5Ag$.

Procente:	Ag 23.63.
Gef. »	» 23.28.

Die Harzsäure scheint in naher Beziehung zur Abiëtin- bezw. Pimarsäure zu stehen. Beim Verbrennen auf Platinblech entwickelte sie einen deutlichen Geruch nach verbrennendem Colophonium.

Die Oxydation des Onoketons mit Chromsäuregemisch verläuft je nach der hierbei innegehaltenen Temperatur, je nach der Menge des Oxydationskörpers und der Zeitdauer der Einwirkung verschieden. Mangel an Substanz hinderte mich, diese Verhältnisse weiter aufzuklären.

Wahrscheinlich vollzieht sich aber die Oxydation des Ketons im Sinne des folgenden Bildes:

$$\begin{array}{r|l|l} C_{19}H_{29}CO & CH_2 . CO . & CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3 \\ OH & \quad OH & OOH \end{array}$$

Da beim Behandeln mit alkalischer Bromlauge eine Bromoformabspaltung nicht stattfindet, wird sich der Acetylrest am Ende der Ketonkette nicht befinden. Metallisches Natrium wirkt allerdings auf die völlig wasser- und alkoholfreie Lösung des Ketons in Aether nicht ein, woraus gefolgert werden könnte, dass die beiden CO-Gruppen sich in entfernterer Stellung von einander befinden, als in dem obigen Bilde angenommen ist.

Bei der Oxydation des Onocols mit Chromsäuregemisch wurden also ganz ähnliche Verhältnisse beobachtet, wie sie kürzlich von Mauthner und Suida[1]) bei der Oxydation eines anderen hochmolekularen Alkohols, des Cholesterins, festgestellt wurden. Seinen Farbreactionen und auch seiner pflanzenphysiologischen Bedeutung nach gehört übrigens das Onocol, ganz abgesehen davon, dass seine empirische Zusammensetzung sich von der des Cholesterins nur durch ein Sauerstoffatom unterscheidet:

Onocol, $C_{26}H_{44}O_2$; Cholesterin, $C_{26}H_{44}O$ (bezw. nach Reinitzer, $C_{27}H_{46}O$),

zu den Cholesterinen bezw. Phytosterinen. Ein Näheres hierüber s. Arch. d. Pharmacie.

559. F. Mylius, F. Foerster und G. Schoene: Ueber das Carbid des geglühten Stahls.

[Mittheilung aus der Physikalisch-technischen Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 30. December; vorgetragen von Hrn. F. Mylius in der Sitzung vom 27. Juli.)

Unter den Metallcarbiden, welche in der letzten Zeit das allgemeine Interesse erregt haben, sind die Carbide des Eisens verhältnissmässig selten genannt worden, obwohl über ihre hohe Bedeutung kein Zweifel möglich ist; beruht doch auf ihrer Existenz die Umwandlung von Eisen in Stahl und somit eine ausgedehnte Werkthätigkeit.

Man weiss, dass geschmolzenes Eisen je nach den Temperaturverhältnissen 4—5 pCt. Kohlenstoff auflöst, welcher bei dem Erkalten

[1]) Monatsh. f. Chem. 1896, 17. Bd., 1. u. 2. Heft.

der Masse zum Theil als Graphit ausgeschieden werden kann. Ebenso sicher steht es aber fest, dass im erstarrten Stahl ein anderer Theil des Kohlenstoffs mit dem Eisen vereinigt bleibt. Die Art dieser Vereinigung ist noch nicht vollkommen ermittelt worden. Früher nahm man bekanntlich an, dass in vielen Eisensorten die Verbindung Fe_4C eine Rolle spiele, welche 5 pCt. Kohlenstoff enthalten müsste. In neuerer Zeit haben zahlreiche Chemiker, wie Müller, Abel, Ledebur, Howe, Arnold und Read, Behrens und van Linge, Substanzen aus dem Stahl isolirt, deren Zusammensetzung auf die schon von Karsten vermuthete Verbindung Fe_3C zu deuten ist; dieselbe beansprucht 6.66 pCt. Kohlenstoff, also erheblich mehr als das Eisen bei der Schmelztemperatur aufzunehmen vermag.

Hervorragende Fachmänner haben bis in die neueste Zeit an der Existenz dieser Verbindung gezweifelt, und dies ist um so verständlicher, als manche der Darsteller in ihren Substanzen einen um ein ganzes Procent schwankenden Kohlenstoffgehalt fanden.

Es schien die Möglichkeit vorzuliegen, dass im Stahl »Verbindungen nach veränderlichen Gewichtsverhältnissen« vorhanden seien, oder dass die fragliche Substanz während der Isolirung auf nassem Wege Veränderungen erfahre, welche nicht genügend berücksichtigt worden sind.

Unsere Arbeit ist aus der Absicht entstanden, Vorstellungen über die Processe zu gewinnen, welche bei der Härtung des Stahls vor sich gehen. Dazu mussten vor allen Dingen die Bestandtheile des ungehärteten, geglühten Stahls sicher bekannt sein, und mit diesen beschäftigt sich die gegenwärtige Mittheilung, welche ausführlicher bereits in der Zeitschr. f. anorgan. Chem. XIII, 38—58 abgedruckt worden ist.

Unsere Erfahrungen erstrecken sich sowohl auf gegossenen als auf geschmiedeten Stahl mit Kohlenstoffgehalten von 0.1 bis 3 pCt. Als Material für den gegossenen Stahl diente elektrolytisches Eisen, welches von Verunreinigungen merklich frei war, sowie aschenfreie aus Acetylen gewonnene Kohle; die Schmelzversuche geschahen im kleinsten Maassstabe mit Hülfe eines Sauerstoffgebläses und kleiner Retorten aus der feuerfesten Porzellanmasse, welche gegenwärtig zu ähnlichen Zwecken in der königlichen Porzellanmanufactur verarbeitet wird.

Die Stahlmassen wurden etwa 4 Stunden lang auf dunkler Rothglühhitze gehalten, in 2 mm dicke Scheibchen zerschnitten und einem Auslaugeprocess unterworfen.

Geglühten Stahl kann man als ein grobes Gemenge von krystallisirtem Eisen (Ferrit) und Eisencarbid (Cementit) betrachten. Da nach früheren Beobachtungen die Carbidtheile des starren Stahls weniger leicht aufgelöst werden als die benachbarten Eisenkrystalle, so gewinnt man bei der Extraction das Carbid als Rückstand.

Die Auslaugung des Eisens kann auf elektrolytischem Wege geschehen, indem man den Stahl zur Anode macht, als Elektrolyten Zinksulfatlösung benutzt und mit sehr geringer Stromdichte arbeitet. Dieser Weg, welcher in ähnlicher Weise bereits von Arnold und Read benutzt wurde, ist jedoch nicht zu empfehlen, da es grosser Vorsicht bedarf, zu verhüten, dass das Carbid selbst der elektrolytischen Zersetzung anheimfällt. Durch Anwendung grösserer Stromdichte (höhere Spannungen wirken in dem Sinne wie bei der Weil-schen Kohlenstoffbestimmung) kann das Präparat ebenso wie durch die Oxydation an der Luft mit kohliger Substanz verunreinigt werden.

Zur Extraction auf chemischem Wege kann man Chromschwefelsäure benutzen, wie es Abel gethan hat. Die Anwendung dieses Oxydationsmittels ist aber ebenfalls nicht zweckmässig, da auch hier eine Verunreinigung des Rückstandes mit kohliger Substanz nicht von vornherein ausgeschlossen erscheint.

Am besten bewährt sich die von Müller u. A. eingeführte Behandlung des Stahls mit verdünnten Säuren.

Unsere Versuche mit Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure von verschiedenen Concentrationen haben Folgendes ergeben:

1. Geglühter Schmelzstahl und geglühter Schmiedestahl enthalten neben metallischem Eisen das gleiche Eisencarbid; dasselbe bildet weissglänzende, bisweilen millimeterlange Nadeln und Blättchen; eine amorphe Modification, wie sie Arnold und Read gefunden haben, konnte nicht beobachtet werden.

2. Der ganze Kohlenstoffgehalt des Stahls kann in der Form eines bestimmten Carbids vorhanden sein.

3. Die Eisencarbidrückstände sind in verdünnten Säuren langsam löslich.

4. Die Ausbeute an »Eisencarbid« richtet sich nach der Art und der Concentration der bei der Extraction verwendeten Säure; am grössten ist die Ausbeute bei Essigsäure, am geringsten bei Salzsäure. Mit Stahl von 1.3 pCt. Kohlenstoff wurden z. B. folgende Werthe erhalten:

Säure	Ausbeute des Stahls an Carbid pCt.	Kohlenstoffgehalt des Carbids pCt.
4fach Normal-Salzsäure	5	6.42
2fach »	8	6.50
½fach »	15	6.49
4fach Normal-Schwefelsäure . . .	12	6.71
½fach » . . .	17	6.64
Normal-Essigsäure	19—20	6.30

5. Das Carbid des geglühten Stahls ist eine definirte chemische Verbindung von der Zusammensetzung Fe_3C, welche in der Stahlsubstanz als solche vorhanden ist und während der Isolirung keine Veränderung erfährt.

6, Die chemische Individualität des Carbids wird bewiesen durch die fractionirte Lösung der Substanz, welche die Zusammensetzung derselben nicht ändert.

7. Das Carbid Fe_3C ist in warmer Salzsäure vollständig unter Gasentwickelung löslich; kohlige Rückstände rühren von Verunreinigungen her.

8. Die mit Salzsäure entwickelten Gase bestehen grösstentheils aus Wasserstoff; eine Analyse ergab z. B.

Wasserstoff	92.3 pCt.
Kohlenwasserstoffe	6.3 »
Stickstoff	1.4 »

Der dampfförmige Kohlenwasserstoff bestand aus Gliedern der Reihe C_nH_{2n+2} und hatte die ungefähre Dichte des Pentans.

9. Der im Eisencarbid enthaltene Kohlenstoff geht bei der Umsetzung mit Säure grösstentheils in flüssige Kohlenwasserstoffe über, welche noch der Untersuchung bedürfen; die Entstehung fester Stoffe hat eine nebensächliche Bedeutung und geschieht vielleicht unter Mitwirkung von Sauerstoff.

10. Von Wasser wird Eisencarbid bei Zimmertemperatur kaum merklich angegriffen; bei 140° entstehen brennbare Gase; der Angriff wird mit zunehmender Temperatur immer stärker, indem das Eisen in schwarze Oxyde und der Kohlenstoff in flüchtige Producte übergeht. Bei Rothglühhitze bestehen die gebildeten Gase aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure, enthalten aber kein Grubengas.

11. Trocknes Eisencarbid wird durch die Luft nicht merklich verändert; unter besonderen noch festzustellenden Umständen ist das Carbid aber pyrophorisch und verglüht zu rothem Eisenoxyd.

12. Feuchtes Eisencarbid wird durch freien Sauerstoff und andere Oxydationsmittel leicht oxydirt unter Bildung von Eisenoxydhydrat und braunen amorphen Substanzen, welche von Kohle wesentlich verschieden sind und wegen ihres Wasserstoff- und Sauerstoff-Gehaltes der organischen Chemie angehören. Sie entsprechen den schon früher von Bourgeois und Schützenberger, von Zabudzky, von Donath u. A. aus dem Eisen mit Kupferlösung oder Silberchlorid isolirten, unter der Bezeichnung Kohlehydrat beschriebenen Stoffen. Alle diese Substanzen, deren Einheitlichkeit noch fraglich ist, sind vermuthlich verwandt mit den Kohleniederschlägen, welche man nach Coehn's Beobachtungen auf elektrolytischem Wege an Platinkathoden zur Abscheidung bringen kann.

13. Das Eisencarbid ist nicht unzersetzt schmelzbar und zerfällt bei starker Glühhitze in Kohle und kohlenstoffhaltiges Eisen; das letztere enthielt bei einem Versuche 4.6 pCt. Kohlenstoff. Die hier auftretende Reaction bedarf noch eingehender Beobachtung.

Unsere nicht ohne Mühe durchgeführte Untersuchung erhebt angesichts der wichtigen von früheren Forschern über den gleichen Gegenstand mitgetheilten Arbeiten nicht den Anspruch, zahlreiche neue Thatsachen ermittelt zu haben; sie beseitigt aber, wie wir glauben, bestehende Zweifel und bestätigt insbesondere die Existenz einer festen atomistischen Verbindung von der Zusammensetzung Fe_3C, welche sich dem Manganearbid Mn_3C an die Seite stellt. Von letzterem unterscheidet sich das Eisencarbid durch seine grössere Beständigkeit gegenüber den Lösungsmitteln.

Jede Hypothese über die Constitution des Eisencarbids erscheint verfrüht. Da die Valenzen der Eisenatome sich zum Theil gegenseitig sättigen können, so kann von einem Widerspuch der erwähnten Formel gegen die herrschenden Anschauungen über die Valenz des Kohlenstoffatoms keine Rede sein. Obwohl der Molekel des Eisencarbids wahrscheinlich ein Multiplum der Formel Fe_3C entspricht, so wird die letztere in der chemischen Zeichensprache mit demselben Rechte zu gebrauchen sein, wie die Formel jeder anderen festen Substanz, deren Molekulargrösse unbekannt ist.

Hinsichtlich der Frage, ob die glänzenden Blättchen des Eisencarbids im Stahl wirklich Krystallgebilde sind, ist es von grosser Bedeutung, dass von Weinschenk bereits im Jahre 1889 im Meteoreisen von Magura ein in centimeterlangen Krystallen auftretendes Mineral aufgefunden worden ist, welches von ihm Cohenit genannt wurde, und welches nach ausführlichen, bis in die letzten Monate fortgesetzten Untersuchungen von Cohen[1]) in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften mit dem Eisencarbid Fe_3C völlig übereinstimmt.

Wir legen ferner besonderen Werth darauf, festzustellen, dass diejenigen Forscher, welche den Stahl mikroskopisch untersucht haben, insbesondere Osmond, immer mehr auf die allgemeine Verbreitung des Carbids im Eisen und Stahl aufmerksam geworden sind und ihre früheren Zweifel an der Einheitlichkeit desselben zurückgedrängt haben[2]).

Man darf annehmen, dass das Eisencarbid, welches jenseits seiner Schmelztemperatur nicht mehr beständig ist, durch Reaction mit den

[1]) Privatmittheilung.

[2]) Vergl. die soeben erschienene Monographie über Kohlenstoffformen im Eisen von Hans Freiherr von Jüptner (Ahrens Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge), in welcher die neuere Literatur über die Eisencarbide in mustergültiger Weise besprochen wird.

benachbarten Eisentheilchen Veranlassung zur Bildung anderer Kohlenstoffverbindungen des Eisens giebt, welche in gehärtetem Stahl eine Rolle spielen; die Natur dieser Substanzen ist noch unbekannt; ihre Aufklärung erfordert weitere Untersuchungen.

Charlottenburg, im December 1896.

560. Felix B. Ahrens: Ueber Steinkohlentheerbasen.

(II. Abhandlung.)

[Mittheilung aus dem landw. technol. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 23. December.)

Von der Firma E. Merck-Darmstadt waren mir in liebenswürdiger Weise mehrere Kilo Theerbasen zur Verfügung gestellt worden, aus denen die zur Denaturirung von Spiritus zu verwendenden Bestandtheile entfernt waren. Durch vielfaches Fractioniren und durch Salze gelang es bisher neben dem bereits in Steinkohlentheer anderer Provenienz von mir aufgefundenen Parvolin[1]) ein neues Lutidin und ein neues Collidin zu isoliren. Das

Lutidin

wurde aus der Fraction 164—165° dadurch isolirt, dass dieselbe in saurer Lösung mit 3 Mol. Quecksilberchlorid versetzt wurde. Es fielen in ziemlich concentrirter Lösung ein krystallisirtes und ein öliges Salz, welches letztere aus den Mutterlaugen noch in beträchtlicheren Mengen gewonnen werden konnte. Durch kalten Alkohol liess sich das ölige Salz von dem festen trennen, worauf letzteres bis zur Constanz des Schmelzpunktes oftmals umkrystallisirt wurde. Durch Zersetzen des Quecksilberchloriddoppelsalzes mit Aetzlauge und Destillation mit Wasserdampf wurde die Base als ein auf dem Wasser schwimmendes Oel von nicht unangenehmem Geruch gewonnen, das in Wasser schwer löslich war und aus dieser Lösung beim Erwärmen abgeschieden wurde. Der corrigirte Siedepunkt der durch Kali abgeschiedenen und über festem Kali getrockneten Base lag bei 163.5—164.5°.

Die Analyse der Base ergab:

Analyse: Ber. für C_7H_9N.

Procente: C 78.5, H 8.4.

Gef. » » 78.32, » 8.1.

Das Chlorhydrat, $C_7H_9N.HCl$, kann durch Eindampfen der wässrigen durch Neutralisation der Base mit Salzsäure erhaltenen

[1]) Diese Berichte 28, 796.

Lösung, wie durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether in hygroskopischen Nadeln erhalten werden.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N.HCl$.
Procente: C 58.53, H 7.00, N 9.70, Cl 24.74.
Gef. » » 58.44, » 7.60, » 9.30, » 24.73.

Das Bromhydrat, $C_7H_9N.HBr$, kann wie das Chlorhydrat erhalten werden und krystallisirt ebenfalls in Nadeln.

Analyse: Ber. für C_7H_9NHBr.
Procente: Br 42.05.
Gef. » » 42.13.

Das Jodhydrat bildet ebenfalls Nadeln, die sich aber leicht färben und daher nicht analysirt wurden.

Das Platindoppelsalz, $(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet glänzende, in Wasser nicht schwer lösliche Krystalle, die bei 205° unter Zersetzung schmelzen. Das Krystallwasser entweicht vollständig erst bei 230°.

Analyse: Ber. für $(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.
Procente: Pt 29.48, H_2O 5.4.
Gef. » » 29.57, » 5.3.

Analyse: Ber. für $(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4$.
Procente: Pt 31.2.
Gef. » » 31.4.

Das Golddoppelsalz, $C_7H_9N.HCl.2AuCl_3$, scheidet sich beim Zusammengeben der Lösungen der Componenten allmählich in charakteristischer Weise in leichten, feinen, hellgelben Nadeln ab, die bei 160—162° zu einer dunkeln Flüssigkeit schmelzen; sie sind schwer löslich in kaltem Wasser.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N.HCl.2AuCl_3$.
Procente: Au 52.04.
Gef. » » 52.27.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_7H_9N.HCl.2HgCl_2$, bildet aus salzsaurem Wasser feine Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N.HCl.2HgCl_2$.
Procente: Hg 58.03.
Gef. » » 58.06.

Das Pikrat, $C_7H_9N.C_6H_3(OH)(NO_2)_3$, bildet in Wasser ziemlich lösliche, wollige Nadeln, die bei 163° sintern.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N.C_6H_3(OH)(NO_2)_3$.
Procente: N 16.6.
Gef. » » 16.1.

Oxydation.

Zur Feststellung der Constitution der Base wurden 2 g derselben mit 12 g Kaliumpermanganat in 3procentiger Lösung auf dem Wasserbade der Oxydation unterworfen. Aus dem in gewöhnlicher Weise

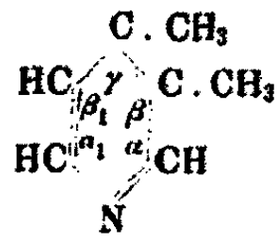
erhaltenen, farblosen und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirten Filtrate wurde ein schleimiges Silbersalz gefällt, das sorgfältig gewaschen und dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Das Filtrat davon lieferte beim Concentriren ein weisses krystallinisches Pulver, welches bei 255° schmolz, den Schmelzpunkt aber durch einmaliges Umkrystallisiren auf 264—265° erhöhte. Die Säure war schwer in Wasser löslich und gab mit Ferrosulfat keine Rothfärbung, was auf Abwesenheit einer α-Gruppe deutete. Die Analyse gab für eine Dicarbonsäure stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_5H_3N(COOH)_2$.

Procente: C 50.29, H 2.99.

Gef. » » 50.04, » 3.14.

Die oben skizzirten Eigenschaften der Pyridindicarbonsäure weisen mit Sicherheit auf Cinchomeronsäure, d. i. β-γ-Pyridindicarbonsäure, woraus sich für das Lutidin als Dimethylpyridin die Constitution ergiebt



Collidin.

Das oben erwähnte ölige Quecksilbersalz liess sich durch Zusatz von viel Quecksilberchlorid in krystallinische Form bringen. Das so erhaltene Salz war in heissem Wasser reichlich löslich und krystallisirte daraus in kleinen schweren Krystallsternchen, die zwar völlig einheitlich aussahen, aber innerhalb weiter Grenzen schmolzen. Vorversuche ergaben denn auch, dass kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von Collidin und Lutidin vorlag. Es wurde daher das Salz mit Kali zersetzt und die Basen mit Wasserdampf abgetrieben. Dieselben wurden alsdann in kalt concentrirter, warmer Pikrinsäurelösung aufgelöst; derselben Procedur wurden in ähnlicher Weise aus Fractionen der Rohbasen 164—175° erhaltene Quecksilberdoppelsalze unterworfen. Es krystallisirte ein orangefarbenes Pikrat, das nach dem Umkrystallisiren hübsche, lange Nadeln vom Schmp. 128—131° bildete. Aus diesem Salze wurde nach Zerlegen mit Kali die Base mit Wasserdampf abgetrieben, aus dem Wasser abgeschieden und mit Kali getrocknet. Die Base destillirte dann zwischen 165—168° und stellte ein auf Wasser schwimmendes, darin wenig lösliches Oel von würzigem Geruch dar. Dasselbe wurde durch die Analyse von Salzen als Collidin charakterisirt.

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{11}N . HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, krystallisirt in schönen, rothen Krystallen, die bei 205° lebhaft aufschäumen. Das Krystallwasser entweicht bei 100°.

Analyse: Ber. für $(C_8H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$.
Procente: C 28.74, H 3.9, Pt 29.04, H_2O 2.7.
Gef. » » 28.66, » 4.2, » 28.96, » 2.51.

Das Golddoppelsalz, $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$, fällt beim Vermischen der resp. Lösungen schnell in gelben Nädelchen aus; nach dem Umkrystallisiren aus heissem, salzsäurehaltigen Wasser bilden sie glänzende Blättchen und lange Nadeln, die bei 129—131° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$.
Procente: C 20.86, H 2.60, Au 42.60.
Gef. » » 20.6, » 3.0, » 42.74.

