

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1897 . Jan.-Mai.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

\*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

\*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

[Cliquer ici pour accéder aux tarifs et à la licence](#)

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

\*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

\*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter [reutilisation@bnf.fr](mailto:reutilisation@bnf.fr).

***Berichte der deutschen  
chemischen Gesellschaft***

**Tome 1**

**1897**



201574



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

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: P. JACOBSON.

DREISSIGSTER JAHRGANG.

---

**BERLIN.**

**EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT**

**COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN**

**NW. KARLSTRASSE 11**

**1897.**

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

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: P. JACOBSON.

DREISSIGSTER JAHRGANG.

**BAND I.**

Protokoll der Sitzung vom 11. Januar	Seite	1.
» » » » 25. » »	141.	
» » » » 8. Februar » »	279.	
» » » » 22. » »	337.	
» » » » 8. März » »	461.	
» » » » 12. April » »	789.	
» » » » 26. » »	907.	
» » » » 10. Mai » »	1075.	

---

**BERLIN.**

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1897.

## Sitzung vom 11. Januar 1897.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende heisst bei Eröffnung der Sitzung zunächst Hr. Geh. Bergrath Prof. Clemens Winkler aus Freiberg i. S. willkommen, dessen zusammenfassender Vortrag den alleinigen Gegenstand der heutigen wissenschaftlichen Tagesordnung bildet. Die Aussicht, von einem so hervorragenden Vertreter der anorganischen Chemie einen Ueberblick über die Forschungen und Fragen zu erhalten, die mit der Entdeckung neuer Elemente im Zusammenhang stehen, habe eine ungewöhnlich zahlreiche Betheiligung an der heutigen Sitzung veranlasst. Besonders freue er sich, auch ausser Hr. Winkler noch mehrere auswärtige Mitglieder — die Herren Prof. Bernthsen und Dr. Ehrhardt aus Ludwigshafen, und Hr. Geh. Rath Prof. Remele aus Eberswalde — sowie als Gast Hr. Dr. Th. Ewan aus Birmingham begrüessen zu können.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird darauf genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt:

Frl. Brereton-Evans, Clare de, London;

Hr. Löhr, Hans, { Göttingen;

› Bruns, H.,

› Du Bois-Reymond, Percy, Berlin;

› Escombe, Fergusson, Gunnersbury;

› Kerschbaum, Dr. Max, Berlin;

› Dengler, Dr. Leop., Mühlheim a. M.;

› Wigner, Dr. John, London;

› Sommer, Dr. Rud., Wien;

› Gartzon, Paul von, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen:

Frl. Gallup, Harriet T., Kodak Park, Rochester, New York  
(durch H. P. Talbot und H. Fay);

- Hr. Ekecrantz, Thor, Apotheker, Droll-  
ninggatan 73. Stockholm
- › Ekbohm, Alfred, Fil. Lic., }  
› Rinmann, Erik, Fil. Cand., } Upsala } (durch J. A.  
Bladin und  
C. v. Scheele):
- › Garfunkel, H., Apotheker. Thun, Schweiz (durch  
O. Hinsberg und C. Graebe);
- › Burian, Dr. A. R., Hohenstaufengasse 4, Wien I (durch  
J. Mauthner und W. Suida);
- › Kryck, Dr., Grindelhof 39, Hamburg } (durch V. Meyer  
› Molz, W., Jubiläums-Platz 96, } und L. Gatter-  
Heidelberg } mann);
- › Becker, Max, } Univ.-Labor. Tübingen (durch  
› Heinze, Berthold. } H. v. Pechmann u. O. Unger):
- › Wagner, Johann, Univers.-Laborat. Tübingen (durch  
E. Buchner und H. v. Pechmann);
- › Thomas-Mamert, Prof. Dr. R., Freiburg, Schweiz  
(durch A. Bistrzycki und St. v. Kostanecki);
- › Lewin, J., Schiffgasse 2, }  
› Stölzner, W., Untere } Heidelberg (durch K. Auwers  
Neckarstr. 96. } und E. Knoevenagel);
- › Tripp, Eduard, Bahnhofstr. 27, Marburg (durch  
Th. Zincke und C. Schaum);
- › Löwenstein, Dr. Ernst, Am Circus 5 III, Berlin NW.  
(durch P. Jacobson und R. Stelzner);
- › Gomberg, Dr. M., Schellingstr. 78 I, München (durch  
J. Thiele und R. Willstätter);
- › Hirsch-Gereuth, Gabriel von, Lud-  
wigstr. 6, Würzburg } (durch  
› Pertsch, Ferd. Adolf, Aouilly b. Genf } C. Graebe  
und  
› Königsberger, Fr., Malerstr. E 106, } L. Mai);  
Regensburg }
- › Tassinari, Prof. Dr. Gabriele, R. Istituto Tecnico,  
Perugia (durch L. Albiano und A. Miolati);
- › Meigner, Dr. Wilh., Stadtstr. 33 a, Freiburg i. Br. (durch  
F. Gaess und K. Scheid);
- › Werk, Louis, Westwood, Cincinnati, Ohio (durch  
A. Noyes und H. Ballard);
- › Wijkander, Prof. Dr. Aug., Chalmers Institut, Gothen-  
burg (Schweden) (durch G. Söderbaum u. P. Klason);
- › Pfeiffer, Prof. Dr. Wilh., Botanisches Institut, Leipzig  
(durch W. Ostwald und J. Wislicenus);