Das Pikrat, $C_8H_{11}N.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, bildet aus Wasser lange, orange Nadeln, die bei 128—131° schmelzen.

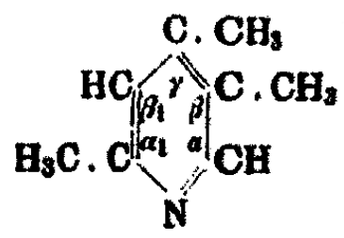
Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.
Procente: N 16.
Gef. » » 15.6.

Oxydation.

1 g Collidin wurde mit 9 g Kaliumpermanganat in 2 proc. Lösung auf dem Wasserbade oxydirt. Die Verarbeitung geschah, wie bei Lutidin angegeben. Die Reindarstellung der entstandenen Säure geschah durch das Silbersalz und Zerlegen desselben mit Schwefelwasserstoff. Es wurde so in guter Ausbeute eine schwer lösliche Säure in kleinen Krystallen erhalten, die nach dem Umkrystalliren bei 243° schmolz. Sie war frei von Krystallwasser und wurde durch die Analyse als Pyridintricarbonsäure charakterisirt.

Analyse: Ber. für $C_5H_2N(COOH)_3$.
Procente: C 45.4, H 2.3.
Gef. » » 44.9, » 2.8.

Die Eigenschaften der Säure weisen zweifellos auf die Berberonsäure d. i. $\alpha_1\gamma\beta$-Pyridintricarbonsäure hin. So ergiebt sich die Constitution des Collidins als $\alpha_1\gamma\beta$-Trimethylpyridin oder schematisch dargestellt:



Der Firma E. Merck spreche ich für die freundliche Ueberlassung des Materials zu dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank aus.

Breslau, im December 1896.

561. F. Haber und A. Weber: Ueber Leuchtgasverbrennung an gekühlten Flächen.

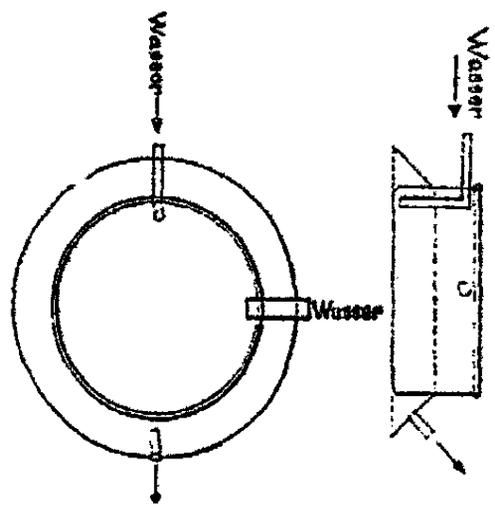
[III. Mittheilung über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.]

(Eingegangen am 29. December.)

Die Verbrennung des Leuchtgases in frei brennenden Flammen, die nicht russen oder flackern, ist Gegenstand einer Anzahl von Untersuchungen gewesen, als deren Ergebniss zur Zeit feststeht, dass nur verschwindende Spuren (tausendstel Procente) brennbarer Gase mit den Rauchgasen entweichen. Es ist ebenso sichergestellt, dass die Leuchtgasflamme im Auer-Brenner — also in Berührung mit einer weissglühenden Fläche — keine brennbaren Bestandtheile in die Verbrennungsluft entlässt [1]).

Bei der Verbrennung an gekühlten Flächen (Gaskochapparate des Haushalts, Wasserbäder u. a. in Laboratorien) entweichen nach Untersuchungen von Lewes erhebliche Mengen brennbarer Abgase. Näheres Zusehen lehrt indessen, dass diese Lewes'schen Versuche unrichtig angestellt sind. Bei seiner Versuchsanordnung war der Zutritt der Verbrennungsluft zur Flamme behindert. Das Auftreten brennbarer Rauchgasbestandtheile war wesentlich durch Sauerstoffmangel bedingt.

Wir haben deshalb die Frage neu aufgenommen und zunächst die Verbrennungsproducte studirt, welche ein grosser Bunsen-Brenner — 16 mm Brennerrohrweite — in der von Teclu [2]) beschriebenen Modification bei variablem Primärluftgehalt lieferte, wenn er mit seiner Mündung 18mm unter dem Boden eines durch strömendes Wasser gekühlten Weissblechgefässes brannte. Um das Gefäss war dachartig ein Blechstreifen gelöthet, welcher ein beständig sich neu füllendes Rauchgasreservoir darstellte, aus dem durch einen seitlichen Ansatzstutzen die Gase abgesogen wurden.



Diese Anordnung — eine Modification von H. Bunte's Rauchgas-

[1]) Berthelot, Ann. chim. phys. 1866, S. 417. Cramer, Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1891, S. 1. Vivian B. Lewes, Journ. soc. chem. ind. 1891, 414. Geelmuyden, Archiv f. Hygiene 1895, 102. Gréhant, Compt. rend. 9. u. 25. Juli 1894, Journ. de l'éclairage au gaz 1894, 350. Renk, Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1893, 321. Vergl. auch Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1894. 505. Bunte, Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1895, pag. 449.

[2]) Journ. prakt. Chem. 45, 281.

trichter — lieferte concentrirtes Rauchgas ohne jede Beeinträchtigung des Luftzutritts zur Flamme.

Die Gase wurden aus diesem Reservoir abgesogen, durch concentrirte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet, dann durch gewogene Kohlensäureabsorptionsgefässe geführt. Weiterhin passirten sie eine weissglühende Capillare nach Drehschmidt und abermals eine Reihe von gewogenen Apparaten, in welchen ihnen neugebildete Mengen von Kohlensäure und Wasser entzogen wurden. Der Gasrest wurde in einem Sammelballon aufgespeichert und gemessen.

Die Resultate giebt Tabelle I (S. 3002).

Die Primärluftgehalte (3) wurden an Proben ermittelt, welche durch eine angelöthete Metallcapillare in halber Höhe des Brennerrohres abgesogen wurden. Der Kohlensäuregehalt (4) wurde vor dem Versuche in Momentanproben volumetrisch angenähert ermittelt. Unter Unvollständigkeitsgrad (12) ist die gewichtsprocentische Menge Kohlensäure hinter der Drehschmidt-Capillare bezogen auf die Menge der gesammten Kohlensäure = 100 verstanden. Unter der Annahme, dass sämmtliche hinter der Capillare auftretende Kohlensäure aus Kohlenoxyd durch Oxydation in der Capillare entstanden ist, sind die Zahlen der letzten Columne berechnet.

Aus der Tabelle geht hervor, dass der maassgebliche Factor der Primärluftgehalt ist. Die Menge der brennbaren Bestandtheile steigt mit fallendem Primärluftgehalt von Spuren bis zu mehreren Zehntel Procenten.

Dasselbe lehren die Versuche in Tabelle II (S. 3002) mit technischen Gaskochapparaten. Ein blinder Versuch zeigt die Fehlergrösse der Versuche, welche durch den Umstand veranlasst ist, dass von der Wandung der Drehschmidt-Capillare beim mehrstündigen Erhitzen auf helle Gelbgluth wägbare Mengen von Flammengasen hindurchgelassen werden.

Sehr instructiv sind die beiden Versuche mit dem Heerde von Boucher & Cie. Die Anordnung dieses Heerdes ist so unglücklich, dass bei Benutzung eines Gefässes von der Grösse des verwendeten die Secundärluft nicht genügend zur Flamme tritt. Das Ergebniss ist eine erhebliche Aenderung des Unvollständigkeitsgrades und des Atomverhältnisses C:H. Es lagen offenbar dieselben Verhältnisse vor, welche Lowes zu seinen irrthümlichen Ergebnissen führten.

Als der Versuch mit etwas höher gesetztem Kühlgefäss wiederholt wurde, verschwand die Abweichung, und die brennbaren Bestandtheile des Rauchgases erwiesen sich nach Quantität und Atomverhältniss übereinstimmend mit den Erwartungen, welche nach dem Primärluftgehalt des Brenners darüber gehegt werden durften.

Tabelle I. Versuche mit einem Bunsenbrenner mit regulirbarem Luftzutritt nach Teclu.

No.	1 Gas-Consum pro Std. l	2 Gas-Druck (mm Wasser)	3 Primärluftgehalt %	4 Kohlensäure der Abgase mit der Bürette bestimmt %	5 Kohlensäure vor dem Verbrennungsapparat %	6 CO_2 hinter dem Verbrennungsapparat F	7 Gramme Kohlenstoff	8 H_2O hinter dem Verbrennungsrohr E	9 Gramme Wasserstoff H	10 Volum des Gasrestes bei 0° u. 760° Druck ccm	11 CO_2 in den Abgasen berechnet aus 5 und 10	12 Unvollständigkeitsgrad der Verbrennung	13 Atomverhältniss C : H	14 ‰ von Unverbranntem berechnet aus CO_2 (6) = CO
I	278	30	79.57 %		2.8411	0.0189	0.0013	0.0061	0.0007	21 595	6.3	0.66		0.4
II	275	29	66.50 »	5.8 %	2.7894	0.0966	0.0263	0.0091	0.0010	21 413	6.2	3.85	1 : 0.4601	2.3
III	277	29	21.77 »	6.7 »	3.2481	0.2573	0.0702	0.0432	0.0048	25 580	7.6	7.64	1 : 0.8206	7.3

Anmerkung: Sobald der Primärluftgehalt klein wird, bilden sich theerige Producte, welche theils an der Kühlfläche abgelagert, theils vom Gasstrom mitgeführt werden. Die im Gasstrom emulsionirten Theerpartikeln werden beim Eintritt in die ungewogene Schlange, welche die Gase vor der Kohlensäureabsorption trocknet, zurückgehalten und färben dort die ersten Antheile der Schwefelsäure roth bis gelbbraun.

Tabelle II. Versuche mit verschiedenen Gaskochern.

Bezeichnungs-Nummer	1 Gasconsum pro Std. Liter	2 Gasdruck in mm Wassersäule	3 Primärluftgehalt %	4 CO_2 der Abgase mit der Bürette bestimmt %	5 CO_2 vor dem Verbrennungsapparate F	6 CO_2 hinter dem Verbrennungsrohr g	7 Gramme Kohlenstoff	8 H_2O hinter dem Verbrennungsrohr g	9 Gramme H_2	10 Volum des Gasrestes bei 0° und 760 mm ccm	11 CO_2 in den Abgasen berechnet aus 5 und 10	12 Unvollständigkeitsgrad der Verbrennung	13 Atomverhältniss C : H	14 ‰ von Unverbranntem berechnet aus CO_2 (6) = CO
Friedr. Siemens & Co. D. R.-P. No. 78156 . . .	152	30	76.12	7.4 %	2.8510	0.0256	0.0070	0.0032	0.0004	18 099	7.4	0.89	—	0.7
Junker & Ruh. D. R.-G.-M. 25681	232	20	74.36	6.2 %	2.7810	0.0113	0.0031	0.0052	0.0006	19 770	6.7	0.40	—	0.3
Leclerq Fontenau & Cie. Paris	—	19	58.28	—	2.8050	0.1766	0.0460	0.0224	0.0025	19 184	7.0	5.92	1 : 0.6228	4.7
Boucher & Cie. in Fumay	225	—	51.63	—	2.9729	0.6316	0.1722	0.2100	0.0233	20 458	7.8	17.52	1 : 1.6254	15.7
derselbe	»	—	»	—	3.1656	0.2209	0.0602	0.0330	0.0037	20 819	7.7	6.52	1 : 0.7323	5.5
Mit Luft ausgeführter blinder Versuch . . .	—	—	—	—	0.0420	0.0013	—	0.0050	—	24 912	—	—	—	—

Verbrennungsapparat: Drehschmidt-Capillare.

Qualitative Versuche über die Rauchgasbestandtheile:

Kohlenoxyd liess sich leicht nachweisen, indem 15 L Rauchgas von 6 pCt. Kohlensäure bei 30 pCt. Primärluft durch verdünntes Blut geleitet und dies spectralanalytisch geprüft wurde. Elementarer Wasserstoff konnte nach Phillips [1]) durch schwache, aber deutliche Reaction erkannt werden. Acetylen wurde mit Silberlösung quantitativ bestimmt.

Acetylenbestimmungen
in den Abgasen einer gekühlten Bunsen-Flamme.

Primärluft pCt.	Rauchgase pCt. CO_2	Acetylen C_2H_2 im Rauchgase
33.49	5.8	0.11
30.62	5.8	0.10
19.14	6.2	0.19
20.57	5.0	0.23

Von den Olefinen konnte mangels einer charakteristischen feinen Reaction nicht bestimmt ausgemacht werden, ob kleine Mengen zugegen seien. Grössere Beträge (über 0.17 pCt.) waren sicherlich nicht vorhanden Schliesslich gelang es, durch fractionirte Verbrennung die Anwesenheit kleiner Mengen Methan wahrscheinlich zu machen. Dazu wurden die von Kohlensäure und Wasser befreiten Rauchgase durch eine in siedendem Schwefel hängende Glasschlange geführt, in welche ein Bündel Palladiumdraht eingezogen war, neu gebildete Kohlensäure und Wasser bestimmt, und darauf in einem schwer schmelzbaren Rohr dicht unter der Erweichungstemperatur des Glases über Platinasbest vollständige Verbrennung, gefolgt von erneuter Bestimmung der entstehenden Mengen Kohlensäure und Wasser, vorgenommen. Es berechnete sich aus den Gewichten an Kohlensäure und Wasser hinter der Palladiumschlange ein Atomverhältniss

$$C : H = 1 : 0.32,$$

aus den Gewichten an Kohlensäure und Wasser hinter dem Platinasbest

$$C : H = 1 : 3.04.$$

Die Zusammensetzung der brennbaren Rauchgasantheile kommt sonach bei niedrigem Primärluftgehalt der folgenden jedenfalls sehr nahe:

CO	H	C_2H_2	CH_4	Primärluftgehalt
0.3 pCt.	0.04 pCt.	0.01 pCt.	0.015 pCt.	31 pCt. bis 32 pCt.

Von diesen vier Werthen ist der dritte durch Acetylensilberbestimmungen gesichert; der erste und zweite sind berechnet aus den

[1]) Researches upon the Phenomena of Oxydation and chemical Properties of Gases. Dissertation. Transactions of the American Philosophical Society vol. 18, 26. Mai 1893.

Ergebnissen fractionirter Verbrennungen mittels Palladiumdraht im Schlangenrohr bei 448° und Palladiumasbest bei Rothgluth unter der doppelten Voraussetzung: 1. dass sämmtliches Kohlenoxyd und aller Wasserstoff in dem mit Palladiumdraht gefüllten Schlangenrohre in Kohlensäure und Wasser übergeht und 2. dass nur Kohlenoxyd und Wasserstoff in diesem Rohre verbrennen, während die anderen brennbaren Gasbestandtheile erst über dem rothglühenden Palladiumasbest verbrennen. Schliesslich beruht der Werth für Methan noch auf der Annahme, dass nur Kohlenoxyd, Wasserstoff, Acetylen und Methan die brennbaren Bestandtheile des Rauchgases ausmachen. Die beiden ersten Annahmen kommen der Wahrheit jedenfalls sehr nahe. Dies geht einmal hervor aus den Versuchen über fractionirte Verbrennung von Gasen, welche in der nächsten Mittheilung zur Beschreibung gelangen werden, zweitens aus der Thatsache, dass die quantitativen Befunde: eine kräftige Kohlenoxyd-Reaction mit verdünntem Blut und eine schwache aber deutliche Wasserstoffreaction mit trocknem Palladiumchlorür gerade etwa diejenige procentuale Menge beider Gase im untersuchten Gasstrom zur Bedingung haben, welche aus den Verbrennungsergebnissen berechnet ist. Der Methanwerth ist weniger gut fundirt, da Methan nicht durch eine charakteristische chemische Reaction nachgewiesen werden konnte, sondern nur aus dem Atomverhältniss $1 : > 3$ hinter dem Platinasbest erschlossen ist. Ein erheblich grösserer Betrag ist ausgeschlossen, da, wie durch Sonderversuche mit Schärfe nachgewiesen werden konnte, in der Palladiumdrahtschlange keine Spur von Methan verbrennt.

Das Auftreten unverbrannter Gasbestandtheile, wenn Bunsenflammen gegen gekühlte Flächen schlagen, wie es hier qualitativ und quantitativ verfolgt ist, erklärt sich aus nachfolgenden Erwägungen.

Da die Secundärluft zur Flamme unbehindert gelangt, so ist genügend Luft vorhanden, um alle brennbaren Gastheilchen zu verzehren. Wenn dies nicht geschieht, so liegt die Erklärung dafür darin, dass einzelne brennbare Gastheilchen, wenn sie mit der zur vollständigen Verbrennung erforderlichen Luft in Berührung kommen, bereits zu kalt sind, um sich mit dem Sauerstoff zu oxydiren.

Diese Abkühlung unter die Oxydationstemperatur erleiden die Gastheilchen durch die Einwirkung der Kühlfläche. Je heisser und kleiner die Flamme ist, um so geringer ist der Einfluss der Kühlfläche. Die Zone, in der der Verbrennungsprocess erlischt, zwischen Flamme und Gefässboden, ist alsdann sehr schmal. Dazu kommt, dass die Bewegung der Gastheilchen gegen die Kühlfläche eine energische ist; sie werden deshalb an ihr abprallen und in wirbelnden Bewegungen in die Flamme zurückgeworfen werden, wo sie wieder hoch erhitzt werden. Das Ergebniss ist, dass sie am Flammenrande

fast sämmtlich noch so heiss sind, dass ihre Vereinigung mit dem dort reichlich vorhandenen Luftsauerstoff erfolgt.

Wird mit abnehmendem Primärluftgehalt die Flamme grösser, so wächst die reactionslose Zone sowohl nach Dicke als nach horizontaler Erstreckung. Die Gastheilchen gelangen schwerer in die Flamme zurück, einmal weil die gekühlte Zone dicker ist, andererseits weil die Bewegung der Gastheilchen gegen den Flammenrand hin aus einem Auf- und Abwirbeln in ein horizontales Fortgleiten übergeht. Die Anzahl der Theilchen, welche zu kalt am Flammenrand anlangen, um noch mit dem Luftsauerstoff zusammenzutreten, wächst; daher entweichen merkliche Mengen brennbarer Bestandtheile mit dem Rauchgas.

Auch unter diesen ungünstigen Verhältnissen finden sich nur verschwindende Antheile gänzlich unveränderter Leuchtgasbestandtheile — Methan —. Soviel Sauerstoff, als zur Ueberführung in Kohlenoxyd und Wasserstoff nöthig ist, finden die Leuchtgasbestandtheile also in allen Fällen, noch bevor sie unter die Verbrennungstemperatur erkalten. Mit der Thatsache der stufenweisen Verbrennung, die von Smithells, Ingle, Dent, Lean und Bone an verschiedenen Fällen erläutert ist, steht diese Thatsache ganz in Einklang[1]).

Die brennbaren Antheile des Rauchgases enthalten aber sehr viel Kohlenoxyd und wenig Wasserstoff, weil Wasserstoff noch bei viel niedrigerer Temperatur verbrennt als Kohlenoxyd, wie aus den Versuchen von Mallard und Le Chatelier[2]) sicher hervorgeht.

Für die Praxis und die Hygiene ergeben sich schliesslich folgende Resultate:

Flammen, welche gegen kalte Flächen schlagen, liefern hygienisch bedenkliche Mengen Kohlenoxyd nur bei niederem Primärluftgehalt. Bei hohem Primärluftgehalt werden nur Spuren gebildet, die durchaus unerheblich sind. Die Heizwerthverluste infolge des Unverbranntbleibens brennbarer gasförmiger Antheile sind auch bei niederem Primärluftgehalt unerheblich. Selbst bei einem sehr hohen Unvollständigkeitsgrad der Verbrennung gleich 7, einem Kohlensäurebildungsvermögen des Leuchtgases pro 1 cbm gleich 600 Liter und einem Leuchtgasheizwerth pro 1 cbm gleich 5000 Wärmeeinheiten beträgt der Heizwerthverlust aus dieser Quelle unter 3 pCt. Der ungünstige ökonomische Effect solcher Verbrennungen ist bedingt durch die niedrigere Flammentemperatur und durch die Russ- und Theerbildung an der Kühlfläche, welche bei kleinem Primärluftgehalt eintritt und

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1892, 61, 873; 1894, 65, 603.

[2]) Mallard und Le Chatelier, Bull. soc. chim. 39, S. 2 u. ff.; vergleiche auch Berthelot und Vieille, Compt. rend. 98, S. 648.

einmal einen Verlust an Verbrennungswärme, andererseits — was wichtiger ist — eine Erschwerung des Wärmedurchganges durch die Kühlfläche zur Folge hat[1]).

Karlsruhe, Chemisch-Technisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

---

562. Ferd. Tiemann: Ueber Campher.

[Aus dem Berliner I. Chem. Universitäts-Laboratorium.]

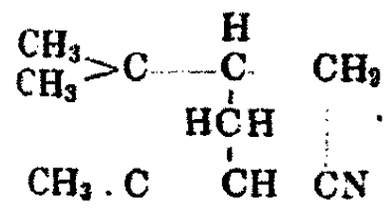
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In mehreren früheren Abhandlungen[2]) habe ich meine Ansichten über die Constitution des Camphers niedergelegt. Ich veröffentliche in dieser und den in folgenden Heften dieser Zeitschrift zum Abdruck gelangenden Mittheilungen die experimentellen Einzelheiten der von mir ausgeführten Campheruntersuchungen.

I. Verbindungen der α-Campholenreihe.

Diese Verbindungen sind seit längerer Zeit bekannt; α-Campholennitril und α-Campholensäure sind indessen erst im Verlaufe dieser Arbeit in reinem Zustande erhalten worden.

1. α-Campholennitril.



α-Campholennitril hat zuerst Naegeli durch Einwirkung von Acetylchlorid[3]) auf Campheroxim erhalten. Später ist dieselbe Verbindung von Goldschmidt[4]) untersucht worden.

Manche Derivate des Camphers zeigen die Erscheinung der Tautomerie und verhalten sich unter gewissen Bedingungen wie die damit isomeren Derivate des Campholenaldehyds. Zu diesen Campherabkömmlingen gehört auch das Campheroxim, welches bei der Einwirkung wasserentziehender Agentien durchaus im Sinne des damit isomeren Oxims des α-Campholenaldehyds reagirt und unter Wasserabspaltung fast noch leichter als die Oxime anderer Aldehyde in das

[1]) Bezüglich der Frage nach dem praktischen Nutzeffect bei der Erhitzung eines Gefässes durch eine dagegen schlagende Leuchtgasflamme verweise ich auf die ausführliche Darstellung dieser Materie in meiner Habilitationsschrift. Haber.

[2]) Diese Berichte 28, 1079, 2166. Fr. Mahla und Ferd. Tiemann, diese Berichte 28, 2151.

[3]) Diese Berichte 16, 2981. [4]) Diese Berichte 20, 485.

entsprechende Nitril übergeht. Es bedarf in diesem Falle nicht einmal der Einwirkung des Essigsäureanhydrids oder des Acetylchlorids, um die Wasserabspaltung zu bewirken. Wenn man die Auflösung von Campheroxim in verdünnten Mineralsäuren gelinde erwärmt, tritt nach einiger Zeit eine Trübung der klaren Lösung ein, welche auf der Bildung von Campholennitril beruht.

Die Umwandlung des Campheroxims in α-Campholennitril wird zweckmässig durch verdünnte Schwefelsäure bewirkt. Die Concentration ist dabei nur insofern von Bedeutung, als eine zu starke Säure leicht weiter gehende, später zu erörternde Umwandlungen hervorruft, wodurch die Reinigung des entstandenen Nitrils erschwert wird.

Man arbeitet zweckmässig mit 25procentiger Schwefelsäure und erhält dabei nahezu quantitative Ausbeuten von Nitril unter den folgenden Bedingungen.

500 Theile Campheroxim werden mit 1500—2000 Theilen der verdünnten Schwefelsäure übergossen und in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben zum Sieden erhitzt. Die Einwirkung beginnt, sobald das Oxim zu schmelzen anfängt. Bei zu stürmischer Einwirkung muss die Wärmequelle zeitweise entfernt werden, um ein Hinausschleudern des im Kühlerrohr zurückfliessenden Wassers und Nitrile zu verhindern. Nach ca. $^1/_4$stündigem Erhitzen ist die Operation beendet. Man lässt erkalten, fügt etwas Aether hinzu, schüttelt um und hebt das ätherhaltige Nitril ab.

Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein farbloses Oel zurück. Dasselbe enthält neben α-Campholennitril unzersetztes Oxim, α-Campholensäureamid und Dihydrocampholenlacton. Es wird durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure von beigemengtem Oxim und Amid befreit und durch Schütteln mit warmer verdünnter Alkalilauge von gleichzeitig gebildetem Lacton getrennt.

Naegeli giebt an, dass das α-Nitril beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° nicht verändert wird. Wenn man dagegen einen Strom trockener Salzsäure in die Auflösung des Nitrils in überschüssigem Alkohol leitet, so wird dasselbe in bekannter Weise in den Aether zunächst der α-Campholensäure unter Abscheidung von Salmiak übergeführt, daneben bilden sich aber gewisse Mengen Isoaminocampher.

Das reine α-Nitril ist ein farbloses, in Wasser unlösliches und in allen anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliches Oel, welches im 1 dm-Rohr die Ebene des polarisirten Lichtstrahles um 7° 30′ nach rechts ablenkt. Es siedet unter Luftdruck bei 226—227°. Wenn man das Nitril nicht auf die angegebene Weise gereinigt hat, sondern es direct der fractionirten Destillation unterwirft, so beobachtet man Siedepunkte, welche zwischen 218—235° schwanken. Die von 220° an übergehenden Fractionen bestehen aus nahezu reinem

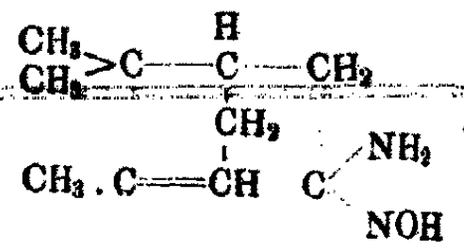
Nitril, die über 230° siedenden Antheile enthalten indessen deutlich nachweisbare Mengen von Dihydrocampholenlacton.

Die Reinheit des bei 226—227° übergehenden Nitrils wurde durch eine Stickstoffbestimmung controlirt:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}N$.

Procente: N 9.04.
Gef. » » 9.56.
Volumgewicht bei 23°: 0.9152.
Brechungsindex n_D » 23°: 1.46653.
Mol.-Ref.: Gef. 45.241.
Ber. f. = 45.335.

α-Campholenamidoxim,



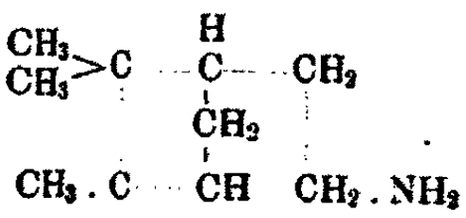
α-Campholenamidoxim ist bereits von Goldschmidt und Zürrer[1]) dargestellt worden. Es wird durch mehrtägiges Erhitzen von α-Campholennitril mit einer wässrigen Auflösung von Hydroxylamin in einer Druckflasche gewonnen. Man übersättigt die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure, dampft auf dem Wasserbade ein, zieht das im Abdampfrückstande vorhandene Chlorhydrat des α-Amidoxims mit Essigäther aus und krystallisirt dasselbe aus Alkohol unter Zusatz von etwas Aether um.

Das Chlorhydrat bildet lange Nadeln, welche bei 181° schmelzen. Das freie Amidoxim wird gewonnen, indem man die concentrirte wässrige Auflösung seines Chlorhydrates vorsichtig mit Sodalösung neutralisirt. Das Amidoxim krystallisirt dabei aus der Lösung in weissen, bei 102° schmelzenden Nadeln.

Stickstoffbestimmung: Ber. für $C_{10}H_{18}N_2O$.

Procente: N 15.38.
Gef. » » 15.22.

α-Camphylamin,



Diese Verbindung ist bereits von Goldschmidt und Koreff[2]), sowie von Goldschmidt und Schulhoff[3]) dargestellt und untersucht worden.

Ich habe die Base ebenso wie die letztgenannten Forscher durch Reduction einer alkoholischen Lösung des α-Campholennitrils mit

[1]) Diese Berichte 17, 2070. [2]) Diese Berichte 18, 1632, 3297.
[3]) Diese Berichte 19, 708.

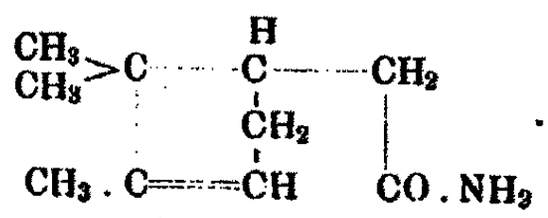
Natrium dargestellt. Die freie Base wurde nach Zusatz von Wasser mit Aether ausgeschüttelt. Sie siedet unter 25 mm Druck bei 111° bis 112°, unter Atmosphärendruck bei 194—196°, und dreht im 1 dm-Rohr + 6° nach rechts. Aus der Luft zieht sie begierig Kohlensäure an. Wie die Isonitrilreaction anzeigt, ist sie ein primäres Ammoniakderivat. Jodmethyl wirkt heftig darauf ein und wandelt sie voraussichtlich in das Jodhydrat einer dimethylirten Base um.

Das Chlorhydrat des α-Camphylamins ist beständig und lässt sich durch Abdampfen seiner wässrigen Lösung in Krystallen erhalten. Mit Goldchlorid und Platinchlorid lassen sich aus der concentrirten wässrigen Lösung des Chlorhydrats die betreffenden Doppelsalze fällen, die analysirt wurden.

a) Golddoppelsalz: Ber. für $C_{10}H_{19}NHCl.AuCl_3$.
Procente: Au 39.92.
Gef. » » 39.98.

b) Platindoppelsalz: Ber. für $(C_{10}H_{19}NHCl)_2PtCl_4$.
Procente: Pt 27.19.
Gef. » » 27.11.

α-Campholensäureamid,



α-Campholensäureamid ist bereits von Naegeli[1]) durch Kochen des rohen Nitrils mit alkoholischem Kaliumhydrat und von Goldschmidt und Schmidt[2]) durch Erhitzen von α-campholensaurem Ammoniak auf 250° erhalten worden.

Das Amid ist eine gut krystallisirende, leicht zu reinigende Verbindung. Man braucht daher zu seiner Darstellung nicht von völlig reinem α-Campholennitril auszugehen. Die Umwandlung vollzieht sich rasch unter folgenden Bedingungen.

Eine abgewogene Menge Kaliumhydrat wird mit so viel Alkohol übergossen, dass beim Erhitzen eine 30procentige Lösung entsteht. Man wendet davon einen Ueberschuss an und erhitzt nach dem Hinzufügen des Nitrils etwa 5 Stunden zum Sieden. Es ist nicht zu vermeiden, dass ein Theil des Amids weiter verseift wird und in das Kaliumsalz der α-Campholensäure übergeht, was sich durch eine deutliche Ammoniakentwickelung zu erkennen giebt. Nach Beendigung der Reaction versetzt man mit Wasser, wobei das gebildete Amid in fester Form ausgefällt wird; daneben scheidet sich das unveränderte Nitril aus, während das Kaliumsalz der α-Campholensäure in Lösung bleibt. Die ausgeschiedene Masse nimmt man in Benzol

[1]) Diese Berichte 17, 808. [2]) ebendaselbst 17, 2071.

auf und versetzt mit Ligroïn. Auf diese Weise wird das Amid in glänzenden Krystallblättchen abgeschieden.

Will man schnell kleinere Mengen von α-Campholensäureamid bereiten, so kann dies geschehen, indem man α-Campholennitril mit festem Kaliumhydrat zusammenschmilzt und die Masse etwa ¼ Stunde im geschmolzenen Zustande erhält. Man fügt dann Wasser hinzu und verarbeitet das Reactionsproduct weiter, wie oben angegeben.

Nur sehr wenig löslich in Wasser und Ligroïn, wird das Amid von heissem Benzol und Essigäther leicht aufgenommen und ist durch Krystallisation aus diesen Lösungsmitteln unschwer zu reinigen. In reinem Zustande schmilzt es bei 130°. Die Lösungen drehen links, $\alpha_{[D]}$ in alkoholischer Lösung wurde zu — 4°4′ bestimmt.

Mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig erwärmt, geht das α-Campholensäureamid in das Sulfat des Isoaminocamphers über; bei unvorsichtigem Erhitzen erhält man indessen nicht diese Verbindung, sondern das durch Umsetzung mit Wasser unter Ammoniakabspaltung daraus leicht entstehende Dihydrocampholenlacton.

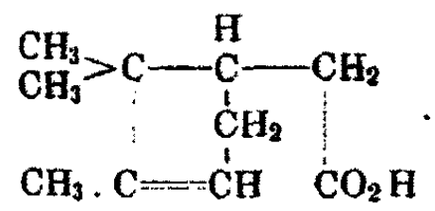
Das α-Campholensäureamid kann mithin nicht durch Mineralsäuren zu der entsprechenden Säure verseift werden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO$.

Procente: C 71.35, H 10.18.

Gef. » » 72.19, » 10.18.

α-Campholensäure,



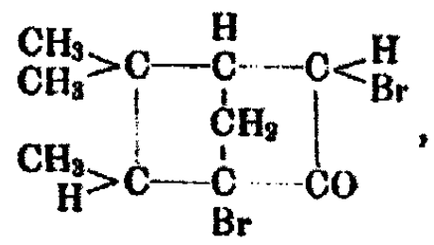
Die unter dem Namen Campholensäure beschriebene ölige Säure[1]) besteht, wie unsere Versuche darthun, aus einem Gemenge von α-Campholensäure und Dihydrocampholenlacton. Die Anwesenheit der letzteren Verbindung in der rohen α-Campholensäure ist leicht verständlich, da, wie erläutert, sich kleine Mengen von Dihydrocampholenlacton dem α-Nitril bei seiner Darstellung aus Campheroxim bei-

Ein unter dem Namen Campholensäure bekanntes saures Oel ist indessen noch auf einem anderen Wege, nämlich aus β-Dibromcampher durch langes Erhitzen mit verdünntem Alkohol und Natriumamalgam dargestellt und wohl auch als Oxycampher bezeichnet worden. Diese Darstellungsweise einer Campholensäure verdient in theoretischer Beziehung Interesse. Das erwähnte saure Oel bildet sich aus β-Dibromcampher, indem ein Bromatom desselben durch Wasserstoff ersetzt, und das zweite zunächst gegen die Hydroxyl-

[1]) Goldschmidt und Zürrer, diese Berichte 17, 2070.

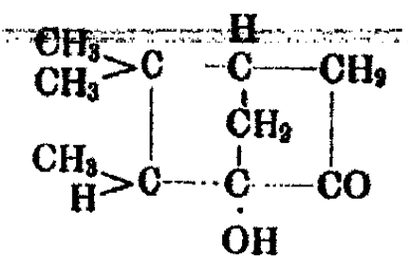
gruppe ausgetauscht wird; des weiteren ist die Oeffnung eines der beiden im Campher vorhandenen Atomringe anzunehmen.

Dem β-Dibromcampher muss die Formel:



zukommen.

Voraussichtlich geht die so zusammengesetzte Verbindung unter den angeführten Bedingungen zunächst in einen Oxycampher,



über, der sich sofort zu Dihydrocampholenlacton und, wie es scheint, auch zu α-Campholensäure umsetzt. Dihydrocampholenlacton geht bei der Destillation theilweise in β-Campholensäure über, und die von Kachler und Spitzer[1]) als Oxycampher beschriebene Verbindung ist daher ein Gemenge von Dihydrocampholenlacton, β-Campholensäure und wahrscheinlich auch α-Campholensäure gewesen, welches Gemenge, wie ich mich überzeugt habe, die von Kachler und Spitzer angegebenen Eigenschaften zeigt.

Die soeben erörterte Bildung einer Campholensäure lässt von Neuem ersehen, dass die Ketoncarbonylgruppe des Camphers, wie dies meine Campherformel zum Ausdruck bringt, einerseits mit einer CH_2-Gruppe und andrerseits mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist, welches noch ein freies Wasserstoffatom trägt.

Wenn man α-Campholennitril lange Zeit mit alkoholischem Kaliumhydrat behandelt, so bilden sich ebenfalls geringe Mengen von Dihydrocampholenlacton. Man erhält daher die α-Campholensäure am reinsten, wenn man α-Campholensäureamid möglichst schnell mit alkoholischem Kaliumhydrat verseift.

Für die Darstellung grösserer Mengen von α-Campholensäure ist ein solches Verfahren aber unbequem. Man hat in diesem Falle immer auf das α-Campholennitril zurückzugreifen, welches erst bei mehrtägigem Erhitzen vollständig in α-Campholensäure übergeht. Man verjagt den Alkohol mittels eines Dampfstromes, scheidet die gebildete Säure unter möglichster Vermeidung von Temperatursteigerung durch Zusatz von Schwefelsäure aus und nimmt sie in Aether auf.

[1]) Monatshefte 3, 216.

Das so dargestellte Product enthält immer gewisse Mengen der Oxydihydrocampholensäure, d. h. von der dem Dihydrocampholenlacton entsprechenden Säure. Um letztere zu entfernen, erhitzt man das Gemenge der beiden freien Säuren einige Zeit auf dem Wasserbade, wobei die Oxydihydrocampholensäure in ihr Lacton übergeht.

Die Anwesenheit von Oxydihydrocampholensäure bezw. von Dihydrocampholenlacton in der α-Campholensäure lässt sich leicht durch kurzes Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge nachweisen. Aether fällt aus dem erkalteten Reactionsgemisch sofort ein bei 88° schmelzendes, überschüssiges Natriumhydrat enthaltendes Natriumsalz der Oxydihydrocampholensäure, wenn diese Säure oder ihr Lacton zugegen sind. Das Natriumsalz der α-Campholensäure scheidet sich erst auf Zusatz einer grösseren Menge Aethers in öliger Form ab.

Ein Gemenge von α-Campholensäure und Oxydihydrocampholensäure darf man keinenfalls destilliren, da das aus der Oxysäure zunächst gebildete Dihydrocampholenlacton unter diesen Umständen theilweise in β-Campholensäure übergeht.

Um das der α-Campholensäure beigemengte Dihydrocampholenlacton zu entfernen, wird das Gemenge in Aether aufgenommen, und ein Strom trockenen Ammoniaks eingeleitet. Dabei scheidet sich das in Aether fast unlösliche Ammoniaksalz der α-Campholensäure als feste weisse Masse ab, während das Lacton in Lösung bleibt. Aus der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes wird die α-Campholensäure durch Mineralsäuren in Freiheit gesetzt, durch sorgfältiges Waschen mit Wasser von anhaftenden Mineralsäuren befreit, darnach getrocknet und gesiedet.

Die so dargestellte α-Campholensäure ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel, das unter Atmosphärendruck bei 256° unzersetzt siedet. Aus der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes werden durch Silbernitrat, Kupferacetat und Bleiacetat die entsprechenden Salze der α-Campholensäure gefällt.

Charakteristisch ist auch das Calciumsalz der α-Campholensäure, welches entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit Calciumcarbonat erhitzt. Das dabei gebildete α-campholensaure Calcium bleibt in Alkohol gelöst und scheidet sich aus dieser Lösung auf vorsichtigem Zusatz von Wasser, in welchem es schwer löslich ist, aus. Es wird durch Umkrystalliren aus absolutem Alkohol in weissen verfilzten Nadeln gewonnen.

Calciumbestimmung: Ber. für $Ca(C_{10}H_{15}O_2)_2$.
Procente: CaO 15.00.
Gef. » » 15.22.

Durch Mineralsäuren wird die α-Campholensäure mit grösster Leichtigkeit in Dihydrocampholenlacton umgewandelt. Wenn man sie mit Salpetersäure erwärmt, so geht sie in Nitrodihydrocampholenlacton

über, welches zuerst von Kachler und Spitzer[1]) und später von Zürrer[2]) auf gleichem Wege aus der rohen Campholensäure dargestellt und unter dem Namen Nitrocampholensäure beschrieben worden ist. Ich komme auf diese Verbindung im einer späteren Mittheilung zurück.

Beim Erhitzen des α-campholensauren Ammoniaks im geschlossenen Rohr auf eine 200° überschreitende Temperatur geht dasselbe, wie Goldschmidt und Schmidt[3]) bereits bei dem rohen campholensauren Ammoniak beobachtet haben, in α-Campholensäureamid über. Drehung der α-Campholensäure in 1 dcm-Rohr: + 9° 37'.

Vol.-Gew. 0.9918. Brechungsindex n_D 1.4690.

Molekularrefraction Gefunden: 47.29.
Berechnet = 47.34.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$.
Procente: C 71.43, H 9.53.
Gef. » » 71.61, 71.31, » 9.71, 9.54.

Wenn man α-Campholensäure längere Zeit unter Bedingungen erhitzt, welche gestatten, die Temperatur der siedenden Flüssigkeit etwas über ihren Siedepunkt zu steigern, so zerfällt sie in Kohlensäure und Campholen, C_9H_{16}. Das so gebildete Campholen hat sich als identisch mit dem unter gleichen Bedingungen, aber schneller und leichter aus β-Campholensäure zu erhaltenden Kohlenwasserstoff C_9H_{16} erwiesen. In einer speciellen Abhandlung sollen diese Versuche des Näheren beschrieben werden.

Aethylester der α-Campholensäure.

Die Verbindungen der α-Campholenreihe gehen unter der Einwirkung von Mineralsäuren im Allgemeinen schnell in die Verbindungen der β-Reihe über. Dies trifft zweifellos auch bei der α-Campholensäure zu. In diesem Falle erhält man aber nicht β-Campholensäure, sondern das daraus sofort entstehende Dihydrocampholenlacton.

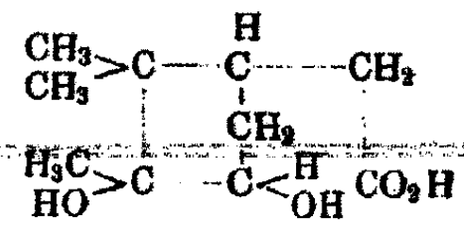
Béhal[4]) hat vor einiger Zeit angegeben, dass er durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung von α-Campholensäure den Aethylester der β-Campholensäure dargestellt hat. Um den Ester der α-Reihe zu erhalten, bin ich daher zuerst, ebenso wie Béhal (loc. cit.) vor mir, von dem Natriumsalz der α-Campholensäure ausgegangen und habe dieses durch Erhitzen mit überschüssigem Jodäthyl zu dem Aethylester der α-Säure umgesetzt. Der so dargestellte α-Campholensäureäthylester ist ein farbloses Oel von obstartigem Geruch, das bei 222—224° siedet und die Ebene des polarisirten Lichtstrahles im 1 dcm-Rohr um 10° 20' nach rechts dreht.

[1]) Monatshefte 4, 648.
[2]) Diese Berichte 18, 2228.
[3]) Diese Berichte 17, 2071.
[4]) Compt. rend. 120, 927.

Einen Ester von genau denselben Eigenschaften und besonders auch der nämlichen optischen Drehung habe ich indessen auch bei kurzem Einleiten von Salzsäure in die abgekühlte alkoholische Lösung von α-Campholensäure dargestellt. Es ist dies ein Beweis, dass zumal bei niederer Temperatur unter der Einwirkung von Mineralsäuren die Verbindungen der α-Reihe nicht sofort in die Verbindungen der β-Reihe übergehen. Auf den Aethylester der β-Campholensäure komme ich in einer späteren Mittheilung zurück.

Abbau der α-Campholensäure.

α-Dioxydihydrocampholensäure,



Diese Verbindung hat Wallach[1]) bereits durch Oxydation von roher Campholensäure mit überschüssiger Chamäleonlösung dargestellt und dabei ein schwierig von anhaftendem Syrup zu befreiendes Oxydationsproduct erhalten.