- Hr. Wittorff, Capitaine Nicolaus von, Artillerieschule des Grossfürsten Constantin, } St. Petersburg  
 › Ssaposchnikoff, Capitaine Alexey, Artillerieschule des Grossfürsten Michael, } (durch A. Wolkoff und A. Faworski);
- › Hill, Arthur Croft, Trinity College, Cambridge (durch S. Ruhemann und F. Tiemann);
- › Roeder, Georg, I. Chem. Institut, Georgenstr. 35, Berlin NW. (durch O. Piloty und O. Ruff);
- › Szarvasy, Emerich, Franz Joseph-Quai 3, Budapest IV, (durch H. Landolt und W. Marckwald);
- › Ehrhardt, Dr. Rob., Chem. Fabrik Pfersee-Augsburg (Dr. v. Rad), Augsburg (durch F. Kalckhoff und A. Hafner);
- › Hugemann, Prof. Dr. Oscar, Weberstr. 114, Poppelsdorf-Bonn (durch U. Kreuzler und N. Zuntz);
- › Hankel, Dr. Martin, Hospitalstr. 14, Leipzig (durch L. Rügheimer und Th. Curtius);
- › Mylius, K. A., Sihlstr. 4, } Zürich (durch  
 › Löwenstein, Bernh., Stapfer- } A. Werner und  
 strasse 6, } C. Schall);
- › Grohmann, Dr., Mittelstr. 45, } (durch O. Kühling  
 Berlin NW. } u. A. Stavenhagen);
- › Klatschko, Solomon, Kant- }  
 strasse 105a, Charlottenburg }
- › Gembicki, Ludwig, Chem. Institut der Universität, Strassburg i. E. (durch F. Rose und W. Koehl);
- › Barbezat-Faezzler, Ch., Chem. Fabrik Bindschedler, Basel (durch A. Bischler und F. Meier).

Der Schriftführer theilt mit, dass die in der General-Versammlung am 18. December v. J. gewählten Mitglieder des Vorstandes die auf sie gefallene Wahl angenommen haben, und verliest das folgende Schreiben, welches ihm von dem derzeitigen Präsidenten der Gesellschaft zugegangen ist:

Heidelberg, den 22. December 1896.

Hochgeehrter Herr College!

Die Nachricht meiner Erwählung zum Präsidenten der Deutschen chemischen Gesellschaft, welche Sie mir zu übermitteln so gütig waren, hat mich aufs freudigste überrascht. Darf ich doch in dieser hohen Auszeichnung eine Anerkennung meiner wissenschaft-

lichen Bestrebungen erblicken, welche von den competentesten Beurtheilern kommt, aus dem Kreise der Fachgenossen!

Ich nehme die auf mich gefallene Wahl mit Freude an und bitte Sie, der Gesellschaft den Ausdruck meiner bleibenden und tiefgefühlten Dankbarkeit zu übermitteln.

Zwar vermag ein auswärtiger Präsident — ich weiss es recht wohl — für das Wohl der Gesellschaft nicht viel zu wirken. Die erhebliche Entfernung meines Wohnsitzes von Berlin wird kaum gestatten, dass ich an den Sitzungen der Gesellschaft und des Vorstandes theilnehme. Trotzdem darf ich versichern, dass was ich für die Gesellschaft leisten kann, nach Maassgabe meiner Kräfte mit Gewissenhaftigkeit und Eifer zu thun, um dadurch einen geringen Theil der Dankesschuld abzutragen, zu welcher mich die Gesellschaft in so hohem Maasse verpflichtet hat. —

Gestatten Sie mir noch den Wunsch hinzuzufügen, dass unser Verein auch im neuen Jahre, gemäss seinen ruhmvollen Traditionen, den Interessen der Chemie und ihrer Anwendungen in erfolgreicher Weise dienen werde.

Mit vorzüglichster Hochachtung

Ihr ergebenster

Victor Meyer.

Der Schriftführer verliest ferner das folgende Schreiben des Herrn St. Cannizzaro:

An die Deutsche chemische Gesellschaft.

Herr Präsident,

Der von Ihnen so würdig vertretenen Gesellschaft zu Ehren, überreiche ich Ihnen den Bericht der Feier für meinen 70. Geburtstag, einen bei dieser Gelegenheit veröffentlichten Band meiner Schriften und einen Bronze-Abdruck der mir gescheakten Medaille.

Ich bitte die hochgeehrte Gesellschaft, diese kleinen Andenken als den Ausdruck meiner tiefgefühlten Dankbarkeit anzunehmen, für die schmeichelvolle mir eingereichte Adresse, die zu dem hohen Werthe der mir am 21. November erwiesenen Ehren so wesentlich beigetragen hat.

Die überaus günstigen Urtheile über meine Arbeiten, und namentlich über jenen glücklichen *Santo di filosofia Chimica*, muss ich dem Wohlwollen zuschreiben, das mir die deutschen Chemiker stets, schon vom Anfange meiner wissenschaftlichen Laufbahn, entgegenbrachten und das durch meine im Jahre 1873 erfolgte Wahl zu einem der wenigen Ehrenmitglieder seinen wahren Höhepunkt erreichte.