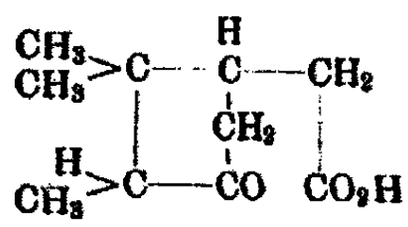
Bessere Resultate erzielt man, wenn man etwas weniger Kaliumpermanganat (auf 1 Molekül Campholensäure ca. 1 Molekül Kaliumpermanganat entsprechend $1^1/_2$ Atomen Sauerstoff) anwendet und die folgenden Bedingungen innehält:

Zu einer Auflösung von α-campholensaurem Natrium, welche durch hineingeworfene Eisstücke auf möglichst niederer Temperatur gehalten wird, lässt man unter stetem Umrühren die angegebene Menge Kaliumpermanganat in 2procentiger wässriger Lösung tropfen. Die Operation nimmt je nach den zu oxydirenden Mengen eine bis zwei Stunden in Anspruch. Die Zersetzung des Kaliumpermanganats erfolgt augenblicklich, so dass man nach dem Hinzufügen der gesammten erforderlichen Menge dieses Reagens sofort in einer grossen Schale über freiem Feuer erhitzen kann, um ein Zusammengehen des abgeschiedenen Manganschlammes zu bewirken. Ist dies erreicht, so wird filtrirt, in das Filtrat Kohlensäure eingeleitet, und die Flüssigkeit auf ein geringes Volum eingedampft. Man fügt Schwefelsäure hinzu und ätbert die entstandene α-Dioxydihydrocampholensäure aus. Bei dem Verdunsten des Aethers bleibt sie in langen, concentrisch gruppirten Nadeln zurück, die von anhaftendem Syrup schwach braun gefärbt sind. Die Krystallmasse wird mit Chloroform angerührt, welches die vorhandenen Verunreinigungen aufnimmt, und durch ein Saugfilter von der Chloroformlösung getrennt. Die α-Dioxydihydrocampholensäure lässt sich aus Wasser oder Chloroform umkrystallisiren und schmilzt im reinen Zustande bei 144°. Ihr Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ wurde zu + 58° 2′ bestimmt.

[1]) Ann. d. Chem. 269, 338.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O_4$.
Procente: C 59.40, H 8.91,
Gef. » » 59.08, » 8.93.

l-Pinonsäure,



Die öligen Beimengungen der krystallisirten α-Dioxydihydrocampholensäure bestehen aus einem Gemenge dieser Säure mit Pinonsäure. Die letztere wurde daraus mittels einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung in Form ihres später beschriebenen Semicarbazons isolirt. Die Aboxydation der α-Campholensäure durch verdünnte Chamäleonlösung erfolgt also, wie ich in einer früheren Mittheilung[1]) bereits erörtert habe, in der Weise, dass sich entweder an jedes Kohlenstoffatom des in der α-Campholensäure vorhandenen Aethylenrestes, —C=CH, eine Hydroxylgruppe anlagert, oder dass nach Aufhebung der doppelten Bindung durch Anlagerung von Wasser eine weitere Sauerstoffaufnahme an dem hydroxylirten Kohlenstoffatom stattfindet.

Pinonsäure, und zwar optisch-active *l*-Pinonsäure, lässt sich im reinen Zustande ohne Schwierigkeit durch trockene Destillation der krystallisirten α-Dioxydihydrocampholensäure gewinnen. Man kann zu ihrer Darstellung aber auch das ölige Gemenge von α-Dioxydihydrocampholensäure und fertig gebildeter Pinonsäure verwenden.

Der Uebergang von α-Dioxydihydrocampholensäure in Pinonsäure erfolgt unter Wasserabspaltung. Es entsteht dabei als Zwischenproduct, wie kaum zu bezweifeln ist, eine Verbindung, welche die Aethylenoxydgruppe $-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}H$ (O) enthält, und welche sich alsbald unter Verschiebung von Wasserstoff und Sauerstoff in dieser Gruppe, wie es das Formelfragment $-\overset{|}{C}H-\overset{|}{C}O$ angiebt, in eine Ketonsäure umlagert.

Die behufs Darstellung der *l*-Pinonsäure auszuführende Destillation der α-Dioxydihydrocampholensäure nimmt man zweckmässig nur mit kleinen Mengen, in maximo 20 g, vor, da bei längerem Erhitzen grösserer Mengen anderweitige Zersetzungen eintreten.

Die auf dem angegebenen Wege gewonnene *l*-Pinonsäure bildet ein farbloses, dickflüssiges Oel von dem bekannten Siedepunkte der Pinonsäure (178—180° bei 12 mm Druck), welches bei längerem Stehen zu Krystallen erstarrt. Die von der öligen Pinonsäure abgesaugten

[1]) Diese Berichte 28, 2172.

Krystalle lassen sich aus Wasser umkrystallisiren und schmelzen bei 98—99°. Sie scheiden sich aus Wasser in glänzenden Krystallformen des tetragonalen Systems ab, wie Hr. A. Fock gütigst für uns ermittelt hat.

Das Drehungsvermögen $\alpha_{(D)}$ der auf die angegebene Weise dargestellten *l*-Pinonsäure wurde zu — 21° 24′ gefunden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O_3$.

Procente: C 65.22, H 8.69.
Gef. » » 64.91, » 8.86.

Das in bekannter Weise dargestellte Oxim der *l*-Pinonsäure: $C_{10}H_{16}O_2NOH$, lässt sich aus Essigäther durch Ligroïn fällen, oder auch aus Wasser umkrystallisiren. Es bildet weisse, bei 147° schmelzende Nadeln.

Stickstoffbestimmung:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3$.

Procente: N 7.04.
Gef. » » 7.37.

Das Semicarbazon der *l*-Pinonsäure $C_{10}H_{16}O_2N . NH . CO . NH_2$ wurde durch Aufnehmen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Schwefelsäure gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt bei 232°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{19}N_3O_3$.

Procente: C 54.77, H 7.88.
Gef. » » 54.51, » 7.90.

Aus der *l*-Pinonsäure wird durch Einwirkung alkalischer Bromlösung etwas schwieriger als aus der bekannten, aus Pinen leicht erhältlichen inactiven Pinonsäure Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff abgespalten und Pinsäure gebildet.

Durch conc. Schwefelsäure wird die *l*-Pinonsäure ebenso wie die inactive, aber etwas langsamer in Methoäthylheptanonolid umgewandelt. Man giesst die Lösung nach halbstündigem Stehen auf Eis und zieht mit Chloroform aus, welches beim Verdampfen die bekannten, in diesem Falle bei 62° schmelzenden Krystalle des Methoäthylheptanonolids zurücklässt. Das aus der *l*-Pinonsäure dargestellte Methoäthylheptanonolid scheint optisch activ zu sein. Ich habe davon nicht genügende Mengen erhalten, um diese Beobachtung controliren zu können.

Die l-Pinonsäure stimmt in allen übrigen Eigenschaften (Löslichkeit, Verhalten bei der Salzbildung etc.) mit der aus Pinen erhältlichen inactiven Pinonsäure genau überein.

Die α-Dioxydihydrocampholensäure und die neben derselben aus α-Campholensäure gebildete Pinonsäure liefern bei weiterem Abbau genau dieselben Producte.

Isoketocamphersäure aus α-Dioxydihydrocampholensäure,

$$(CH_3)_2C-CH-CH_2CO_2H$$
$$\begin{array}{c} | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

Die Umwandlung vollzieht sich am glattesten, wenn man bei derselben nur wenig mehr als die berechnete Menge von Chromsäure (3 Atome Sauerstoff auf ein Molekül der Dioxysäure) anwendet. Man löst die letztere in etwa der fünffachen Menge Wasser und fügt dazu langsam eine Lösung der gleichen Gewichtsmenge Chromsäure und der entsprechenden Menge Schwefelsäure in der zehnfachen Menge Wasser. Die Chromsäure wird sofort reducirt. Man hat daher im Anfang zu kühlen, um einer zu heftigen Oxydation, welche weitergehende Oxydationsproducte liefert, vorzubeugen; zuletzt erwärmt man auf dem Wasserbade, um die Oxydation zu Ende zu führen. Ein Dampfstrom nimmt aus dem Oxydationsgemisch bei richtiger Leitung des Processes nur geringe Mengen flüchtiger organischer Säuren auf. Die so behandelte wässrige Lösung wird ausgeäthert. Der Aetherrückstand erstarrte nach kurzem Stehen krystallinisch. Man nimmt denselben in Wasser auf, fügt Kupferacetat in geringem Ueberschuss hinzu und erwärmt gelinde. Unter diesen Umständen scheidet sich sofort das Kupfersalz der Isoketocamphersäure in reinem Zustande ab. Die Ausbeute ist sehr befriedigend, bei gut geleiteter Operation nahezu quantitativ.

Die Isoketocamphersäure ist in Aether sehr schwer löslich. Das Oxydationsgemisch muss daher wiederholt ausgeäthert werden, wenn die Ausbeuten befriedigend ausfallen sollen. Die Säure krystallisirt in grossen, glänzenden, bei 128—129° schmelzenden Krystallen und lässt sich am leichtesten reinigen, indem man ihre Auflösung in Essigäther mit Ligroïn fällt. Vom Wasser und Alkohol wird sie leicht aufgenommen.

Die aus der optisch stark activen α-Dioxydihydrocampholensäure dargestellte Isoketocamphersäure ist optisch völlig inactiv.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O_5$.

Procente: C 55.55, H 7.41.
Gef. » » 55.25, » 7.51.

Durch eine ausgeführte Titration wurde die Säure als zweibasisch ermittelt. Das fünfte Sauerstoffatom befindet sich in einem Ketoncarbonyl.

Oxim der Isoketocamphersäure, $C_{10}H_{16}O_4:NOH$.

Dasselbe wird erhalten, indem man die mit Hydroxylaminchlorhydrat versetzte Lösung der Ketonsäure in überschüssiger Sodalösung nach 2tägigem Stehen mit Schwefelsäure ansäuert und ausäthert. Es

wird in weissen, bei 185—186° schmelzenden Nadeln gewonnen, wenn man den Aetherrückstand aus Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_5$.

Procente: C 51.95, H 7.31, N 6.06.

Gef. » » 51.89, » 7.67, » 6.08.

Semicarbazon der Isoketocamphersäure,

$C_{10}H_{16}O_4 : N . NH . CO . NH_2$

Dasselbe bildet sich, wenn man eine concentrirte wässrige Lösung der Säure mit einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung versetzt. Man erwärmt gelinde und lässt erkalten. Das Reactionsproduct scheidet sich in prismatischen Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden, und bei 187° schmelzen.

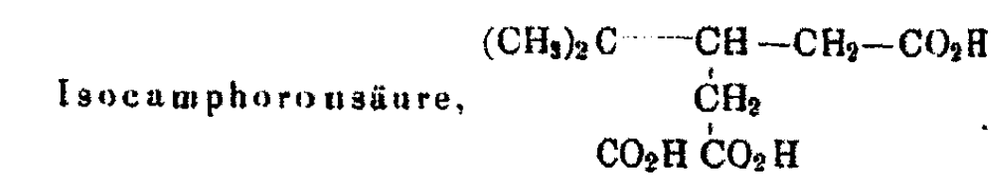
Analyse: Ber. für $C_{11}H_{19}N_3O_5$.

Procente: N 15.38.

Gef. » » 15.24.

Die Isoketocamphersäure ist bereits von W. Thiel[1]) durch Oxydation von roher Campholensäure mit Chromsäuregemisch dargestellt und unter dem Namen Isooxycamphersäure beschrieben worden. Sie geht, wie auch der genannte Forscher dargethan hat, bei weiterer Oxydation unter Ersetzung eines Methyls durch Hydroxyl in die dreibasische Isocamphoronsäure über.

Isocamphoronsäure,



Dieselbe ist zuerst von Kachler[2]) durch Oxydation des Camphers mit Salpetersäure dargestellt und aus den bei Bereitung der Camphersäure erhaltenen Mutterlaugen ausser Camphoronsäure und anderen Säuren isolirt worden. Kachler und Spitzer[3]) haben die Bildung derselben Säure bei der Oxydation des aus β-Dibromcampher mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung dargestellten, oben charakterisirten Gemisches aus α-Campholensäure, Dihydrocampholenlacton und β-Campholensäure mit Salpetersäure beobachtet. Auch die Isocamphoronsäure ist also ein seit langer Zeit bekanntes Oxydationsproduct des Camphers und der Campholensäure.

Wenn man Isocamphoronsäure aus α-Dioxydihydrocampholensäure gewinnen will, so muss man zur Oxydation etwas grössere Mengen von Chromsäuregemisch anwenden und die Reaction ohne Kühlen heftig weiter verlaufen lassen.

---

[1]) Diese Berichte 26, 922. [2]) Ann. d. Chem. 191, 143.

[3]) Wiener Monatshefte 4, 648.

In diesem Falle kann man aber nicht verhindern, dass sich neben der Isocamphoronsäure bezw. Isoketocamphersäure erheblichere Mengen von Terpenylsäure und Terebinsäure bilden. Dieses Säuregemisch lässt sich auf folgendem Wege trennen: Man nimmt dasselbe in Wasser auf, fügt Kupferacetat im Ueberschuss zu und kocht 30—40 Minuten. Dabei scheidet sich die Isocamphoronsäure als dreibasisches Kupfersalz ab. In den Kupferniederschlag geht auch die Isoketocamphersäure über, wenn davon kleine Mengen dem weiteren Abbau entgangen sind. Aus der verdünnten Lösung eines Gemenges von Isoketocamphersäure und Isocamphoronsäure wird die Isoketocamphersäure durch Kupferacetat immer zuerst und zwar schon nach kurzem gelinden Erhitzen gefällt. Dieser Umstand ist zu beachten, wenn man bei mässig weit getriebener Oxydation der α-Dioxydihydrocampholensäure es mit einem Gemenge der genannten beiden Säuren zu thun hat. Im festen Zustande lassen die beiden Säuren sich übrigens auch durch Chloroform annähernd von einander trennen, da dieses Lösungsmittel die Isoketocamphersäure leicht, die Isocamphoronsäure dagegen äusserst schwierig aufnimmt.

Die von isocamphoronsaurem Kupfer abfiltrirte grüne Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und von Neuem ausgeäthert. Dieser Aetherauszug hinterlässt ein Gemenge von Terpenylsäure und Terebinsäure, welche in der von Fr. Mahla und mir[1]) wiederholt beschriebenen Weise unschwer von einander zu trennen sind.

Die Isocamphoronsäure kann man am leichtesten im reinen Zustande gewinnen, indem man reine Isoketocamphersäure mit einem gelinden Ueberschuss von alkalischer Bromlösung zersetzt. Sie geht dabei unter Bromoform- resp. Tetrabromkohlenstoff-Abspaltung quantitativ in Isocamphoronsäure über.

Die letztere lässt sich am besten aus Essigäther unter Zusatz von etwas Chloroform umkrystallisiren. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und ist in reinem Zustande nahezu unlöslich in Chloroform. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 166—167°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}O_6$.

Procente: C 49.54, H 6.42.
Gef. » » 49.64, » 6.42.

Durch die alkalimetrische Probe wurde die Säure als dreibasisch festgestellt.

Von den Salzen der Isocamphoronsäure sind das Kupfer-, Blei- und Silber-Salz schwer löslich und aus wässrigen Lösungen der Säure direct zu fällen.

---

[1]) Diese Berichte 29, 2621.

Analyse des mit Kupferacetat dargestellten krystallinischen Kupfersalzes:

Analyse: Ber. für $Cu_3C_{18}H_{22}O_{12}$.

Procente: Cu 30.58.

Gef. » » 30.23.

Aethylester der Isocamphoronsäure, $C_9H_{11}O_3(OC_2H_5)_3$.

Derselbe bildet sich, wenn man die Säure mit dreiprocentiger alkoholischer Salzsäure einige Stunden am Rückflusskühler kocht. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen, mit Soda neutralisirt, ausgeäthert und der Aetherrückstand in vacuo destillirt.

Der Triäthylester bildet eine farblose, syrupartige Flüssigkeit von schwachem, lauchartigen Geruch, welche unter 36 mm Druck zwischen 195—200° übergeht.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{26}O_6$.

Procente: C 59.60, H 8.61.

Gef. » » 59.38, » 8.94.

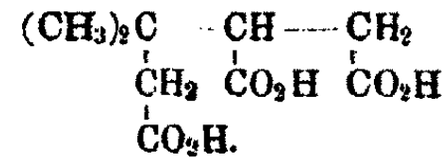
Durch Verseifen des Esters kann die Isocamphoronsäure unschwer zurückgewonnen werden.

Anhydrosäure der Isocamphoronsäure.

Die Isocamphoronsäure enthält, wie aus der obigen Formel ersichtlich ist, zweimal die Atomgruppirung der Glutarsäure; sie ist dementsprechend nicht leicht in eine Anhydrosäure umzuwandeln. Beim Erhitzen sublimirt sie nahezu unzersetzt und ist in eine Anhydrosäure nur durch längeres Erhitzen mit Acetylchlorid überzuführen. Die so gebildete Anhydrosäure unterscheidet sich von der Isocamphoronsäure durch Löslichkeit in Chloroform, zieht aber unter Rückbildung von Isocamphoronsäure so leicht Wasser an, dass wir bei ihrer Analyse bislang gut stimmende Zahlen nicht erhalten haben.

Constitution der Isocamphoronsäure.

A. v. Baeyer[1]) nimmt die Isocamphoronsäure nach der folgenden Formel constituirt an:



Eine so zusammengesetzte Säure enthält im Molekül einmal die Atomgruppirung der Bernsteinsäure, kann also als eine substituirte Bernsteinsäure aufgefasst werden, welche Körperklasse bekanntlich durch leichte Anhydridbildung ausgezeichnet ist. Wenn der Isocamphoronsäure die von A. v. Baeyer in Betracht gezogene Formel zukäme, so würde

[1]) Diese Berichte 29, 2780.

das geschilderte Verhalten derselben beim Uebergang in eine Anhydrosäure völlig unverständlich sein. Die Constitution der Isocamphoronsäure ist indessen durch die kürzlich von mir [1]) beschriebene Umwandlung in Terpenylsäure, welche durch gelindes Erhitzen ihrer Lösung in conc. Schwefelsäure leicht zu bewirken ist, in sicherer Weise festgestellt worden. Die dabei stattfindende Reaction ist keineswegs, wie A. v. Baeyer annimmt, complicirt und undurchsichtig. Die α-Dimethylglutarsäure $HO_2C-\underset{(CH_3)_2}{C}-CH_2-CH_2-CO_2H$ zeigt, wie ich inzwischen durch besondere Versuche nachgewiesen habe, genau dasselbe Verhalten.

Wenn man reine, bei 85° schmelzende α-Dimethylglutarsäure (Siehe F. Tiemann, diese Berichte 28, 2176) in der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure löst und die Flüssigkeit gelinde erwärmt, so beginnt um 70° eine deutlich nachweisbare Kohlenoxydentwickelung, welche immer stärker wird und zu Ende kommt, ohne dass man die Temperatur über 110° zu steigern braucht. Das Reactionsgemisch wird auf Eis gegossen, ausgeäthert, und der Aetherrückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Dabei geht eine Fraction bei 205—210° und eine zweite Fraction um 260° über. Die letztere besteht aus dem Anhydrid der α-Dimethylglutarsäure. Die niedriger siedende Fraction wurde mit Sodalösung behandelt und sodann von Neuem in Aether aufgenommen. Der bei dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand ging genau ebenso wie das zum Vergleich nach der Vorschrift von R. Fittig und J. Bredt (Ann. d. Chem. 208, 55) durch langsame Destillation von Terebinsäure dargestellte γ-Isocaprolacton $\underset{H_3C}{CH_3C}-CH_2-CH_2-CO$ bei 207° über und zeigte alle Eigenschaften dieser Verbindung.

Zur Controle wurde das aus α-Dimethylglutarsäure gewonnene γ-Isocaprolacton schliesslich noch in das charakteristische Baryumsalz der γ-Oxyisocapronsäure übergeführt und als solches analysirt.

Die analoge Zersetzung der Isocamphoronsäure

$$(CH_3)_2\underset{CO_2H}{C}-\underset{\substack{CH_2\\ CO_2H}}{CH}-CH_2-CO_2H$$

in Terpenylsäure

$$(CH_3)_2C-\overset{O}{\underset{\substack{CH_2-CO_2H}}{CH}}-CH_2-CO$$

[1]) Diese Berichte 29, 2612.

und der α-Dimethylglutarsäure

$$HO_2C.\underset{(CH_3)_2}{\overset{\cdot\cdot}{C}}.CH_2.CH_2.CO_2H$$

in Isocaprolacton

$$\begin{array}{c} O \\ (CH_3).\underset{(CH_3)}{C}.CH_2.CH_2.CO \end{array}$$

macht den Verlauf der dabei stattfindenden Reactionen vollständig durchsichtig. Glutarsäure selbst wird durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure nicht in ein Lacton umgewandelt. Ob andere α-substituirte Glutarsäuren unter gleichen Bedingungen Lactone liefern, müssen weitere Versuche lehren. Die Umwandlung von Camphersäure in Sulfocamphylsäure dürfte indessen in ihrer ersten Phase auf einer analogen Reaction beruhen.

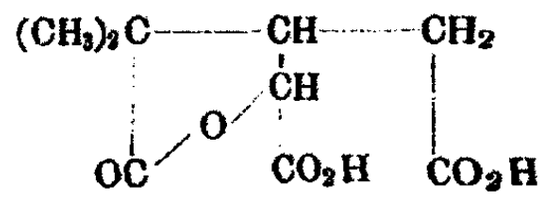
Die Constitution der Isocamphoronsäure lässt sich übrigens auch noch auf anderem Wege mit Sicherheit ableiten.

Der leichte Uebergang des Camphers beim Erhitzen mit Jod in Carvacrol, sowie in *p*- und *m*-Cymol, wenn man darauf bei höherer Temperatur Phosphorsäureanhydrid oder Phosphorpentasulfid einwirken lässt, ferner die Bildung von Trimethylbernsteinsäure bezw. Trimethylbernsteinsäureanhydrid 1) bei der trockenen Destillation der Camphoronsäure, 2) bei der Oxydation der Camphersäure mit Chromsäuregemisch, 3) bei dem Erhitzen von Trimethylpentanondisäure, $CO_2H.CH(CH_3)C(CH_3)_2CO.CO_2H$, welche unter Ausstossung von Kohlenoxyd in bekannter Weise beim Erhitzen erfolgt, sowie 4) der neuerdings von Fr. Mahla und mir geführte noch nicht veröffentlichte Nachweis, dass Camphersäure auch durch Kaliumpermanganat mit beträchtlichen Ausbeuten bis zur Trimethylbernsteinsäure abgebaut werden kann, lassen klar ersehen, dass im Camphermolekül ein Kohlenstoffatom vorhanden ist, welches eine Methylgruppe und ein zweites, welches zwei Methylgruppen trägt. Der directe Abbau des Camphers bis zur Trimethylbernsteinsäure, welcher sich schrittweise unter Abbrechung eines Kohlenstoffatoms nach dem anderen ausführen lässt, beweist, dass im Campher selbst, sowie in allen Derivaten desselben, bei deren Bildung eine Atomumlagerung nicht hat stattfinden können, das die eine Methylgruppe tragende Kohlenstoffatom mit dem die zwei Methylgruppen tragenden Kohlenstoffatom direct verbunden ist. Der Uebergang von Campher in Carvacrol und Cymol andererseits zeigt an, dass bei gewissen Umwandlungen des Camphers die beiden soeben gekennzeichneten Kohlenstoffatome, beziehungsweise die Gruppen $C(CH_3)$ und $C(CH_3)_2$ sich von einander trennen.

Campheroxim zeigt, wie ich neuerdings wiederholt betont habe, die Erscheinung der Tautomerie, d. h. es reagirt unter gewissen Bedingungen im Sinne des isomeren Campholenaldoxims. Der Uebergang von einem desmotropen Zustande in den andern muss sich dabei durch Verschiebung von zwei Wasserstoffatomen im Molekül des Campheroxims vollziehen. Eine Trennung der darin vorhandenen Gruppen $C(CH_3)$ und $C(CH_3)_2$ von einander ist bei dem Uebergang von Campheroxim in α-Campholennitril, welcher die Anwendung von keinem energischen chemischen Agens erheischt, ebensowenig zu befürchten, wie bei dem Verseifen von α-Campholennitril zu α-Campholensäure. Diese ist ungesättigt und enthält einen Aethylenrest, $H_3C.C:CH$, welcher bei der Einwirkung verdünnter Chamäleonlösung in durchaus normaler Weise unter Aufhebung der Doppelbindung zwei Hydroxyle aufnimmt. — Wenn nun bei der durch Chromsäuregemisch bewirkten Sprengung der Gruppe $CH_3.C(OH)C(OH)$ eine Methylketonsäure entsteht — und als solche ist die Isoketocamphersäure nicht nur durch die in manchen Fällen trügerische Abspaltung von Bromoform durch alkalische Bromlösung, sondern auch durch die mit Hülfe von Oxydationsmitteln glatt zu bewirkende Umwandlung in Isocamphoronsäure charakterisirt —, so muss darin die Gruppe $COCH_3$ an einem zwei Methylgruppen tragenden Kohlenstoffatom haften, weil sie nur aus der im Ausgangsmaterial, Campheroxim, Campholennitril und Campholensäure, vorhandenen Gruppe $(CH_3)_2C.C.CH_3$ entstanden sein kann.

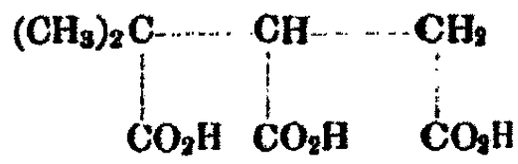
Wenn man α-Campholensäure mit Permanganat stärker oxydirt, so entstehen allem Anscheine nach die nämlichen Producte, welche Semmler und ich[1]) bei der Aboxydation der Pinonsäure mit Permanganat beobachtet haben, nämlich:

Isocamphoransäure,



und

Dimethyltricarballylsäure,



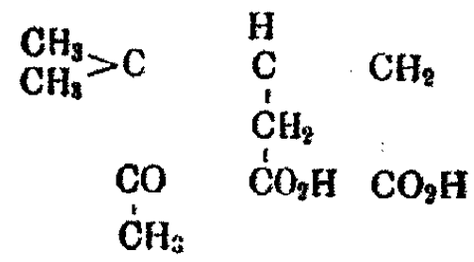
Ich habe die genannten Verbindungen in dieser Reihe nicht weiter verfolgt.

---

[1]) Diese Berichte 28, 1344.

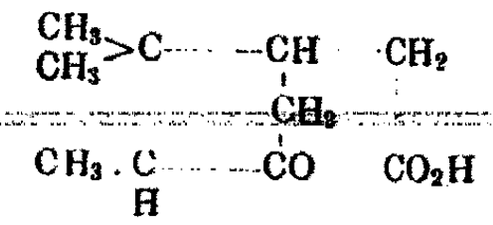
Abbau der l-Pinonsäure.

Isoketocamphersäure aus *l*-Pinonsäure.



Isoketocamphersäure.

Der Abbau der *l*-Pinonsäure:

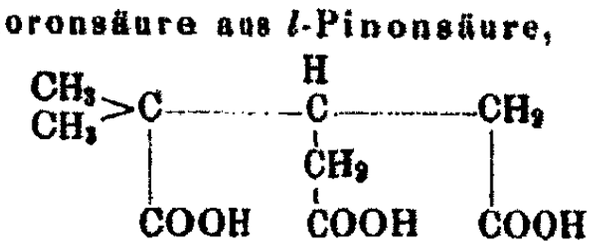


vollzieht sich in durchaus analoger Weise, nur etwas langsamer und schwieriger, wie der der α-Dioxydihydrocampholensäure. Die Oxydation wird, wie folgt, ausgeführt.

Man löst 30 Theile *l*-Pinonsäure in 800 Theilen Wasser, setzt 66 Theile Chromsäure auf einmal hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Chromsäure in Lösung gegangen ist und anfängt reducirt zu werden. In dem Maasse, als die Reduction vorschreitet, setzt man in kleinen Portionen eine Auflösung von 110 Theilen concentrirter Schwefelsäure in 200 Theilen Wasser hinzu. Das Erhitzen auf dem Wasserbade wird bis zur vollständigen Reduction der Chromsäure fortgesetzt, wozu 10—16 Stunden erforderlich sind. Falls nach dieser Zeit vollständige Reduction der Chromsäure noch nicht eingetreten ist, wird dieselbe durch Zusatz einiger Tropfen Natriumbisulfitlösung bewirkt. Die hierunter erläuterten, bei gewöhnlicher Temperatur festen Oxydationsproducte der Pinonsäure erleiden bei der Siedetemperatur des Wassers und bei Anwesenheit von Chromisulfat keine Veränderung. Man kann daher geringe Mengen bei der Oxydation entstandener Essigsäure im Dampfstrome aus der blaugrün gefärbten Lösung abblasen. Die so behandelte Flüssigkeit wird ausgeäthert. Der Aetherrückstand erstarrt sofort und wird mit kaltem Chloroform behandelt. Dieses nimmt aus dem Aetherrückstande Isoketocamphersäure auf, welche durch Umkrystallisiren aus Chloroform und Ligroïn in den für diese Verbindung charakteristischen Krystallen vom Schmelzpunkte 128—129° erhalten wurde.

Die Isoketocamphersäure ist als solche durch Umwandlung in Isocamphoronsäure mittels alkalischer Bromlösung charakterisirt worden. Die Ausbeute an Isoketocamphersäure betrug unter den angegebenen Verhältnissen 7—10 pCt. Sie lässt sich indessen steigern, wenn man vorsichtig oxydirt.

Isocamphoronsäure aus *l*-Pinonsäure,



Isocamphoronsäure.

Der mit Chloroform behandelte Aetherrückstand besteht bei gut geleiteter Operation fast ausschliesslich aus Isocamphoronsäure. Dieselbe wurde durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Essigäther und Chloroform gereinigt und in weissen bei 166—167° schmelzenden Krystallen erhalten. Die Ausbeute an Isocamphoronsäure betrug in der Regel etwa 43 pCt. vom Gewichte der angewandten Pinonsäure.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}O_6$.

Procente: C 49.54, H 6.42.

Gef. » » 49.23, » 6.72.

Wenn man bei der Oxydation der *l*-Pinonsäure unvorsichtig erhitzt, oder die zur Bildung von Chromisulfat erforderliche Schwefelsäure zu schnell hinzusetzt, so werden neben Isoketocamphersäure und Isocamphoronsäure bei der Oxydation immer Terpenylsäure und Terebinsäure erhalten. Ich habe bereits erwähnt, dass auch *l*-Pinonsäure sich durch concentrirte Schwefelsäure in Methoäthylheptanonolid (wahrscheinlich actives) umwandeln lässt. Dieser Uebergang findet bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure nur sehr langsam statt. Es scheint daher, dass bei der beschriebenen Aboxydation sich aus der *l*-Pinonsäure Essigsäure, Terpenylsäure und Terebinsäure auch direct zu bilden vermögen. Die Möglichkeit ist indessen nicht ausgeschlossen, dass dem Entstehen dieser Oxydationsproducte die Bildung von Methoäthylheptanonolid vorausgeht, welches bekanntlich bei der Oxydation ebenfalls Terpenylsäure und Terebinsäure liefert.

Bei nicht völlig glatt verlaufenden Operationen ist es daher nothwendig, Terpenylsäure und Terebinsäure von den gleichzeitig als Hauptproduct gebildeten beiden Säuren, Isoketocamphersäure und Isocamphoronsäure zu scheiden, ehe man das Gemisch der zuletzt genannten beiden Säuren auf die oben angegebene Weise verarbeitet. Zu dem Ende wird der krystallinisch erstarrte, von der ausgeschüttelten Oxydationsflüssigkeit herrührende Aetherrückstand in Wasser aufgenommen, mit Kupferacetat im Ueberschuss versetzt, und das Gemisch ca. 30 Minuten zum Sieden erhitzt.

In den sich bildenden Kupferniederschlag gehen Isoketocamphersäure und Isocamphoronsäure über, während Terpenylsäure, Terebinsäure und eventuell unangegriffene *l*-Pinonsäure in Lösung bleiben. Die letztere zu entfernen, schüttelt man die blaugrüne Kupferlösung direct mit Aether aus, welcher beim Verdunsten *l*-Pinonsäure häufig in

wohlausgebildeten Krystallen hinterlässt. Das mehrfach beobachtete Vorhandensein von noch unveränderter *l*-Pinonsäure scheint mir ebenfalls dafür zu sprechen, dass die Bildung von Essigsäure, Terpenylsäure und Terebinsäure direct bei der Aboxydation der *l*-Pinonsäure ohne vorherige Umlagerung der letzteren zu Methoäthylheptanonolid vor sich geht.

Um die Terpenylsäure und Terebinsäure zu gewinnen, säuert man die blaugrüne Kupferlösung mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Das hinterbleibende Oel wird in Wasser aufgenommen, wiederholt auf dem Wasserbade abgedampft und so von der darin enthaltenen Essigsäure befreit. Der Rückstand wurde aus Wasser fractionirt umkrystallisirt. Dabei schied sich zuerst Terpenylsäure in krystallwasserhaltigen Nadeln ab, vom Schmp. 56°. Nach dem Trocknen im Exsiccator lag der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure bei 89—90°.

Analyse der getrockneten Terpenylsäure: Ber. für $C_8H_{12}O_4$.

Procente: C 55.81, H 6.98.

Gef. » » 55.64, » 6.84.

Aus den Mutterlaugen der Terpenylsäure konnte Terebinsäure in kleinen Mengen isolirt werden. Sie zeigte den charakteristischen Schmelzpunkt von 174°. Die Ausbeute an Terpenylsäure beträgt bei dieser Art der Verarbeitung, gut geleitete Operationen vorausgesetzt, nur etwa 2 pCt. vom Gewicht der zur Oxydation verwandten Pinonsäure. Die Terebinsäure entsteht dabei in noch geringerer Menge, weshalb man die genannten beiden Verbindungen, wie zuerst beschrieben, in der Regel nicht zu beachten braucht, wenn es sich nur um die Darstellung von Isoketocamphersäure und Isocamphoronsäure aus *l*-Pinonsäure handelt.

Aus den vorstehenden Darlegungen ergeben sich von Neuem die von mir für die einzelnen Glieder der *α*-Campholenreihe aufgestellten Formeln.

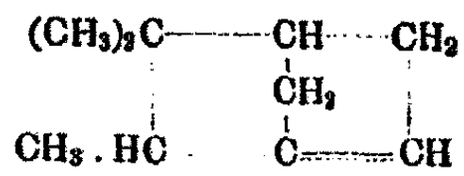
Meine Auffassung derselben wird durch den Abbau der *β*-Campholensäure noch weiter gestützt, welcher in einer besonderen Mittheilung erörtert werden soll.

Zum Schluss sage ich meinem langjährigen Mitarbeiter auf dem Gebiete der Campherchemie, Hrn. Dr. Georg Lemme, herzlichsten Dank und erkenne gern auch die werthvolle Hülfe an, welche mir die HHrn. DDrn. Max Kerschbaum und F. Joseph bei der Ausführung und Controlle der beschriebenen Versuche geleistet haben.

563. Ferd. Tiemann und F. W. Semmler: Ueber Pinen.

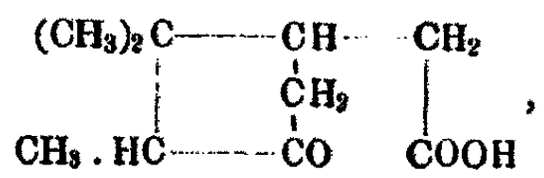
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Eine mehrjährige Untersuchung des Pinens, deren hauptsächliche Ergebnisse wir vor länger als einem Jahre [1]) mitgetheilt haben, hat uns zu der Ansicht geführt, dass dieser Kohlenwasserstoff nach der Formel:



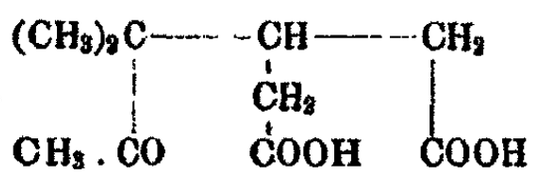
zusammengesetzt ist. Diese Formel ergiebt sich aus den nachstehenden Abbauproducten des Pinens.

Der Kohlenwasserstoff geht bei vorsichtiger Aboxydation mit Kaliumpermanganat zunächst in Pinonsäure:

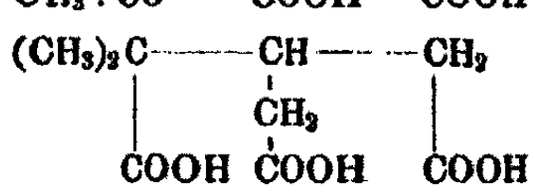


über, welche nach einander zu den folgenden Verbindungen abzubauen ist:

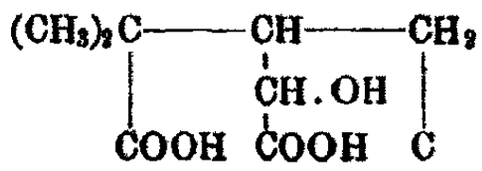
Isoketocampbersäure,



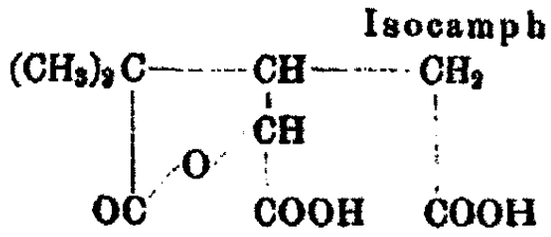
Isocamphoronsäure,



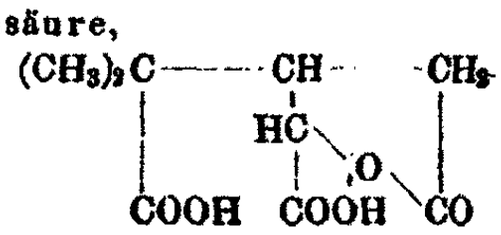
Oxyisocamphoronsäure, (nur in Salzen beständig)



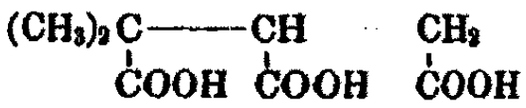
Isocamphoransäure,



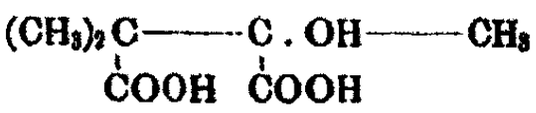
oder



Dimethyltricarballylsäure,



Oxytrimethylbernsteinsäure,



[1]) Diese Berichte 28, 1344.

Zur Zeit unserer ersten Veröffentlichung stand die Controlle der für die angeführten Abbauproducte des Pinens in Betracht gezogenen Formeln noch aus. Diese Lücke ist inzwischen ausgefüllt worden, und es hat sich herausgestellt, dass den oben angeführten Abbauproducten in der That die chemische Constitution zukommt, welche die dafür aufgestellten Formeln zum Ausdruck bringen. Nur die Oxytrimethylbernsteinsäure, welche bei der Aboxydation des Pinens in äusserst geringen Mengen entsteht, haben wir als solche noch nicht mit aller Schärfe charakterisiren können. Für die Ableitung der Constitution des Pinens ist dieser Umstand ohne Belang, da an der chemischen Constitution der ersten Abbauproducte des Pinens, der Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure u. s. f. nicht mehr zu zweifeln ist. Wir dürfen daher die von uns aufgestellte Formel des Pinens nunmehr als sicher nachgewiesen betrachten, insoweit eine Formulirung der Constitution dieses Kohlenwasserstoffes zur Zeit überhaupt möglich ist. Wir glauben allerdings, dass die Vervollkommnung unserer theoretischen Anschauungen in nicht allzuweiter Ferne zu einer noch schärferen Formulirung des chemischen Sachverhalts führen wird. Auf dem Gebiete auch der Terpenchemie mehren sich die Thatsachen, welche anzeigen, dass unsere derzeitigen Formeln vieler organischer Verbindungen das chemische Verhalten derselben nur unvollkommen zum Ausdruck bringen.

Die Resultate unserer Pinenuntersuchung gedenken wir in einem der nächsten Hefte der Berichte ausführlich darzulegen. Vorher aber wird der Eine von uns die Ergebnisse seiner Arbeiten über die Campholensäuren, die Verbindungen der Dihydrocampholenreihe und das Campholen mittheilen, da dadurch nach unserem Dafürhalten weiteres Licht auch auf die Abbauproducte des Pinens geworfen wird.

Wir wollen aber nicht unterlassen, schon heute die Constitution des Pinens vom Standpunkte der jüngsten Veröffentlichungen A. v. Baeyer's und unserer bereits bekannt gegebenen Versuchsergebnisse von Neuem zu erörtern, weil der genannte Forscher eine von der unserigen völlig verschiedene Auffassung des Pinens vertheidigt, zu welcher zuerst G. Wagner auf speculativem Wege ohne wesentliche experimentelle Unterlagen gelangt ist.

A. v. Baeyer hat die Resultate unserer Pinenuntersuchung für so unwahrscheinlich gehalten, dass er alsbald [2]), ohne die Veröffentlichung unserer ausführlichen Abhandlung abzuwarten, die Controlle unserer Versuche in Angriff genommen hat.

Wir haben das ungewöhnliche Eingreifen in das durch unsere erste Veröffentlichung über Pinen scharf umgrenzte Arbeitsgebiet gleichwohl mit Freuden begrüsst, weil die Bearbeitung ein und des-

[1]) Diese Berichte 29, 1907 u. 2775. [2]) Diese Berichte 29, 13, 326.

selben Themas durch mehrere, von verschiedenen Auffassungen ausgehende Forscher eine besonders schnelle Klärung der Sachlage erhoffen liess.

Diese Hoffnung ist, wie wir glauben, in Erfüllung gegangen.

Wir haben bei dem Abbau des äusserst leicht veränderlichen Pinens und seines ebenso leicht veränderlichen ersten Abbauproductes, der Pinonsäure, ängstlich alle Agentien und Bedingungen vermieden, von denen nach dem derzeitigen Standpunkte unserer Kenntnisse eine atomumlagernde Wirkung befürchtet werden durfte.

A. v. Baeyer hat sich in dem Bestreben, uns zu widerlegen, energischerer Mittel bedient. Dadurch sind mehrere sehr interessante Umlagerungen der Pinonsäure und eines ihrer Oxydationsproducte, der von A. v. Baeyer zuerst beschriebenen Pinoylameisensäure[1]), welcher auch wir bei den Arbeiten über Pinen begegnet sind, aufgedeckt worden.

A. v. Baeyer hat gezeigt, dass durch Schwefelsäure Pinonsäure in Methoäthylheptanonolid (Homoterpenylsäuremethylketon) und noch weit leichter Pinoylameisensäure in Homoterpenoylameisensäure umzulagern ist. Es entstehen dabei Verbindungen, welche sich von den Ausgangssubstanzen durch völlig verschiedenen chemischen Charakter unterscheiden.

A. v. Baeyer hat ferner dargethan, dass aus der Pinonsäure ebenso wie aus der Pinoylameisensäure, welche beide, wie wir wiederholt zu betonen haben, ausserordentlich leicht veränderliche Ketonsäuren sind, unter gewissen Bedingungen bei der Oxydation ein und dieselbe zweibasische Pinsäure entsteht, welche sich im gleichen Grade beständig erweist, wie die Ketonsäuren, aus denen sie erhalten wird, unbeständig sind. Die Pinsäure $C_9H_{14}O_4$ enthält die Atomgruppe. $CH_2 . CO_2H$ und geht bei dem Abbau dieser Gruppe zu der Carboxylgruppe in die ebenso beständige zweibasische Norpinsäure $C_8H_{12}O_4$ über.

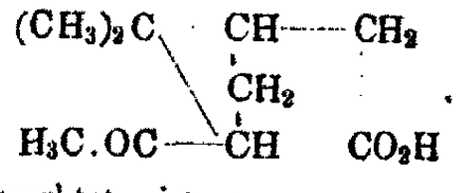
Pinonsäure $C_{10}H_{16}O_3$, Pinoylameisensäure $C_{10}H_{14}O_5$, Pinsäure $C_9H_{14}O_4$ und Norpinsäure $C_8H_{12}O_4$ sind gesättigte Verbindungen und müssen demnach sämmtlich einen geschlossenen Kohlenstoffatomring enthalten. Wenn man von der Formel der Norpinsäure $C_8H_{12}O_4$ die beiden darin vorhandenen Carboxyle abzieht, so bleibt der zweiwerthige Atomcomplex C_6H_{10} über. Diesen denkt sich A. v. Baeyer als einen nach der Formel $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH-\\CH-\end{matrix}>CH_2$ zusammengesetzten dimethylirten Tetramethylenring und nimmt diesen Atomring in gleicher Weise präexistirend in den Molekülen der Pinonsäure, der Pinoylameisensäure, Pinsäure und Norpinsäure an. Es ist

[1]) Diese Berichte 29, 1912.