Dieses so grosse mir bewiesene Wohlwollen erfüllt mein Herz mit Freude, und bindet mich dankbar und für mein ganzes Leben an alle Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Rom, 21. December 1896.

Stanislao Cannizzaro.

Hr. Cl. Winkler hält nunmehr den an erster Stelle dieses Heftes abgedruckten Vortrag:

Ueber die Entdeckung neuer Elemente  
im Lauf der letzten fünfundzwanzig Jahre und damit  
zusammenhängende Fragen.

Der Vorsitzende spricht darauf Hrn. Winkler für seinen inhaltreichen, formvollendeten, von kühner Phantasie getragenen Vortrag den Dank der Gesellschaft aus, welchem die Versammlung bereits durch lauten Beifall am Schluss des Vortrages Ausdruck gab. Indem er die grossen Verdienste hervorhebt, welche Hr. Winkler sich um den anorganischen Theil unserer Wissenschaft erworben hat, macht er besonders darauf aufmerksam, dass unter allen lebenden deutschen Chemikern ausser ihrem Nestor Robert Bunsen Hrn. Winkler allein die Auffindung eines neuen Elementes geglückt sei. Er hoffe, dass dieser Vortrag auf die jüngeren deutschen Fachgenossen, die leider immer mehr sich der organischen Chemie zuwenden, eine werbende Kraft ausüben und den Pflegern der anorganischen Chemie neuen Nachwuchs zuführen werde.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

628. Bolley, P. A. und K. Birnbaum, Handbuch der chemischen Technologie. Bd. I, Gruppe 2, Abthlg. 2, Theil 3: Das Erdwachs. Ozokerit und Ceresin; Geschichte, Vorkommen, Gewinnung und Verarbeitung von Joseph Berlinerblau; Braunschweig 1897.
795. Hensler, Fr. Die Terpene. Braunschweig 1897.
773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hrgbn. v. F. B. Ahrens, Bd. I, Heft 9 u. 10: L. Grünhut, Die Einführung der Reinhefe in die Gährungsgewerbe. Stuttgart 1897.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

---



## Mittheilungen.

### 1. Clemens Winkler: Ueber die Entdeckung neuer Elemente im Verlaufe der letzten fünf und zwanzig Jahre und damit zusammenhängende Fragen.

[Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin am 11. Januar 1897.]

Die wir auf Erden wandeln, hängen mit unseren irdischen Augen wie gebannt an den funkelnden Himmelslichtern uns zu Häupten; wir verfolgen ihren Lauf, ja wir berechnen ihn mit staunenswerther Sicherheit, aber unser brennendes Verlangen, ihre Herkunft, ihr Wesen, ihren Zweck zu ergründen, bleibt ungestillt. Den Räthseln des Kosmos gegenüber sind wir fragende Kinder. Aber wir können nicht müde werden, zu fragen, nicht müde werden, zu staunen und zu bewundern, und schon das Bewusstsein, dass wir mit unserem Blick ganze Welten zu umfassen vermögen, übt auf uns einen eigenen, reizvollen Zauber. Der im Himmelsblau schwimmende Mond ist ein Planet, wie unsere heimathliche Erde; aber was uns bei dieser versagt bleibt, bei ihm ist's möglich: Wir überblicken ihn von Pol zu Pol, wir sehen seine Ebenen sich dehnen und seine Gebirge sich thürmen, wir verfolgen das wunderbare Schattenspiel, welches über seine Abgründe läuft, wir nehmen wahr, wie die eine seiner Hemisphären sich im Sonnenlichte badet, während die andere in dunkler Nacht oder im bleichen Erdschein liegt, und wenn wir etwas vermissen, so ist es das Leben, nicht nur das eigentlich organische, sondern ganz allgemein das chemische, ja selbst das physikalische Leben, so ist es die Bewegung der Substanz, die kein Wogenschwalm, kein Wolkenzug, keine Eruption uns kündigt.

Schiebt er sich aber als Riesenlichtschirm zwischen die Erde und den Sonnenball, dieser todte Mond, so enthüllt sich uns auf Minuten das Bild einer grandiosen Stoffbewegung, eines chemischen und mechanischen Umsturzes, wie er auf der Sonne tobt, auf Erden aber nicht seines Gleichen hat. Und den Gedanken wachsen Flügel, die tragen sie durch die endlosen Himmelsräume, wo andere ungezählte Sonnen kreisen, ebensolche Umsturzcentren, nur vielfach noch riesenhafter, noch heisser und kraftgährender als unser Lichtgestirn, bis sie wieder Halt machen vor der Frage: Was ist — was ist das Alles?

Ein Jeder, dessen Denken und Empfinden über den Interessenskreis des Menschendaseins hinausreicht, wird sich von andächtigem Schauer erfasst fühlen, wenn ein Meteorit in seiner Hand ruht. Wo-

her mag er stammen, dieser himmlische Irrwisch, welchen Flug mag er durch's All genommen haben? Ob er schon andere Welten streifte, bevor die Erde ihn fing, um ihn an sich und ihre Bahn zu ketten? Und siehe, er ist Stoff, wie diese Erde, aufgebaut aus Elementen, die sich auch auf dieser finden, selbst eine kleine Welt oder doch ein Weltentrümmer, vielleicht der greifbare, wenn auch leider stumme Zeuge einer Riesenkatastrophe.