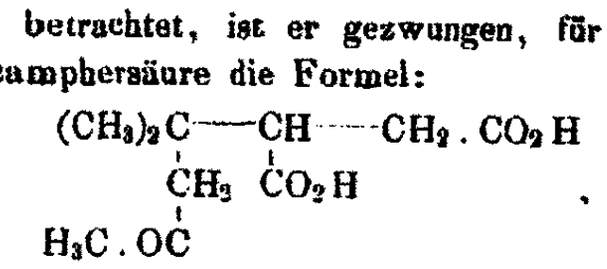
möglich, aber noch keineswegs bewiesen, dass der von A. v. Baeyer angenommene dimethylirte Tetramethylenring sich in den Molekülen der Pinsäure und Norpinsäure vorfindet. Das chemische Verhalten der Pinsäure und Norpinsäure auf der einen Seite und der Pinonsäure und Pinoylameisensäure auf der andern Seite, zumal gegen oxydirende Agentien, ist aber so ausserordentlich verschieden, dass wir der soeben erläuterten Annahme Baeyer's nicht beizustimmen vermögen und vielmehr der Ansicht sind, dass bei dem Uebergang von Pinonsäure und Pinoylameisensäure in Pinsäure bezw. Norpinsäure eine andere Gruppirung der Atome stattfinden muss. Von diesem Punkte gehen die verschiedenen Auffassungen über die Constitution des Pinens und der Pinonsäure aus, zu welchen A. v. Baeyer und wir gelangt sind.

Es lässt sich unschwer beweisen, dass ein dimethylirter Tetramethylenring, wie ihn A. v. Baeyer in der Pinonsäure und Pinoylameisensäure annimmt, in den Molekülen dieser Verbindungen nicht vorhanden sein kann. Sowohl Pinonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, als auch Pinoylameisensäure, $C_{10}H_{14}O_5$, sind unter geeigneten Bedingungen zu Isocamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ abzubauen. Aus der Pinonsäure entsteht zunächst Isoketocamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$, welche zu Isocamphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, abzuoxydiren ist.

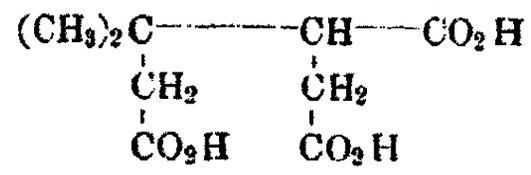
Da A. v. Baeyer in der Pinonsäure einen dimethylirten Tetramethylenring annimmt und dieselbe als nach der Formel:



zusammengesetzt betrachtet, ist er gezwungen, für die sich daraus bildende Isoketocamphersäure die Formel:



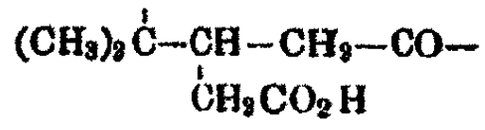
und für das weitere Abbauproduct, die Isocamphoronsäure, die Formel



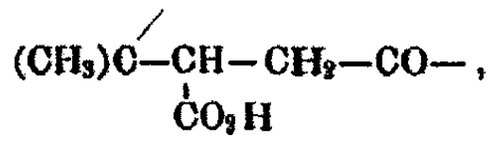
abzuleiten.

Diese Formel kann indessen der Isocamphoronsäure nicht zukommen, da die Säure bei dem Erhitzen mit Schwefelsäure unter Kohlenoxydentwickelung und Abspaltung von Wasser in Terpenylsäure[1]) übergeht und demnach den Terpenylsäurerest:

[1]) Siehe F. Tiemann, diese Berichte 29, 2612.

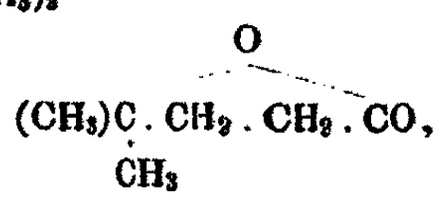


enthalten muss, dagegen nicht, wie A. v. Baeyer annimmt, den Terebinsäurerest:

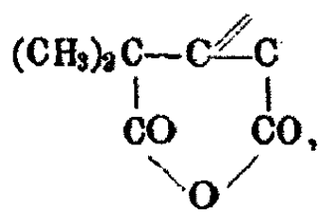


enthalten kann.

Die Reaction, auf welcher die Umwandlung von Isocamphoronsäure in Terpenylsäure beruht, ist durch die unter gleichen Bedingungen in analoger Weise erfolgende Umwandlung von α-Dimethylglutarsäure, $\begin{matrix} HO_2C.C.CH_2.CH_2.CO_2H \\ (CH_3)_2 \end{matrix}$, in Isocaprolacton:

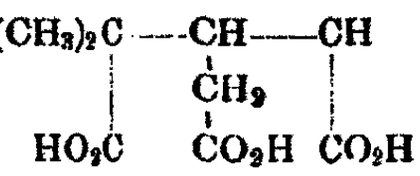


völlig aufgeklärt worden. Sie erfolgt in der Weise, dass aus dem Anhydridring einer dimethylirten Glutarsäure,

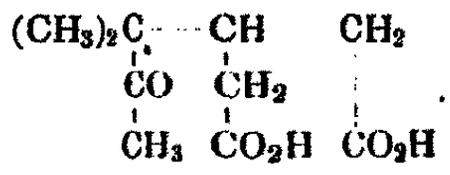


unter dem Einfluss warmer concentrirter Schwefelsäure CO in Form von Kohlenoxyd ausgestossen wird.

Die Isocamphoronsäure ist also thatsächlich nach der Formel:



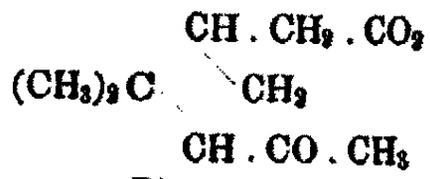
zusammengesetzt und für die Isoketocamphersäure ergiebt sich daraus die Formel:



Beide Formeln lassen sich auch aus der Bildung der Isoketocamphersäure und der Isocamphoronsäure aus Campher bezw. α-Campholensäure mit Sicherheit ableiten [1]).

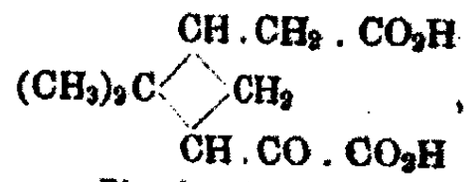
Dadurch ist der Nachweis geführt, dass die für Pinonsäure und Pinoylameisensäure von A. v. Baeyer aufgestellten Formeln:

[1]) Siehe F. Tiemann; die vorstehende Mittheilung über Campher.



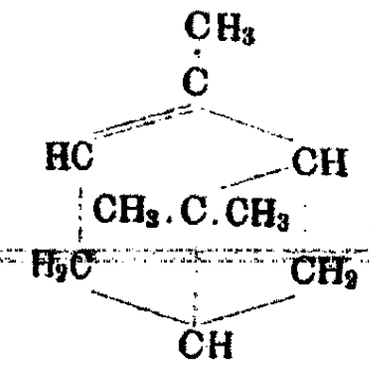
Pinonsäure

und

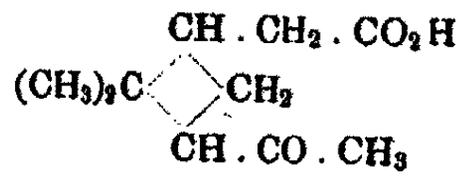


Pinoylameisensäure

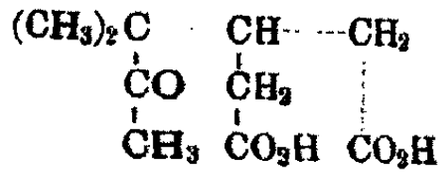
wie auch die von A. v. Baeyer befürwortete G. Wagner'sche Pinenformel:

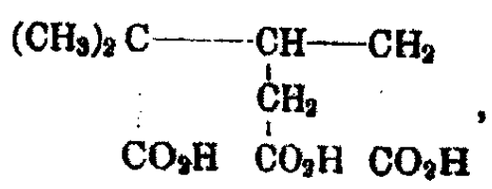


nicht länger in Frage kommen können, welche Constitution die aus Pinonsäure und Pinoylameisensäure unter gleichzeitig eintretenden Atomumlagerungen darstellbaren Verbindungen, Pinsäure und Norpinsäure, auch immer haben mögen. Es zeigt z. B. ein Blick auf die nachstehenden Formelbilder:



Pinonsäure nach A. v. Baeyer





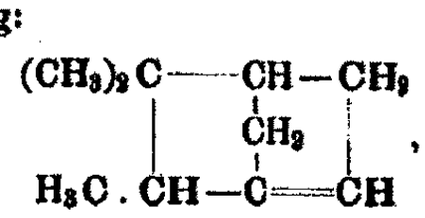
Auf verschiedenen Wegen nachgewiesene Formeln
der Isoketocamphersäure der Isocamphoronsäure

dass Isoketocamphersäure und Isocamphoronsäure sich bei einem einfachen Oxydationsprocess aus einer Verbindung von der Zusammensetzung, wie sie A. v. Baeyer für die Pinonsäure annimmt, nicht bilden können.

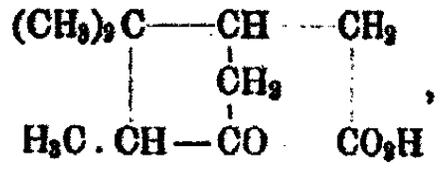
Dagegen ergiebt sich der Abbau des Pinens und in Sonderheit auch die Bildung der jüngst von A. v. Baeyer[1]) aus Pinoylameisensäure dargestellten Verbindungen in klarer, eindeutiger und allen Eigenschaften und Umsetzungen der einzelnen Abbauproducte scharf Rechnung tragender Weise, wenn man bei der Deutung der Uebergänge von den von uns aufgestellten Formeln für Pinen, Pinonsäure,

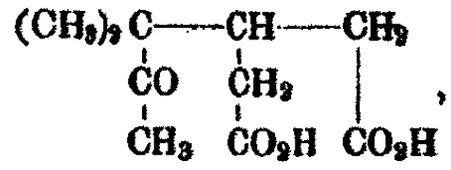
[1]) Diese Berichte 29, 2775.

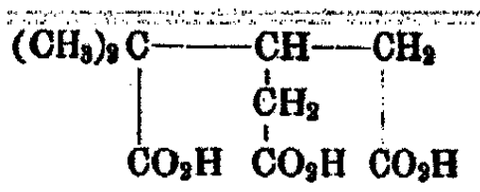
Pinoylameisensäure u. s. f. ausgeht. Es erhellt dies aus der nachstehenden Zusammenstellung:

Pinen,

,

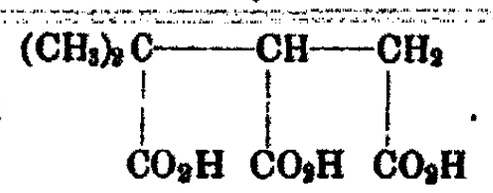
liefert bei dem Abbau nach einander:

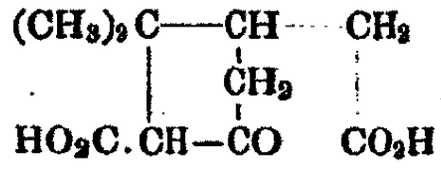

Pinonsäure


Isoketocamphersäure

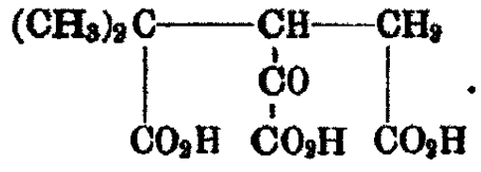

Isocamphoronsäure

und


Dimethyltricarballylsäure.

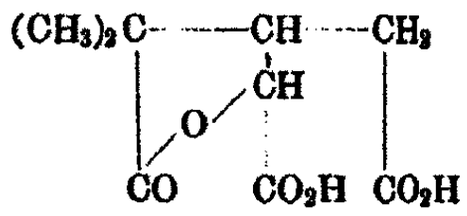
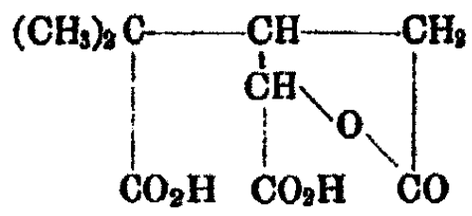
Pinoylameisensäure,

,

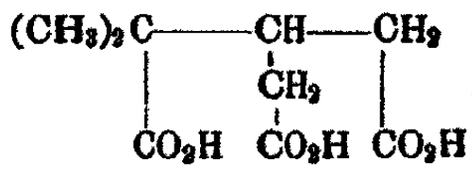
liefert nach A. v. Baeyer bei der Oxydation mit unterchlorigsaurem Natrium

Isoketocamphoronsäure,

.

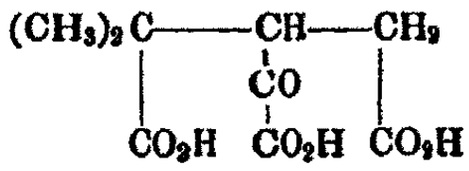
Diese lässt sich nach einander reduciren zu:

Isocamphoransäure,

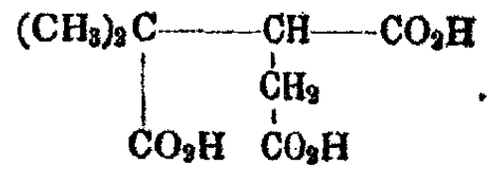

oder


und Isocamphoronsäure,

.

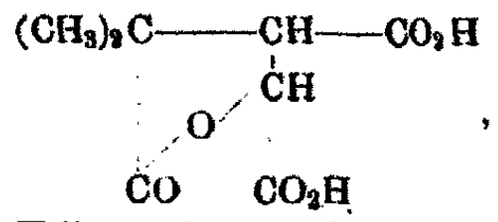
Ferner wird

Isoketocamphoronsäure,

,

durch Bleisuperoxyd und Essigsäure oxydirt zu:

Dimethyltricarballylsäure, 

Diese wird durch Erhitzen mit Brom übergeführt in die

Lactonsäure, 

welche beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Oxalsäure, $HO_2C.CO_2H$, und *as*-Dimethylbernsteinsäure, $\begin{matrix} HO_2C.C.CH_2.CO_2H \\ (CH_3)_2 \end{matrix}$, liefert.

Durch die von A. v. Baeyer vor Kurzem veröffentlichten Versuchsergebnisse, welche im vollsten Einklang mit unserer Auffassung des Pinens stehen, sind also die von uns zur Ermittelung der Constitution dieses Kohlenwasserstoffs angestellten Versuche in erwünschter Weise controlirt und ergänzt worden.

Berlin und Greifswald, im December 1896.

---

564. Ludwig Gattermann: Ueber die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. December.)

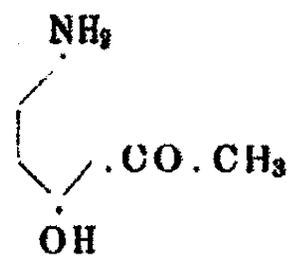
Reduction von Nitroketonen.

In meinen drei ersten Mittheilungen habe ich gezeigt, dass Nitrokohlenwasserstoffe, Nitroamine, Nitrocarbonsäuren, Nitrosulfosäuren u. A. bei der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung in Derivate des *p*-Amidophenols übergehen. Um die Allgemeingültigkeit dieser Reaction zu erweisen, habe ich weitere Nitroderivate anderer Körperklassen in den Bereich der Untersuchung gezogen, und ich möchte in den nachfolgenden Zeilen die mit Nitroketonen ausgeführten Versuche beschreiben.

m-Nitroacetophenon.

10 g *m*-Nitroacetophenon wurden in ca. 150 g reiner concentrirter Schwefelsäure gelöst und sodann in der bereits mehrfach beschriebenen Weise der elektrolytischen Reduction unterworfen. Nach ca. eintägiger Einwirkung des Stromes ist die Reaction beendet. Da sich das Reductionsproduct aus der schwefelsauren Lösung nicht in fester

Form abscheidet, so wird der Zellinhalt in Eiswasser gegossen, wobei sich eine kleine Menge eines Harzes ausscheidet, die man durch Filtriren entfernt. Die klare schwefelsaure Lösung neutralisirt man dann unter Kühlung mit fester Soda und filtrirt nach beendigter Neutralisation wiederum von etwas abgeschiedenem Harz ab. Um das in Lösung befindliche Reactionsproduct zu gewinnen, schüttelt man mehrmals mit nicht zu geringen Mengen Aether aus und verdampft dann den letzteren bei gelinder Temperatur, worauf der Rückstand zu einer goldgelben Krystallmasse erstarrt. Letztere wird sodann auf einem Thonteller abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. Beim Abkühlen scheidet sich das Reductionsproduct in Form goldgelber Blätter aus, welche bei 110° schmelzen. Eine Analyse ergab, dass in dem Körper das Amidooxyacetophenon,



vorliegt.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(NH_2)(OH)(CO.CH_3)$
Procente: N 9.27.
Gef. » » 9.47.

Das Amidooxyacetophenon ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich; in heissem Wasser löst es sich ziemlich leicht auf, während es in kaltem Wasser schwer löslich ist. In Alkalien löst es sich wie alle *o*-Oxyketone mit intensiv gelber Farbe auf; an der Luft färben sich diese alkalischen Lösungen immer dunkler und nehmen schliesslich eine tief dunkelbraune Färbung an. Die neutrale wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Säuren führen das gelbe Keton in farblose Salze über.

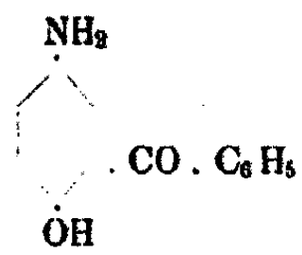
m-Nitrobenzophenon.

10 g des Ketons wurden in 150 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und dann 30 Stunden lang der elektrolytischen Reduction unterworfen. Da sich auch hier das Reactionsproduct nicht in fester Form ausschied, so wurde die schwefelsaure Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit fester Soda versetzt. Sobald der grösste Theil der Säure neutralisirt war und die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirte, wurde von etwas ausgeschiedenem Harz abfiltrirt und nun erst vollends neutralisirt. Der hierdurch abgeschiedene Niederschlag wurde sodann mit Aether aufgenommen, und letzterer bei mässiger Wärme verdunstet. Da der verbleibende Rückstand nur schwer zum Krystallisiren zu bringen war, so wurde derselbe von Neuem mit

Aether aufgenommen und alsdann trockner Chlorwasserstoff in die Lösung eingeleitet, wobei sich ein salzsaures Salz in Form eines weissen voluminösen Niederschlages abschied. Dasselbe wurde abfiltrirt, aus wenig Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure umkrystallisirt und so in Form farbloser, nadelförmiger Krystalle erhalten.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(NH_2)(OH)(CO.C_6H_5)$, HCl.
Procente: Cl 14.23, C 62.52, H 4.8, N 5.61.
Gef. » » 14.3, » 62.1, » 4.7, » 6.0.

In angesäuertem Wasser löst sich das Salz farblos auf, während es sich in reinem Wasser mit schwach gelblicher Farbe, hervorgerufen durch eine partielle Dissociation, auflöst. Versetzt man die wässrige Lösung mit Soda, so scheidet sich das freie Amidooxybenzophenon



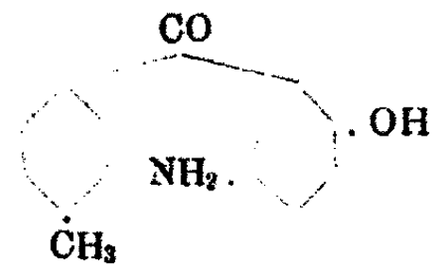
in Form eines rothgelben Niederschlages aus, welcher aus heissem Wasser umkrystallisirt, grosse orangerothe, tafelförmige Krystalle bildet, welche bei 107° schmelzen. Das Keton ist in Alkalien löslich.

m-Nitrophenyl-*p*-tolylketon.

Das s. Z. noch unbekannte, inzwischen aber von Limpricht (Lieb. Ann. d. Chem. 286, 306) beschriebene Keton wurde nach der Friedel-Crafts'schen Reaction aus *m*-Nitrobenzoylchlorid und Toluol dargestellt. Das elektrolytische Reductionsproduct wurde genau wie soeben beschrieben gewonnen. Leitet man in die ätherische Lösung des freien Ketons gasförmige Salzsäure ein, so scheidet sich ein Chlorhydrat ab, welches aus wenig Alkohol in Form farbloser Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(NH_2)(OH)(CO.C_6H_4.CH_3)$, HCl.
Procente: Cl 13.47, N 5.31.
Gef. » » 13.41, » 5.52.

Die durch Soda aus dem Salz freigemachte Base



krystallisirt aus Wasser in Form büschelförmig vereinigter goldgelber Nadeln, welche bei 93° schmelzen und in Alkalien löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(NH_2)(OH)(CO.C_6H_4.CH_3)$
Procente: C 74.01, H 5.74.
Gef. » » 74.5, » 6.08.

Die im Vorstehenden beschriebene Reduction des *m*-Nitroacetophenons wurde bereits vor längerer Zeit von meinem Schüler A. E. Lockhart, welcher später beim Untergang der »Elbe« sein Leben einbüsste, ausgeführt. Die zwei weiteren Fälle habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. C. Weinlig untersucht.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

565. Ludwig Gattermann: Ueber die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. December.)

Reduction von Nitroaldehyden.

(In Gemeinschaft mit Hrn. Alway bearbeitet.)

Während in den bislang beschriebenen Fällen niemals die Bildung eines Hydroxylaminderivates direct nachgewiesen werden konnte, gelang dieses wohl bei der Reduction von Nitroaldehyden. Dieses Ergebniss erklärt sich in folgender Weise: Wie Bamberger gezeigt hat, condensirt sich Phenylhydroxylamin mit Benzaldehyd unter Austritt von Wasser sehr leicht zu der Verbindung $C_6H_5 . N\overset{O}{\diagup}\!\!-\!\!CH . C_6H_5$; reducirt man nun einen Nitroaldehyd, so bildet sich zunächst intermediär ein Aldehydophenylhydroxylamin $C_6H_4 < \begin{matrix} CHO \\ NHOH \end{matrix}$, welches sich jedoch sofort mit einem Molekül des noch nicht reducirten Nitroaldehydes zu der Verbindung $C_6H_4 < \begin{matrix} CHO \\ N\!-\!\!\overset{O}{\diagup}\!\!\diagdown CH . C_6H_4 . NO_2 \end{matrix}$ condensirt. Da diese unter den obwaltenden Versuchsbedingungen nicht verändert wird, so gelingt es leicht, dieses Condensationsproduct in guter Ausbeute zu isoliren. In diesem Falle ist nur im Gegensatz zu den bislang beschriebenen Reductionen sorgfältig darauf Acht zu geben, dass die Reaction nicht noch weiter geht. Das oben formulirte Condensationsproduct ist ja seinerseits auch wieder ein Nitroaldehyd; es steht also nichts im Wege, dass die Nitrogruppe desselben wiederum zum Hydroxylaminrest reducirt wird und dass sich dieser von Neuem mit einem zweiten Molekül des primär erhaltenen Körpers oder vielleicht mit einem Molekül noch nicht reducirten Nitrobenzaldehydes unter Wasseraustritt condensirt; ein Vorgang, der sich nun wiederum von

Neuem wiederholen kann. In der That bilden sich bei zu langer Einwirkung des Stromes derartige höhermolekulare Körper. Bei einiger Erfahrung gelingt es jedoch ohne Schwierigkeit, das erste Reactionsproduct festzuhalten.

p-Nitrobenzaldehyd.

10 g *p*-Nitrobenzaldehyd wurden, in 150 g reiner conc. Schwefelsäure gelöst, in bekannter Weise reducirt; die Spannung des Stromes betrug ca. 5—6 Volt, die Stromstärke ca. 2—3 Ampère. Nach vierstündiger Einwirkung des Stromes fällt aus der schwefelsauren Lösung auf Zusatz von Wasser ein reingelber Niederschlag aus, welcher wesentlich aus dem primären Condensationsproduct besteht. Derselbe wurde gut mit Wasser ausgewaschen, alsdann auf Thon abgepresst, mehrmals mit kaltem Aether behandelt und schliesslich aus Pyridin umkrystallisirt. Es wurden so gelbe Nadeln erhalten, welche bei 224° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_4$.

Procente C 62.22, H 3.7, N 10.37.

Gef. » » 61.81, » 4.0, » 10.48.

Die Entstehung dieses Körpers findet in folgenden Gleichungen ihren Ausdruck:

1. $$C_6H_4{<}^{CHO}_{NO_2} + H_4 = H_2O + C_6H_4{<}^{CHO}_{NHOH}$$

2. $$C_6H_4 \begin{matrix} CHO \\ N{=}O{-}H \\ \quad\;\; H \end{matrix} + O{-}HC.C_6H_4.NO_2 = H_2O + C_6H_4 \begin{matrix} CHO \\ O \\ N \quad CH.C_6H_4.NO_2. \end{matrix}$$

Dass in diesem Körper ein Derivat des Phenylhydroxylamins vorliegt, folgt am sichersten aus seinem Verhalten bei der Oxydation, wobei in glatter Reaction *p*-Nitrosobenzaldehyd erhalten wird. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz unter Einleiten von Wasserdampf mit Wasser erhitzt und allmählich Eisenchlorid hinzufliessen gelassen. Mit den Wasserdämpfen ging ein hellgrün gefärbtes Oel über, welches in der Vorlage zu einer gelbgefärbten Krystallmasse erstarrte. Diese wurde aus Eisessig umkrystallisirt, wodurch der *p*-Nitrosobenzaldehyd in Form gelber Nadeln vom Schmp. 137—138° erhalten wurde.

Analyse: Ber. für $C_6H_4{<}(CHO)(NO)$.

Procente: C 62.22, H 3.7, N 10.37.

Gef. » » 62.36, » 4.2, » 10.23.

In geschmolzenem Zustande sowie in Lösung ist der Körper grün gefärbt. Die Ausbeute entspricht annähernd der Theorie, indem aus 1 g des Hydroxylaminderivates bis zu 0.4 g Nitrosoaldehyd erhalten wurden.

Dass der Körper vom Schmelzpunkt 224° einen *p*-Nitrobenzaldehydrest enthält, folgt daraus, dass bei der Oxydation neben Nitrosoaldehyd auch Nitroaldehyd erhalten wird, welcher ebenfalls mit den Wasserdämpfen flüchtig ist und bei der Krystallisation in der Mutterlauge gelöst bleibt. Auch bei Abwesenheit eines Oxydationsmittels, z. B. durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, wird *p*-Nitrobenzaldehyd abgespalten.

Bei der Oxydation mit Eisenchlorid bildet sich noch ein dritter Körper, welcher mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Derselbe krystallisirt aus Eisessig in langen, schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp. 190°. Wir vermutheten anfänglich, dass in demselben Azoxybenzaldehyd vorläge; allein da die Wasserstoff-Bestimmungen hierfür wesentlich zu hoch ausfielen, so erscheint es möglich, zumal der Körper sich auch beim blossen Erhitzen mit Säuren bildet, dass in ihm ein Anhydrid des Aldehydophenylhydroxylamins vorliegt. Die nähere Untersuchung des Körpers beschäftigt uns noch.

Lässt man die elektrolytische Reduction des *p*-Nitrobenzaldehydes länger als vier Stunden gehen, so nimmt das Reductionsproduct zunächst eine gelbrothe und schliesslich eine rein rothe Farbe an, indem sich höhermolekulare Condensationsproducte von der in der Einleitung angedeuteten Art bilden. Letztere sind unlöslich in Pyridin und lassen sich durch diese Eigenschaft von dem primären Reductionsproduct trennen. Dass in den rothen Körpern ebenfalls Derivate des Aldehydophenylhydroxylamins vorliegen, folgt daraus, dass sie bei der Oxydation reichliche Mengen von Nitrosobenzaldehyd liefern.

m-Nitrobenzaldehyd.

Die Reduction des *m*-Nitrobenzaldehydes wurde genau wie die der Paraverbindung ausgeführt. Um das primäre Reductionsproduct zu erhalten, wurde nach 6stündiger Reduction der Zellinhalt auf Eis gegossen, wobei sich ein gelblicher Niederschlag abschied. Derselbe wurde, nachdem er neutral gewaschen war, zur Entfernung unveränderten Nitrobenzaldehydes mehrfach mit heissem Wasser aufgekocht und dann nach dem Trocknen mit heissem Pyridin ausgezogen, worin die höheren Condensationsproducte unlöslich sind. Aus dem Pyridin krystallisiren beim Erkalten gelbgraue krystallinische Körnchen aus, welche bei 191° schmelzen.

Analyse: Ber. für $OHC.C_6H_4.N\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}CH.C_6H_4.NO_2$.

Procente:	C 62.22,	H 3.7,	N 10.37.
Gef. »	» 62.42,	» 4.07,	» 10.61.

Bei der Oxydation mit Eisenchlorid erhält man aus diesem Körper reichliche Mengen des von Bamberger bereits beschriebenen (diese Berichte, 28, 250) *m*-Nitrosobenzaldehydes vom Schmp. 107°. Daneben bildet sich wiederum wie oben *m*-Nitrobenzaldehyd sowie ein nichtflüchtiger Körper vom Schmp. 129°.

Der in Pyridin unlösliche Körper, dessen Menge mit der längeren Dauer der Reduction zunimmt, dürfte mit dem von Bamberger und Friedmann bei der Reduction des *m*-Nitrobenzaldehyds mit Zinkstaub erhaltenen Producte identisch sein.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

566. Ludwig Gattermann: Ueber die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper.

[VI. Mittheilung, nach Versuchen von Stud. Würst und Bohn.]

(Eingegangen am 29. December.)

Die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Ergebnisse egten den Gedanken nahe, dass es vielleicht möglich sei, die als Zwischenproducte für die Amidophenol-Bildung angenommenen Hydroxylamin-Derivate auch in den früher beschriebenen Fällen dadurch festzuhalten, dass man dem zu reducirenden Nitrokörper einen Aldehyd hinzufügt. Die Versuche erwiesen in der That die Richtigkeit dieser Idee, und sollen im Nachfolgenden die diesbezüglichen Ergebnisse beschrieben werden.

1. Nitrobenzol und Benzaldehyd.

Eine Mischung von 18 g Nitrobenzol mit 20 g Benzaldehyd wurde in 40 g Eisessig gelöst und mit 40 g concentrirter Schwefelsäure versetzt. Diese Mischung befand sich in einer Pukall'schen Thonzelle, in die, wie bei den früheren elektrolytischen Reductionsversuchen, die aus einem Platinbleche bestehende negative Elektrode eintauchte. Die Thonzelle befand sich in einem dickwandigen Becherglase, welches mit verdünnter Schwefelsäure (3 Vol. conc. Schwefelsäure, 1 Vol. Wasser) gefüllt war, und in welches die ebenfalls aus einem Platinbleche bestehende positive Elektrode eintauchte. Zur Vermeidung von Erwärmung wurde der ganze Apparat in ein mit Wasser gefülltes Gefäss gestellt. Die Spannung des Stromes betrug 5—6 Volt, die Stromstärke je nach den Umständen 1—2 Ampère. Nach circa eintägiger Einwirkung des Stromes wurde der Inhalt der Thonzelle auf Eis gegossen, wobei sich ein farbloser, krystallinischer Niederschlag abschied, der zur Entfernung von geringen Mengen öliger Producte auf einem Thonteller abgepresst und sodann aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Das Reactionsproduct schied sich hieraus in derben, schwach gelblich gefärbten Krystallen aus, welche von 108—109° schmolzen und sich in allen Eigenschaften mit der von Bamberger (diese Berichte 27, 1556) aus Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd nach der folgenden Gleichung erhaltenen Verbindung identisch erwiesen:

Erhitzt man den Körper mit Säuren, so spaltet er Benzaldehyd ab, und in der Lösung ist *p*-Amidophenol nachzuweisen.

Als Derivat des Phenylhydroxylamins erwies er sich dadurch, dass er bei der Oxydation Nitrosobenzol lieferte.

2. *o*-Nitrotoluol und Benzaldehyd.

Zur Reduction gelangten die folgenden Mengen in Anwendung: 10 g *o*-Nitrotoluol, 8 g Benzaldehyd, 40 g Eisessig, 25 g concentrirte Schwefelsäure.

Die Dauer der Reduction betrug für obige Mengen ca. 20 Stunden.

Das Reactionsproduct krystallisirt aus Ligroïn in derben stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmelzpunkte 119—120°.

Analyse: Ber. für $CH_3 . C_6H_4 . N \overset{O}{\diagdown\diagup} CH . C_6H_5$.
Procente: N 6.63, C 79.6, H 6.17.
Gef. » » 6.64, » 79.5, » 6.34.

Auch dieser Körper spaltet, wie die noch zu beschreibenden, beim Erwärmen mit Säuren Benzaldehyd ab und liefert bei der Oxydation *o*-Nitrosotoluol, wodurch er sich als Derivat des *o*-Tolylhydroxylamins erweist.

Die Ausbeute ist in diesem Falle nicht so befriedigend, wie beim Nitrobenzol; auch gelang es uns in verschiedenen Fällen unter scheinbar den gleichen Versuchsbedingungen nicht, ein festes Reactionsproduct zu erhalten.

3. *m*-Nitrotoluol und Benzaldehyd.

Zur Reduction wurden verwandt: 7.5 g *m*-Nitrotoluol, 6.0 g Benzaldehyd, 40.0 g Eisessig, 20.0 g Schwefelsäure.

Die Dauer der Reduction betrug circa einen Tag. Das Reactionsproduct krystallisirte aus Ligroïn, welches sich allgemein als bestes Lösungsmittel für die Benzylidenderivate erwies, in gelblichen stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmp. 95—96°.

Analyse: Ber. für $CH_3 . C_6H_4 . N \overset{O}{\diagdown\diagup} CH . C_6H_5$.
Procente: N 6.63, C 79.6, H 6.17.
Gef. » » 6.8, » 79.46, » 6.16.

Durch Oxydation wurde *m*-Nitrosotoluol erhalten.

4. *p*-Nitrotoluol und Benzaldehyd.

Die angewendeten Mengen der Reactive waren die gleichen wie in den soeben beschriebenen Fällen. Die Dauer der Reaction betrug circa 20 Stunden.

Das Reactionsproduct krystallisirte aus verdünntem Alkohol in Form schwach gelb gefärbter Nadeln vom Schmp. 123—124°.

Analyse: Ber. Procente: N 6.63, C 79.6, H 6.17.
Gef. » » 6.78, » 79.4, » 6.43.

Bei der Oxydation entstand *p*-Nitrosotoluol.

5. Nitro-*p*-Xylol und Benzaldehyd.

Angewandt: 7.5 g Nitroxylol, 5.3 g Benzaldehyd, 30.0 g Eisessig, 20.0 g concentrirte Schwefelsäure.

Dauer der Reduction: 16—20 Stunden.

Das Reactionsproduct krystallisirte aus Ligroïn in derben farblosen Nadeln vom Schmp. 129—130°.

Die Krystalle sind ausserordentlich stark lichtbrechend; vor allem bei künstlicher Beleuchtung bietet es einen prächtigen Anblick, die in allen Spectralfarben schillernden noch in dem Lösungsmittel befindlichen Nadeln zu beobachten.

Analyse: Ber. für $(CH_3)_2C_6H_3 . N\overset{O}{\text{———}}CH . C_6H_5$.
Procente: N 6.22, C 80.00, H 6.66.
Gef. » » 6.28, » 80.12, » 6.50.

Bei der Oxydation wird das in geschmolzenem Zustand grün gefärbte Nitroso-*p*-Xylol erhalten.

6. *m*-Nitrobenzoësäure und Benzaldehyd.
(Nach Versuchen von stud. Bohn).

In analoger Weise wurde aus äquivalenten Mengen von *m*-Nitrobenzoësäure und Benzaldehyd ein Condensationsproduct erhalten, welches sich beim Vermischen des Zelliuhaltes mit Eis zunächst etwas harzig abscheidet. Verreibt man das Rohproduct jedoch mit wenig kaltem Alkohol, so erhält man ein sandiges Pulver, welches selbst in heissem Alkohol schwer löslich ist und daraus beim Abkühlen in derben, schwach gelblich gefärbten Krystallen sich abscheidet. Es schmilzt bei 200° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $m . HOOC . C_6H_4 . N\overset{O}{\text{———}}CH . C_6H_5$.
Procente: N 5.8, C 69.71, H 4.56.
Gef. » » 5.94, » 69.62, » 4.32.

Auch dieser Körper spaltet beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien leicht Benzaldehyd ab. Die Oxydation scheint in verschiedenen Richtungen zu verlaufen; unter anderem wurde eine Säure erhalten, welche sich mit grüner Farbe löst und ohne Zweifel *m*-Nitrosobenzoësäure sein dürfte.

Durch die in den Mittheilungen V und VI beschriebenen Resultate dürfte der Mechanismus der elektrolytischen Reduction mit Sicherheit festgestellt sein.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

General-Versammlung vom 18. December 1896.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Versammlung mit einem Rückblick auf die Entwickelung der Gesellschaft im Jahre 1896.

Die Veränderungen im Mitglieder-Bestande sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich:

	15. Dec. 1893	14. Dec. 1894	13. Dec. 1895	18. Dec. 1896
Ehrenmitglieder	13	11	15	15
Ordentliche Mitglieder	2705	2964	2914	2862
Ausserordentliche Mitglieder . .	298	337	279	252
	3016	3312	3208	3129

Die Gesellschaft hat während des verflossenen Jahres schmerzliche Verluste in leider sehr grosser Zahl zu beklagen gehabt. Das Secretariat erhielt Kenntniss von dem Tode der folgenden Mitglieder:

Baumann, Prof. Dr. E., Freiburg i./B.
Benedikt, Prof. Dr. R., Wien.
Combes, Dr. Alphonse, Paris.
Groshans, F., Haag.
Haller, R., Zürich.
Hofmann, Wilh., Jena.
Just, Dr. F., Biebrich.
Kekulé v. Stradonitz, Prof. Dr. Aug., Bonn.
Liepmann, Dr. H., Glasgow.
Marasse, Dr. S., Berlin.
Nason, Prof. H. B., Troy.
Otto, Dr. Paul, Kiel.
Perdikes, Th., Zürich.

Römcke, J. C., Niederau.
Rogers, Dr. E. J., Leipzig.
Rucktäschel, Dr. P., Penig.
Sachse, Prof. Dr. R., Leipzig.
Schleisner, Dr. Axel, Friedrichsberg b. Kopenhagen.
Schöne, Prof. Dr. E., Petrowskaja-Rasumowskoje.
Sell, Prof. Dr. E., Berlin.
Stölzel, Prof. Dr. C., München.
Wachendorff, Dr. C., Oestrich.
Zimmermann, Dr. C., Hameln.

Die Anwesenden ehren das Andenken der Verstorbenen durch Erheben von den Sitzen.

Der Vorsitzende berichtet sodann über die publicatorische Thätigkeit der Gesellschaft, indem er zunächst die folgenden, von der Redaction der »Berichte« zusammengestellten Angaben verliest:

Jahrgang	1893	1894	1895	1896
Anzahl der Originalmittheilungen	587	653	636	566

Anzahl der Referate

Jahrgang	1893	1894	1895	1896
Ueber allgemeine, physikalische und anorganische Chemie	514	553	488	719
Organische Chemie	724	578	629	651
Physiologische Chemie	141	104	171	121
Analytische Chemie	255	223	228	181
Summa	1634	1458	1516	1672

Die Patentberichterstattung erstreckte sich im Jahre 1896 auf 1188 Patente gegen 1290 Patente im Jahre 1895.

Seitenzahl	1893	1894	1895	1896
a) des redactionellen Theiles der Berichte	3111	3561	3317	3055
b) des Referatentheiles	1032	961	1084	1198
c) des Schlussheftes (Nekrologe und Register)	383	442	550	
Summa	4526	4964	4951	

In dem Zeitraum vom 14. December 1895 bis zum 18. December 1896 wurden der Publications-Commission seitens der Redaction

65 Abhandlungen übersandt.

26 Abhandlungen wurden zur Kürzung bezw. Veränderung den Autoren wieder zugestellt. 11 Autoren führten die verlangte Aenderung aus, worauf die Aufnahme der betreffenden Abhandlungen in die »Berichte« erfolgte.

12 Abhandlungen davon wurden als ungeeignet zur Aufnahme in die »Berichte« erachtet.

Die Handhabung der Redaction der »Berichte« ergiebt 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	1893	1894	1895	1896
a) Redactioneller Theil	2924	3312	3059	2855
b) Referatentheil	1000	940	1043	1039
Summa	3924	4252	4102	3894

unter Aufnahme der folgenden Anzahl von Abhandlungen:

1893	1894	1895	1896
546	604	589	536.

Der Umfang der betreffenden Hefte ist also 1894 gegen 1893 um 328 Seiten gestiegen, 1895 gegen 1894 um 150 Seiten gefallen, 1896 gegen 1895 um 208 Seiten gefallen. Die Anzahl der Abhandlungen ist im Jahre 1896 gegen 1895 um 53 gefallen.

Der durchschnittliche Umfang einer Abhandlung hat im Jahre

1893	1894	1895	1896
5.3 Seiten	5.5 Seiten	5.2 Seiten	5.3 Seiten

betragen.

Das verflossene Jahr — so fährt der Vorsitzende fort — ist für die Gesellchaft dadurch besonders bedeutungsvoll geworden, dass die Vorbereitungen für eine wesentliche Erweiterung ihres Publicationswesens, von denen schon im vorigen Jahresberichte gesprochen wurde, zum Abschluss gelangt sind. Die Mitglieder der Gesellschaft wurden durch zwei Rundschreiben von den Plänen unterrichtet, welche der Vorstand in eingehenden Berathungen entworfen hatte. Es handelte sich darum, an Stelle der bisherigen »Referate« eine selbstständige Zeitschrift für die Berichterstattung über alle Gebiete unserer Wissenschaft treten zu lassen, für diesen Zweck das schon seit einer Reihe von Jahren bestehende »Chemische Centralblatt« zu erwerben und gleichzeitig die Arbeit der Referenten für die Sicherung des Fortbe-

stands von Beilstein's »Handbuch der organischen Chemie« zu verwerthen.

Nachdem bei einer vorläufigen Umfrage sich mehr als 1400 Mitglieder bereit erklärt hatten, auf das Chemische Centralblatt zu abonniren, wurden in der ausserordentlichen Generalversammlung vom 19. Juni d. J. die vom Vorstande vorgeschlagenen Statutenänderungen genehmigt. Durch einen Zusatz zu § 2 der Statuten wurde der Zweck der Gesellschaft erweitert; durch eine Herabsetzung des Mitgliedsbeitrags von 25 M. auf 20 M. wurden die Mitglieder für das Fortfallen der Referate in der Vereinszeitschrift entschädigt. Diese Statutenänderungen haben inzwischen die gesetzlich erforderliche Genehmigung des Oberpräsidenten der Provinz Brandenburg erhalten.

In weiterer Ausführung dieser Beschlüsse ist sodann ein Vertrag mit der Verlagsbuchhandlung Leopold Voss in Hamburg abgeschlossen worden, nach welchem das Chemische Centralblatt gegen eine Entschädigung von 15000 M. vom 1. Januar 1897 ab in den Besitz unserer Gesellschaft übergeht. Die Gesellschaft andererseits hat die Aufgabe übernommen, zu der dritten Auflage des Beilsteinschen Handbuches der organischen Chemie Ergänzungsbände herauszugeben und erhält, sofern sie diese Aufgabe erfüllt, vom 1. Januar 1905 ab auch das Verlagsrecht an dem Hauptwerke. Hr. Beilstein — der Schöpfer dieses unentbehrlichen Werkes, den unsere Gesellschaft mit Stolz ihr Ehrenmitglied nennt, — hat zu diesen Verhandlungen, wie bereits im vorjährigen Jahresbericht mitgetheilt wurde, selbst die Anregung gegeben und auf seine Autorrechte, soweit ausser der im Druck befindlichen Auflage Ergänzungsbände oder weitere Auflagen in Betracht kommen, zu Gunsten der Deutschen chemischen Gesellschaft verzichtet.