Als ein Trümmer, wenn auch als ein im formbaren Aggregatzustand vom Muttergestirn losgelöster Weltentrümmer, ist ja auch die Erde, und als ebensolche sind die übrigen Planeten unseres Sonnensystems zu betrachten, nur ist die Erde unserem Gesichtsfeld zu nahe gerückt, als dass das Menschenauge sie mit seinem Blick zu umfassen vermöchte, und der Erdball ist zu gross, als dass wir im Stande wären, seine Durchschnittsbeschaffenheit zu ergründen, wie das bei einem Meteoriten möglich ist. Es ist nur die äusserste Oberfläche, welche die Erde uns zur chemischen Erforschung darbietet, und wenn wir auch festgestellt haben, dass diese sich aus den nämlichen, durch menschliche Mittel nicht weiter zerlegbaren Stoffen zusammensetzt, die wir, namentlich nach Ausweis der Spectralanalyse, auch auf anderen Himmelskörpern anzunehmen haben, so würden wir doch einer argen Täuschung anheimfallen, wollten wir von dem Mengenverhältniss, nach welchem die Elemente auf der Erdoberfläche auftreten, auf die durchschnittliche Zusammensetzung des ganzen Planeten schliessen. Ueber uns wogt das Luftmeer, neben uns brandet der Ocean; unser Fuss wandert auf Kalk- und Silicatgestein, unser Auge ruht auf grünen Matten und rauschenden Wäldern, und mit allen diesen Dingen drängen sich deren Elementarbestandtheile in den Vordergrund der Wahrnehmung, während sie, wie das hohe specifische Gewicht der Erde im Betrage von 5.58 beweist, der Gesamtmasse des Planeten gegenüber stark zurücktreten müssen. Sehr anschaulich hat dies F. W. Clarke <sup>1)</sup> in seinen Erörterungen über die relative Häufigkeit der Elemente dargethan, bei welchen er annimmt, dass die Zusammensetzung der festen Erdkruste bis zu einer Tiefe von 10 englischen Meilen = 16 km unter dem Seespiegel dieselbe sei, welche wir an der Oberfläche und den bisher erforschten Tiefen kennen. Das mittlere specifische Gewicht dieser Kruste lässt sich zu 2.50 annehmen, beträgt also noch nicht die Hälfte von demjenigen der Gesamterde. Bei Hinzurechnung des Meeres und der Atmosphäre erweist sich diese äussere Erdschicht als zur Hälfte aus Sauerstoff und zu einem Viertel aus Silicium bestehend, während die übrigen 25 pCt. durch die sonstigen auf Erden vorkommenden Elemente

<sup>1)</sup> F. W. Clarke, Philosophical Society of Washington, Bulletin Vol. 11, S. 129-142.



gebildet werden. Davon fallen nur 7.30 pCt. auf Aluminium, 5.10 pCt. auf Eisen, 3.50 pCt. auf Calcium, 2.50 pCt. auf Magnesium, während Natrium und Kalium zu je 2.20 pCt. vertreten sind. Gerade diejenigen Elemente aber, die sich der menschlichen Wahrnehmung am meisten aufdrängen, weil ihre Verbindungen unter dem Antrieb des Sonnenlichtes und der Sonnenwärme auf rastloser Wanderschaft begriffen sind, treten quantitativ zurück. So findet sich der Wasserstoff mit nur 0.94 pCt., der Kohlenstoff mit 0.21 pCt., der Phosphor mit 0.09 pCt., der Stickstoff mit 0.02 pCt. angeführt. Das Material, welches die Meere bildet, und dasjenige, woraus die Lebewesen sich aufbauen, es bildet nur einen kleinen Bruchtheil der Masse einer 16 km stark gedachten Erdrinde, und da es, soweit die Tiefbohrung dies ergeben hat, in grösserer Tiefe nicht oder doch fast nicht mehr angetroffen wird, so scheint seine Menge, gegenüber der Masse des ganzen Erdballs eine verschwindend geringe zu sein. Selbst der Chlorgehalt der Erdkruste berechnet sich zu nur 0.15 pCt., und doch würde allein das im Ocean gelöst enthaltene Kochsalz im isolirten Zustande den Raum sämtlicher Continente mit all ihren Bergriesen und Gebirgszügen einnehmen.

Man erkennt hieraus, wie wenig das Bild, welches die Erde an ihrer Oberfläche zeigt, ihrer Durchschnittsbeschaffenheit entspricht, soweit wir eben aus der mittleren Dichte des Erdkörpers auf diese zu schliessen vermögen. Es kann gar keinem Zweifel unterliegen, dass das Erdinnere stofflich anders geartet ist, als die zu Tage liegende Erdrinde, und unwillkürlich wird man beim Nachdenken hierüber an gewisse Meteorite gemahnt, deren Eisenmasse durchsetzt und überlagert ist mit Silicaten, die, wie Enstatit, Broncit, Olivin, auch auf der Erde angetroffen werden, Meteorite, welche gleich der Erde einen untergeordneten Gehalt an Phosphor oder Kohlenstoff sowie an eingeschlossenen Gasen, namentlich Wasserstoff und Stickstoff, aufweisen, so dass mit Bezug auf Letzteren selbst die Annahme nicht unzulässig erscheint, dass auch ihnen eine Gashülle zugehört hat, die bei ihrem Fluge durch die Erdatmosphäre abgestreift wurde.

Es verschiebt sich ferner bei solcher Betrachtungsweise unsere Vorstellung von der relativen Häufigkeit der Elemente, von ihrer quantitativen Vertheilung auf Erden. Elemente von niedrigem specifischen Gewichte oder von grosser Flüchtigkeit, die uns als solche oder in Gestalt von Verbindungen in nach menschlichem Begriffe ungeheurer Menge in unserer Umgebung entgegentreten, werden, wie der Wasserstoff oder der Stickstoff, zu untergeordneten Bestandtheilen unseres Himmelskörpers, sobald wir in Berücksichtigung ziehen, dass sie sich vorwiegend auf dessen Oberfläche sammelndrängen; die Spärlichkeit des Vorkommens der sogenannten seltenen Elemente aber wird bei Anlegung des gleichen Maassstabes zu einer geradezu uner-

hörten. Letzteres ist umsomehr der Fall, als, soweit bis jetzt unsere Kenntniss reicht, seltene Elemente in grösseren Tiefen nicht mehr angetroffen werden. Meines Wissens wenigstens sind solche — und ich möchte dazu auch Schwermetalle, wie Gold, Silber, Blei u. a. mehr rechnen — im Bohrmehl oder den Bohrkernen von Tiefbohrungen und in den Auswürflingen der Vulcane noch nie nachgewiesen worden. In der von dem Riesenausbruch des Krakatau herrührenden, mit mächtiger Kraft emporgeschleuderten und wahrscheinlich aus grossen Tiefen stammenden Asche zum Beispiel habe ich vergeblich nach seltenen Elementen gesucht, und das vermuthete Vorkommen eines solchen, und zwar eines neuen, in einer älteren Lava des Vesuvs hat sich als Irrthum erwiesen.

So unzulänglich nun auch die Forschung gerade nach dieser Richtung hin sein mag, so gewinnt es doch allen bisherigen Wahrnehmungen nach den Anschein, als ob der elementare Stoff, aus welchem die Erde aufgebaut ist, nach deren Oberfläche hin an Vielfältigkeit zunähme. Wenn dem aber wirklich so wäre, so läge der Gedanke an zwei Möglichkeiten nahe: die Zuwanderung von Stoff aus dem Weltraum und die Neubildung von Elementen an der Oberfläche der Erde.

Die Zuwanderung von Stoff aus dem Weltraum ist bekanntlich eine unausgesetzte, und wenn sich dieselbe bei Gelegenheit von Meteoritenfällen besonders bemerkbar macht, so erfolgt sie doch wahrscheinlich quantitativ überwiegend in Gestalt kosmischen Staubes. Aber weder die Meteorite verschiedener Fundorte noch der von A. E. Nordenskiöld<sup>1)</sup> auf den Schneefeldern der Polarzone gesammelte, als Kryokonit bezeichnete Staub, dessen ausserirdischer Ursprung kaum zu bezweifeln ist, lassen einen Gehalt an auf der Erde spärlich oder vereinzelt vorkommenden Elementen erkennen. Mithin entbehrt die Annahme eines Stoffzawachses dieser Art von aussen zur Zeit noch völlig der Begründung.

Noch weitaus unwahrscheinlicher ist die Neubildung von Elementen auf der Erde, mag die Annahme ihrer Möglichkeit auch dieselbe Berechtigung haben, wie die oft vermuthete, aber nie erwiesene Möglichkeit einer Weiterzerlegung der jetzt für einfach gehaltenen Urstoffe. Wohl deutet die spectralanalytische Untersuchung muthmaasslich heisserer und kühlerer Fixsterne auf eine sich allmählich vollziehende Stoffwandlung hin; doch würde es sich bei solcher nur um den Uebergang bereits bekannter in andere, ebenfalls bekannte Elemente handeln. Ausserdem aber walten auf jenen Gestirnen nach Temperatur und Aggregatzustand Verhältnisse ob, mit denen sich die

<sup>1)</sup> A. E. Nordenskiöld, Pogg. Ann. 151, 154.



auf der Erde herrschenden und durch deren Reifezustand bedingten gar nicht vergleichen lassen.