Mit dem Ablauf dieses Jahres hört mithin der Referaten-Theil unserer »Berichte« zu bestehen auf. Ich bin der Zustimmung aus allen Kreisen unserer Gesellschaft sicher, wenn ich an diesem Zeitpunkt dem langjährigen »Ordner der Referate«, Hrn. W. Will, sowie den Herren Referenten, welche sich der Arbeit der Berichterstattung gewidmet haben, unseren Dank für die werthvollen Dienste ausspreche, die sie der Gesellschaft geleistet haben.

Aus der Redaction der Berichte schied am 1. October d. J. Hr. v. Dechend aus, der durch einen langen Zeitraum in pflichttreuer und opferwilliger Hingebung seines Amtes als stellvertretender Redacteur unserer Vereinszeitschrift gewaltet und sich dadurch den Dank der Gesellschaft erworben hat.

Die Erweiterung des Publicationswesens hat andererseits dazu geführt, neue Beamte für die Gesellschaft zu gewinnen. Der langjährige bewährte Redacteur des Chem. Centralblattes, Hr. R. Arendt, tritt in gleicher Eigenschaft mit dem 1. Januar 1897 in die Dienste unserer Gesellschaft. Der Vorstand beschloss ferner, die Stelle eines

General-Secretärs zu schaffen, dem, ausser der Führung der Secretariats-Geschäfte und der Betheiligung an der Redaction der »Berichte«, vor Allem die Vorbereitung und Redaction der Ergänzungsbände zum Beilstein'schen Handbuch und späterer Auflagen desselben obliegt. Dieses Amt wurde vom 1. October d. J. ab Hrn. P. Jacobson übertragen.

Wenn sonach, wie wir gesehen haben, unserer Gesellschaft für die Zukunft weit grössere Aufgaben als bisher erwachsen, so wird die Frage nach einem würdigen Heim, das neben einem Sitzungssaal ausreichende Räume für die Bibliothek und die Redactionsbureaus bietet, immmer brennender.

Wie ich zu meiner Freude der Versammlung mittheilen kann, ist die Hoffnung begründet, dass diesem Bedürfniss in kurzer Zeit Rechnung getragen wird. Der Vorstand hat in der Sitzung vom 12. Mai d. J. beschlossen, mit den Mitteln, welche die Sammlungen für das Hofmann-Haus ergeben haben, das Sigismundstrasse 4 gelegene Grundstück:

Flächenraum:	67.8 Ruthen	Preis 275 000 ℳ,
Strassenfront:	21.5 Meter	
Tiefe:	39.7 »	

zum Zwecke der Errichtung eines Hofmann-Hauses zu erwerben. Der Kauf ist darauf perfect geworden, das Grundstück auf den Namen der Deutschen chemischen Gesellschaft in dem Grundbuch der Stadt Berlin eingetragen.

Der Sammlung für das Hofmann-Haus, welche bis zum Mai dieses Jahres eine Höhe von rund 180 000 ℳ erreicht hatte, sind dank den erneuten Anstrengungen des aus den HHrn. Holtz, Martius und Tiemann bestehenden Executivcomités von einer grossen Zahl von Industriellen in letzter Zeit wieder erhebliche Beiträge zugeflossen. Es kann daher — unter theilweiser Heranziehung der Hofmann-Stiftung, deren Mittel der Verfügung des Vorstandes unserer Gesellschaft unterliegen, — das gesammte Kaufgeld am 1. Januar 1897 bezahlt werden.

Damit ist ein erheblicher Schritt zur Verwirklichung des Unternehmens geschehen, welches zur Ehrung von A. W. v. Hofmann's Andenken geplant ist. Die Aufgabe, welche das Comité zur Errichtung des Hofmann-Hauses sich gestellt hat, ist damit aber noch nicht gelöst; denn nunmehr gilt es, die Bausumme für das Hofmann-Haus derart zu beschaffen, dass jede Inanspruchnahme des Vermögens der Gesellschaft ausgeschlossen bleibt. Das Executivcomité ist mit der Ausarbeitung der Pläne hierfür beschäftigt und glaubt vertrauensvoll auf die weitere Opferwilligkeit der Gesellschaftsmitglieder und insbesondere der chemischen Grossindustrie rechnen zu dürfen.

Nach diesem Bericht des Vorsitzenden werden für die Ergänzungswahlen des Vorstandes als Scrutatoren die HHrn. C. Harries, F. Mylius, H. Thoms und J. Traube gewählt.

Der Schatzmeister erläutert darauf den unten abgedruckten finanziellen Jahresabschluss. Namens der Revisoren erklärt Hr. Keferstein, dass der Jahresabschluss von ihnen geprüft und für richtig befunden ist. Der Schriftführer verliest den folgenden

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 18. December 1896.

Anwesend die Herren Vorstandsmitglieder: H. Landolt, E. Fischer, J. F. Holtz, E. Jacobsen, G. Kraemer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, C. Scheibler, H. Thierfelder, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

No. 71. Der Vorstand genehmigt und vollzieht die von dem Schatzmeister vorgelegte, von den Revisoren geprüfte und für richtig befundene Jahresrechnung.

Der Vorsitzende: H. Landolt.

Der Schriftführer: F. Tiemann.

Der Vorsitzende dankt hierauf den Revisoren für ihre Mühewaltung. Auf Antrag des Vorsitzenden ertheilt die Versammlung dem Schatzmeister Decharge.

Für das Jahr 1897 werden zu Revisoren der Kassenverwaltung die Herren K. Keferstein, L. Schäffer und B. Genz, und als Stellvertreter Hr. E. Sauer durch Zuruf wiedergewählt.

Es folgt nunmehr die Wahl des Vorstandes. Der Schriftführer constatirt aus der Präsenzliste die Anwesenheit von 44 ordentlichen Mitgliedern.

Zum Präsidenten wird für das Jahr 1897

Herr **Victor Meyer**

durch Stimmzettel gewählt.

Für die Jahre 1897 und 1898 werden zu Vice-Präsidenten durch Stimmzettel die HHrn.:

C. Liebermann und C. Gräbe

gewählt, während die Wiederwahl des Schriftführers Hrn. A. Pinner, des stellvertretenden Schriftführers Hrn. C. Schotten, sowie des Bibliothekars Hrn. S. Gabriel durch Zuruf erfolgt.

Endlich werden zu einheimischen Ausschuss-Mitgliedern die HHrn.:

J. H. van 't Hoff, E. Jacobsen, G. Kraemer, O. N. Witt

und zu auswärtigen Ausschuss-Mitgliedern die HHrn.:

L. Claisen, Th. Curtius, M. Le Blanc, G. Schultz

durch Stimmzettel gewählt.

Demnach ist für das Jahr 1897 der Vorstand wie folgt zusammengesetzt:

Vorstand für das Jahr 1897.

Präsident:

V. Meyer.

Vice-Präsidenten:

E. Fischer. C. Liebermann.
J. Volhard. C. Graebe.

Schriftführer:

Ferd. Tiemann. A. Pinner.

Stellvertretende Schriftführer:

W. Will. C. Schotten.

Schatzmeister: J. F. Holtz.

Bibliothekar: S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
C. Scheibler.	R. Hasenclever.
C. A. Martius.	A. Kossel.
H. Wichelhaus.	R. Schmitt.
H. Thierfelder.	B. Lepsius.
J. H. van 't Hoff.	L. Claisen.
E. Jacobsen.	Th. Curtius.
G. Kraemer.	M. Le Blanc.
O. N. Witt.	G. Schultz.

Nach der Verkündigung des Wahlresultates durch den Vorsitzenden erhebt sich Hr. C. Scheibler, um den Gefühlen der Dankbarkeit Ausdruck zu geben, welche die Gesellschaft dem bisherigen Präsidenten für seine vortreffliche und umsichtige Leitung der Gesellschaft schuldet.

Schluss der Versammlung um 9 Uhr.

Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: F. Tiemann.

Jahres-
der Kasse der „Deutschen

			ℳ	₰	ℳ	₰
Cassabestand am 13. December 1895					330	60
Einnahmen.						
Lebenslänglicher Beitrag: No. 100. Prof. G. Spica, Padua .	ℳ	500.00				
Jährliche Beiträge für 1896 im Laufe des Jahres eingegangen . .		74,775.00				
Jährliche Beiträge für 1895 im Laufe des Jahres eingegangen . .		2,975.00				
Verkaufte Jahrgänge von 1879 bis 1893 und General-Register im Laufe des Jahres eingegangen .		2,010.00	80,260	00		
Zinsen auf das Gesellschafts-Vermögen vom 1./7. 1895 bis 1./7. 1896			7,441	00		
Auszahlung der Buchhandlung: Ausgleich der Abrechnung für 1895			6,104	30		
Coursgewinn auf Beiträge vom Auslande			23	05		
Gesammt-Einnahme					93,828	35
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Verkauf von:						
ℳ 20,000 Deutsche 3½ % Reichsanleihe . . .			20,973	60		
ℳ 4,000 » 3 % » . . .			3,963	45	24,937	05
Summa . .					119,096	00

Vermögens-Aufstellung.

	ℳ	₰	ℳ	₰
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss			1,298	95
Werthpapiere:				
ℳ 178,000 Deutsche 3½ % Reichsanleihe zu 103			183,340	00
ℳ 36,000 » 3 % » 98			35,280	00
Summa . .			219,918	95

Berlin, den 18. December 1896.

Der Schatzmeister:

J. F. Holtz.

Abschluss
Chemischen Gesellschaft" für 1896.

Ausgaben.		ℳ	₰	ℳ	₰
Auszahlung an die Buchhandlung für Drucklegung der Berichte . . .	ℳ 34,136.00				
Porti-Auslagen der Buchhandlung auf versandte Berichte	- 15,485.75	49,621	75		
Honorare:					
für den Generalsecretär (4. Viertel 1896)	ℳ 2,500.00				
für zwei Gehülfen der Redaction . . .	- 3,775.00				
für den Gehülfen der Schatzmeisterei . .	- 1,500.00				
für den Gehülfen des Secretariats . . .	- 1,050.00				
für gelieferte Referate	- 4,484.60				
für Ordnen der Referate einschl. Auslagen	- 2,589.70				
für das Register von 1895	- 2,762.50				
für gelieferte Patentberichte	- 780.00	19,441	80		
Verschiedene:					
für Beilstein's Handbuch	ℳ 318.65				
für die Bibliothek	- 2,167.20				
für die Redaction	- 425.00				
für die Schatzmeisterei	- 328.65				
für das Secretariat	- 3,103.85				
für gelieferte Sonderabdrücke	- 2,277.75				
für Kränze u. s. w.	- 200.40	8,821	50		
Gesammt-Ausgabe		.	.	77,885	05
Ferner wurden der Kasse entzogen durch Ankauf von: ℳ 40,000 Deutsche 3 % Reichsanleihe		.	.	39,912	00
Cassabestand am 18. December 1896		.	.	1,298	95
	Summa . .	.	.	119,096	00

Für die Richtigkeit:

Berlin, den 18. December 1896.

Dr. **B. Genz.** **Karl Keferstein.** Dr. **Schaeffer.**

Genehmigt und vollzogen:

Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Berlin, den 18. December 1896.

H. Landolt, Präsident. Ferd. Tiemann, Schriftführer.

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 6 der Statuten am 1. December 1896 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

Abbes, Dr. J. H., Heidelberg.
Anspach, R., Bonn.
Arnold, W., Chemnitz.
Aubert, A., Charlottenburg.
Baczewski, M., Wien.
Bammann, Dr. H., Elberfeld.
Bandrowski, Dr. F. X., Przemysl.
Bannan, J. F., North Andover.
Barth, G., München.
Batt, L., Strassburg i/E
Bauer, E., München.
Baum, Fr., Heidelberg.
Baur-Breitenfeld, K. von, Erlangen.
Bechler, W., Leipzig.
Becker, Dr. J., Berghausen.
Behseler, H., Freiburg i/B.
Benedict, Dr. F. G., Boston.
Benfey, Dr. H., Clayton.
Bial, Dr. Fr., Berlin.
Bialon, K., Heidelberg.
Bigot, Dr., Billwärder.
Birk, R., Erlangen.
Blank, O., Berlin.
Blaskopf, R., Wien.
Bleier, O., Wien.
Bloch, K., Breslau.
Boerlage, J., Nymwegen.
Boeseken, J., Groningen.
Brantl, J., München.
Breed, Mary, Pittsburgh.
Brown, W. C., Cambridge.
Buchner, M., Würzburg.
Buddeberg, Dr. M., Leverkusen.
Bürgin, Dr. H., Auvelais.
Bugeac, A., Focsani.
Burckhardt, E., St. Ludwig i/E.
Buss, Dr. H., Leopoldshöhe.
Cantalupo, Dr. A., Turin.
Carl, Dr. R. W., Rheinau.
Caroselli, Dr. A., Lindau.
Chambers, R. M., Baltimore.
Charon, E., Paris.
Coblitz, F., München.
Cohn, Dr. R., Königsberg i/Pr.
Colman, J., Berlin.
Cornelson, A., Bern.
Corti, A., München.
Crépieux, Dr. P., Genf.
Danziger, K., Würzburg.
Davidson, W., Würzburg.
Dedichen, J., Charlottenburg.
Dienstbach, M., Heidelberg.
Dietz, K., Erlangen.
Dischinger, A., Erlangen.
Dohrn, M., Heidelberg.
Ellery, E., Heidelberg.
Elsner, Dr. O., Dortmund.
Emmerling, Dr. O., Charlottenburg.
Erb, G., Heidelberg.
Eschenbach, Dr. P., Berlin.
Ettlinger, Dr. J., Berlin.
Fassbender, Dr. F., St. Gallen.
Fay, W. J., Winsted.
Ferenczy, A., Wien.
Field, Eleanor, Eyham.
Fischer, R., Madison.
Flatau, Dr. J., Berlin.
Foggie, J., Dundee.
Francke, Dr. B., Höchst a/M.
Frank, F., Berlin.
Frankl, J., Charlottenburg.
Freese, Dr. H., Leipzig.
Freund, Dr. Fr., Zürich.
Fuchs, A., Erlangen.
Fühner, Dr. H., Berlin.
Ganser, Dr. F., Altwasser.
Gassmann, Dr. C., Mülhausen i/E.
Gerschkowitsch, J., Rostow-Don.

Ghira, Prof. Dr. A., Modica.
Gillern, H. Freiherr von, Leipzig.
Gmelin, Dr. K., Strassburg i/E.
Goebel, K., Jena.
Goldenberg, Dr. M. W., Elisabethgrad.
Grell, Dr. F., Stuttgart.
Gross, Rud., Zarskoje Selo.
Grüner, Dr. H., Cleveland.
Grünsaft, Dr. P., Odessa.
Gundlich, Ch., Heidelberg.
Guntrum, Dr. H., Riga.
Gurwitsch, L., Mülhausen i/E.
Gussmann, Dr. H., Höchst a/M.
Hahn, A., Erlangen.
Hambach, J., Bern.
Heidenreich, Dr. C., Elberfeld.
Heimann, W., Heidelberg.
Heiser, K., Heidelberg.
Henke, Dr. F., Halle a/S.
Henrich, Dr. F., Wiesbaden.
Hensch, R., Basel.
Herzberg, Dr. W., Berlin.
Hess, H., Göttingen.
Heuser, Dr. K., Höchst a/M.
Higbee, Dr. H., Tuft's College.
Hildebrandt, O., Bonn.
Hite, B. H., Baltimore.
Hoeppner, M., München.
Hoessele, Dr. C. H. von, Dresden,
Hof, H., Erlangen.
Hollandt, F., München.
Holroyd, F., München.
Holzinger, O., München.
Hornbostel, E. von, Würzburg.
Hunkel, C., Milwaukee.
Hunter, J. R., Baltimore.
Huytermann, van Loo, Arnheim.
Ilosvay von Ilosva, Prof. Dr. L., Budapest.
Jablonski, L., Berlin.
Jedlicka, J., Karejowice.
Jeiteles, Dr. B., Prag.
Jochheim, E., Jena.
Jonas, Dr. A., München.
Joseph, Dr. F., Berlin.
Jowett, H. A. D., London.
Jünger, Dr. E., Hannover.
Kiel, Joseph, Bonn.
Klein, A., Sternberg.
Komarowsky, Dr. A., Nikolajeff.
Kottenhahn, Dr. W., Mannheim.
Krafft, Dr. Fr., Strassburg i/E.
Krassusky, Dr. C., St. Petersburg.
Kriebel, Dr. F., Dresden.
Küntzel, Fr., München.
Kuhn, Karl, Leipzig.
Kunheim, Erich, Berlin.
Kunlin, J., Strassburg.
Landenberger, D., München.
Lander, G. Druce, St. Andrews.
Langmuir, A. C., New-York.
Leach, Mary F., South Haedly.
Lee, W., Philadelphia.
Lehmann, A., Leipzig.
Leighton, V. L., Tufts College.
Leonhardt, Dr. M., Hanau.
Lindenberg, E., München.
Loeben, Wolf von, Dresden.
Lohse, Dr. O., Greifswald.
Loth, Dr. G., Berlin.
Lottermoser, Alfr., Dresden.
Lotti, A., Rugerru.
Luboldt, Dr. W., Dresden.
Lültringhaus, A., Jena.
Lüttich, Dr. O., Hermsdorf.
Lustig, F., Mülhausen i/E.
Lux, M., Strassburg i/E.
Mac Crae, Dr. J., Birmingham.
Mac Kenzie, R. M., Rahway.
Mac Pherson, Prof. W., Columbus.
Mangold, Dr. C., Wien.
Mannstaedt, H., Bonn.
Marwedel, Dr. J., Berlin.
Massioni, Dr. R., Zürich.
May, Dr. J. A., München.

Mead, John L., Madison.
Mehring, Dr. H., Bonn.
Melzer, Dr. H., Erlangen.
Merte, Dr. W., Wiesbaden.
Messing, St., Mülhausen i. E.
Meyer, Alf., Mülhausen i. E.
Meyer, Bertram, München.
Meyer, Dr. Gustav, Bramsche.
Miklaschewsky, Dr. S., St. Petersburg.
Minovici, S., Berlin.
Mohr, E., Dresden.
Moll, Dr. Fritz, Berlin.
Moskovitz, N., Charlottenburg.
Müller, Friedr., Göttingen.
Murmann, Dr. E., Erdberg.
Nauck, M., St. Petersburg.
Neudörfer, J., Wien.
Niebel, W., Berlin.
Oesterreich, P., Berlin.
Olivecrora, A., Heidelberg.
Osborne, W., München.
Panaotovicie, J., Charlottenburg.
Peny, Dr. C., Casteau.
Polack, Alfr., Hamburg.
Pollak, Dr. Felix, Wien.
Pollak, Friedr., Karlsruhe.
Pond, Prof. Dr. G., Pennsylvania State College.
Pope, F. G., London.
Raalte, A. van, Groningen.
Ransom, Prof. J., Chicago.
Rawitzer, Dr. J., Paris.
Reick, Rich., Wien.
Reimann, Dr. Alb., Ludwigshafen a. Rh.
Reis, J., Heidelberg.
Richter, Dr. M., Billwärder.
Rint, O., Wien.
Rogow, M., München.
Rose, Ed., Heidelberg.
Rosenberg, H., Berlin.
Rosenberg, Dr. M. v., Bonn.
Rossi, G., Rom.
Roth, W., Berlin.
Ruebel, Dr. R., Aachen.
Sänger, Dr., Leipzig.
Salomon, Dr. A., Berlin.
Salomonson, Dr. H. W., Amsterdam.
Schamelhout, A., Brüssel.
Schibig, A., Grellingen.
Schleussner, K., München.
Schmidt, Dr. L., Griesheim.
Schmiedel, Th., München.
Schmiess, Dr. G., Zürich.
Schmitz, Wilh., Tübingen.
Schneider, Prof. J., Passau.
Schöne, G., Charlottenburg.
Schrader, G., Berlin.
Schulze, Dr. G., Magdeburg.
Schwanhäuser, A., Würzburg.
Schwarz, Dr. Wilh., Sondershausen.
Scherr-Toss, M. Freiherr v., Berlin.
Sembritzki, C., Berlin.
Senger, Dr. E., Grünau.
Sertorius, Dr. A., Manchester.
Sertz, H., Erlangen.
Shaw, H., Toledo.
Shukoff, Dr. A., St. Petersburg.
Sieber, Wilh., München.
Sieker, F., New York.
Simonis, H., Berlin.
Skavinski, Dr., Höchst a. M.
Sondheimer, A., Heidelberg.
Speyers, Prof. L., New Brunswick.
Sprenger, H., Erlangen.
Springmann, A., Zürich.
Spruck, W., Zürich.
Stamm, Rud., Heidelberg.
Steffens, C., Hannover.
Stein, Dr. M., Lissen-Osterfeld.
Stiehl, W., Erlangen.
Stoffregen, Dr. O., Braunschweig.
Sworn, S. A., London.

Thiele, Dr. H. Dresden.
Tikhwinsky, Dr. M., St. Petersburg.
Tischbein, K., München.
Tkatsch, A., Leipzig.
Uhlfelder, E., München.
Ulrich, Chr., Sachsenhausen.
Verwer, Dr. H., Ottweiler.
Vogel, Dr. O., Charlottenburg.
Wade, J., Wyvenhoe.
Wagner, H., München.
Wallerstein, M., München.
Walther, R., Dresden.
Wartanian, Dr. W., Achalzich.
Watson, A. F., Edinburg.
Wedekind, Dr. E., Riga.
Weintraud, Dr. W., Breslau.
Weisberg, S., Karlsruhe.
Weissgerber, Dr. R., Erkner.
Werwach, H., Strassburg i. E.
Wirkner, Dr. C. G. v., Aachen.
Wiede, Fritz, Rosenthal.
Wiederhold, Dr. C., Hanau.
Windisch, Dr. W., Berlin.
Woerner, Dr. E., Berlin.
Wolf, Fritz, München.
Zeschukowsky, S. N. Moskau.
Ziegele, Dr. E., Halle a. S.
Zimmer, C., Neuenheim.
Zundel, C., Moskau.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.