Offenbar ist der Zuwachs an einfachen Stoffen nach der Erdoberfläche hin, den anzunehmen man geneigt sein könnte, nur ein scheinbarer, und die Erklärung dafür ist nicht weit zu suchen. Man hat sich zu vergegenwärtigen, dass die Elemente, die an der Bildung des Wasser- und Luftmeeres theilgenommen haben, in Folge des ihnen und ihren Verbindungen eigenen Aggregatzustandes schon von Anfang an nach der Erdoberfläche gedrängt worden sind, um später unter dem Antrieb der Sonnenwärme das grosse Aufbereitungswerk zu beginnen, dem wir auf Schritt und Tritt begegnen, und welches seit ungezählten Jahrtausenden die Bestandtheile der Erdrinde in unablässiger Bewegung erhält. Die Folge davon ist nicht allein eine mechanische Sonderung des Stoffes nach dem specifischen Gewichte, sondern auch eine Umgruppierung desselben zu neuen chemischen Verbindungen, seine Anhäufung in bestimmten charakteristischen Verbindungsformen gewesen, wie solche uns beispielsweise in den verschiedenen Mineralien entgegenreten. Das Hervortreten einer Vielzahl von Elementen auf der Erdoberfläche erscheint hiernach als das Ergebniss einer durch ungemessene Zeiträume fortgesetzten Extractionsarbeit. Durch solche mechanische und chemische Concentration sind aber die Elemente, die ihr unterliegen, leichter erkennbar und gewinnbar geworden, sie vermögen sich der menschlichen Wahrnehmung nicht mehr zu entziehen, wie das bei vielen von ihnen der Fall sein würde, wenn das Material der Erdrinde Homogenität besässe.

Bezüglich der Auffindung von Elementen ist zu berücksichtigen, dass menschliche Erfahrung und Beobachtungsgabe in fortgesetzter Entwicklung, Forschungsmethoden und Forschungsmittel aber in steter Vervollkommnung begriffen sind, dieser Fortschritt aber sich naturgemäss auch in den Erfolgen kundgeben muss. H. Davy's erste elektrolytische Zerlegungen, angestellt mit Hilfe der ärmlichen Voltaschen Säule, führten im Anfange dieses Jahrhunderts zur Kenntniss des Vorhandenseins metallischer Radicale in Salzen und Erden, von deren Existenz man vorher keine Ahnung gehabt hatte, während H. Moissan<sup>1)</sup> unter Anwendung der mächtigen Ströme, über welche die Jetztzeit verfügt, das vorher fast unbekannte Fluor aus seinen Verbindungen abschied. Die Spectralanalyse hat Kenntniss vom Dasein einer ganzen Reihe von Elementen gegeben, die durch eigenartige Flammen-, Funken- oder Absorptions-Spectra gekennzeichnet sind; ja dem materiellen Nachweis eines derselben, des Heliums, ist sie insofern vorausgeeilt, als sie es auf der Sonne auffinden liess, lange bevor es als ein Bestandtheil auch der Erde erkannt wurde.

<sup>1)</sup> H. Moissan, Compt. rend. 102, 1543; 103, 203, 256.

Für die Entwicklung des menschlichen Scharfsinnes aber sprechen unter Anderem die auf das Gesetz der Periodicität gegründeten Schlussfolgerungen D. Mendelejeff's, denen zufolge die Auffindung mehrerer Elemente von durch Rechnung im Voraus festgestellten Eigenschaften zu erwarten stand, vor Allem aber spricht dafür der Umstand, dass diese Voraussage sich später auch wirklich erfüllt hat.

In das Bereich der Mendelejeff'schen Prognose, auf welche später nochmals zurückzukommen sein wird, fällt auch das 1879 von L. F. Nilson<sup>1)</sup> im Euxonit, Gadolinit und Yttritanit aufgefundene Scandium, ein Element, welches, ausser seinem Entdecker, bis jetzt wohl kaum einem anderen Sterblichen durch die Hände gegangen ist, und dessen Oxyd überhaupt nur in der Menge von wenigen Grammen existirt. Im Vergleich mit seinen ebenfalls mehr oder minder seltenen Begleitern hat das Scandium insofern hervorragende wissenschaftliche Bedeutung, als sein von Nilson zu 44 bestimmtes Atomgewicht die Identität desselben mit dem von Mendelejeff vorausgesagten Ekabor ergibt; dagegen zeigt es in seinem Oxyd, der Scandinerde, und in seinen Salzen wenig hervortretende Eigenschaften, wie das Gleiche ja auch bei den mit ihm zusammen vorkommenden und theilweise ihm nahestehenden Elementen der Fall ist.

Es ist ja bekannt, dass bereits 1794 durch Gadolin aus dem Gadolinit von Ytterby eine Erde abgeschieden wurde, die derselbe Yttererde nannte, und die später in drei Erden, die Erbinerde, die Terbinerde und die eigentliche Yttererde, zerlegt wurde. Ausser im Gadolinit wurden dieselben in einer grossen Anzahl seltener Mineralien nachgewiesen, aber die aus diesen dargestellten Oxyde zeigten durchaus nicht gleiche Beschaffenheit und gleiches Verhalten, sie erwiesen sich vielmehr als Gemenge, deren Trennung in anscheinend einheitliche Glieder sich nur mit grosser Mühe bewerkstelligen liess. Denn die darin enthaltenen Elemente zeigten keine wirklich scharfen Reactionen; man lernte sie unterscheiden durch ihre Funken-, Emissions- oder Absorptions-Spectra sowie durch ihre Atomgewichte und suchte sie von einander zu trennen durch häufige, bisweilen mehrhundertmalige Fractionirung, die sich namentlich auf partielle Ausfällung mit Kaliumsulfat oder Oxalsäure oder Ammoniak, oder aber auf die partielle Zersetzung ihrer Nitrats durch Erhitzen gründete. Es ist unmöglich und würde auch ermüdend sein, hier näher auf diese Forschungen einzugehen, die im vollen Sinne des Wortes Specialforschungen sind, und deren Ergebnisse zum Theil vielleicht noch nicht einmal ganz fest stehen. Der Hauptsache nach fallen dieselben in das letztvergangene Vierteljahrhundert und haben nicht allein genauere Kenntniss vom Scandium und Yttrium gegeben, sondern auch den Nachweis der

<sup>1)</sup> L. F. Nilson, diese Berichte 12, 554.



Existenz einer weiteren Anzahl seltener Elemente erbracht, deren Weiterzerlegung nicht unmöglich erscheint, und von denen z. B. Erbium<sup>1)</sup>, Holmium<sup>2)</sup>, Thulium<sup>3)</sup>, Dysprosium<sup>4)</sup>, Terbium<sup>5)</sup>, Gadolinium<sup>6)</sup>, Samarium<sup>7)</sup>, Decipium<sup>8)</sup> und Ytterbium<sup>9)</sup> zu nennen sind. Das von P. Barrière<sup>10)</sup> neuerdings angekündigte Lucium ist inmittelst schon wieder hinfällig geworden<sup>11)</sup>.

Gegenstand ausgedehnter Untersuchung sind ferner in letzter Zeit die hohes Interesse darbietenden Ceritmetalle Cerium, Lanthan und Didym gewesen. und zu nicht geringem Theil hat die Anstrengung eines praktischen Zieles, nämlich die Ausbildung der Gasglühlicht-Beleuchtung, den Anlass dazu gegeben. Dass das Didym kein einfacher Stoff sein könne, hat man schon lange vermuthet, aber erst Carl Auer von Welsbach<sup>12)</sup>, dem verdienstvollen Schöpfer der genannten Beleuchtungsweise, ist es 1885 gelungen, dasselbe in zwei Elemente, das Praseodym und das Neodym, zu zerlegen. Bei der späteren Verarbeitung von Monazitsand zum Material für die Herstellung der Glühkörper ist, wie die Weltausstellung zu Chicago von 1893 gezeigt hat<sup>13)</sup>, Gelegenheit genommen worden, die lauchgrün-beziehentlich rosenroth gefärbten Salze dieser merkwürdigen Ceritmetalle in grösserer Menge darzustellen, wie denn dieselben auch bereits, freilich zu hohem Preise, käuflich zu haben sind.

Die Existenz des von B. Brauner<sup>14)</sup> vermutheten Metacerium's scheint noch nicht festzustehen, und das Gleiche dürfte der Fall sein bezüglich des von K. D. Chruschtschow<sup>15)</sup> 1889 als Begleiter des Thoriums in einigen Zirkonen und im Monazit angenommenen Russium's mit dem hohen Atomgewichte von 220. Ganz wieder von der Bildfläche verschwunden sind das Jargonium Sorby's<sup>16)</sup>, das Austrium Linnemann's<sup>17)</sup>, das Norwegium

<sup>1)</sup> Cleve, Compt. rend. 91, 381.

<sup>2)</sup> Cleve, Compt. rend. 89, 478: 91, 328. <sup>3)</sup> Cleve, ebendas.

<sup>4)</sup> Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 102, 902, 1003.

<sup>5)</sup> Delafontaine, Ann. de chim. et de phys. [5] 14, 228.

<sup>6)</sup> Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 102, 902.

<sup>7)</sup> Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 89, 212.

<sup>8)</sup> Delafontaine, Compt. rend. 87, 632.

<sup>9)</sup> Marignac, Compt. rend. 87, 578.

<sup>10)</sup> P. Barrière, Chem.-Ztg. 1896, Rep. 265.

<sup>11)</sup> W. Crookes, Chem.-Ztg. 1896, Rep. 297.

<sup>12)</sup> Carl Auer von Welsbach, Monatsh. f. Chem. 6, 477.

<sup>13)</sup> Otto N. Witt, die chemische Industrie auf der Weltausstellung zu Chicago im Jahre 1893. Berlin 1894, S. 122.

<sup>14)</sup> B. Brauner, Chem. News 71, 283.

<sup>15)</sup> K. D. Chruschtschow, Chem.-Ztg. 1890, 272.

<sup>16)</sup> Sorby, diese Berichte 2, 193.

<sup>17)</sup> E. Linnemann, Monatsh. f. Chem. 7, 121.

Dahl's<sup>1)</sup>, das Actinium Phipson's<sup>2)</sup>, das Idmium Websky's<sup>3)</sup>, das Masrium Richmond's und Off's<sup>4)</sup> und ein unbenannt gebliebenes Element, welches K. J. Bayer<sup>5)</sup> im französischen Bauxit aufgefunden zu haben glaubte.

Nur als Kuriosum sei erwähnt, dass neuerdings auch ein Kosmium und ein Neokosmium aufgetaucht sind. Ihre Namen leiten sich aber ab nicht etwa von Kosmos, sondern von Kosmann<sup>6)</sup> her, der die Darstellung ihrer Oxyde; der Edelerden Kosmiumoxyd und Neokosmiumoxyd, am 26. November 1896 zum Patent angemeldet hat. Wenn Patente nicht Geld kosteten, so könnte man hierdurch an den Aprilscherz erinnert werden, den die Chemiker-Zeitung<sup>7)</sup> sich vor einigen Jahren (durch Friedr. Much) erlaubt hat, indem sie ihren Lesern die wunderbare Historie von der Entdeckung des Damarium's aufzischte.

Die Welt der chemischen Vorgänge gleicht einer Bühne, auf welcher sich in unablässiger Aufeinanderfolge Scene um Scene abspielt. Die handelnden Personen auf ihr sind die Elemente. Einem jeden derselben ist seine eigenartige Rolle zugetheilt, sei es die des Statisten oder die des Charakterdarstellers. Zu den scharfgezeichneten Bühnengestalten der letzteren Art gehören denn auch, wie sehr sie sonst an Bedeutung zurückstehen mögen, zweifellos zwei Elemente, deren Entdeckung in das jüngste Vierteljahrhundert fällt: das Gallium und das Germanium.

Das Gallium ist das erste der mit Hilfe des Funkenspectrums wirklich entdeckten, also nicht nur von anderen genauer unterschiedenen Elemente. Lecoq de Boisbaudran<sup>8)</sup> fand es am 27. August 1875 in der Zinkblende von Pierrefitte, und zwar erkannte er es an zwei auffallenden, im Violet liegenden Linien, welche diese Blende trotz ihres, wie sich später herausstellte, höchst geringen Gehaltes daran zeigte. Demn dem Ausbringen nach zu urtheilen, beträgt dieser Gehalt nur Zehntausendtheil-Procente, während derjenige der reicheren Bensberger Zinkblende doch schon Tausendtheil-Procente erreicht. Dementsprechend bot auch die Darstellung einer grösseren Menge Gallium beträchtliche Schwierigkeiten dar, denn eigentliche Galliumminerale, die man der Verarbeitung unterwerfen konnte, waren nicht bekannt und sind auch bis jetzt noch nicht gefunden

<sup>1)</sup> Tollef Dahl, diese Berichte 12, 1731; 13, 250 und 1861.

<sup>2)</sup> T. I. Phipson, diese Berichte 14, 2226 und 15, 526.

<sup>3)</sup> M. Websky, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 30, 661.

<sup>4)</sup> H. D. Richmond und Off, Chem.-Ztg. 1892, 567 und 648.

<sup>5)</sup> K. J. Bayer, Chem.-Ztg. 1894, 671.

<sup>6)</sup> Kosmann, Zeitschr. f. Elektrochemie 1896/97, 279.

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 1890, 435.

<sup>8)</sup> Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 81, 493.



worden. Und doch erschien die baldige Erlangung einer grösseren Menge Gallium im Hinblick auf die bereits oben erwähnte theoretische Speculation Mendelejeff's in hohem Grade wünschenswerth. Um ermessen zu können, mit welcher Spannung man damals der Feststellung der Eigenschaften des Galliums entgegensah, muss man sich vergegenwärtigen, dass Scandium und Germanium zu jener Zeit noch nicht bekannt waren, es also bis dahin an jedem Beweise für die Stichhaltigkeit und die Tragweite der aus dem Gesetz der Periodicität gezogenen Schlussfolgerungen fehlte. Und wahrlich, gewagt war es erschienen, wenn Mendelejeff<sup>1)</sup> in seiner 1869 an die Russische chemische Gesellschaft in St. Petersburg gerichteten Mittheilung »Ueber die Correlationen der Eigenschaften mit den Atomgewichten der Elemente: die Ueberzeugung aussprach, dass die Entdeckung unbekannter einfacher Körper, z. B. solcher vom Atomgewichte 65—75, zu erwarten stehe; mehr als gewagt, um nicht zu sagen vermessen, wenn derselbe geistvolle Forscher<sup>2)</sup> es 1871 unternahm, die Eigenschaften dreier hypothetischer Elemente, diejenigen des Ekabors, des Ekaaluminiums und des Ekasiliciums, voraus zu berechnen und in ihren Einzelheiten zu beschreiben. Nun, wo im Gallium ein neuer Elementarkörper gefunden worden war, sollte der Werth oder Unwerth der Mendelejeff'schen Theorie sich zeigen, und so drängte sich denn die Frage in den Vordergrund: Werden die Eigenschaften des Galliums Mendelejeff's Vorausbestimmung bestätigen?

Anfänglich schien es, als ob diese Erwartung sich nicht erfüllen würde; wenigstens ergab die erste, allerdings mit nur wenig Material vorgenommene Bestimmung des specifischen Gewichtes des Galliums den durchaus unzutreffenden Werth 4.7, und infolgedessen erlitt auch die Erkennung des wahren Wesens des Galliums und namentlich die seiner Stellung in der Reihe der Elemente eine Verzögerung. Da aber mehrere seiner Eigenschaften, z. B. die Fällbarkeit seiner Lösungen durch kohlen-saures Baryum, seine Neigung, basische Salze zu bilden, und seine Fähigkeit, Alaune zu liefern, ganz unzweideutig auf Beziehungen zwischen Gallium und Aluminium hinwiesen, so nahm Mendelejeff keinen Anstand, in den Memoiren der Französischen Akademie der Wissenschaften zu erklären, dass hier dasjenige Element vorzuliegen scheint, dem er bei seiner Voraussage im Jahre 1871 als dem Analogon des Aluminiums die vorläufige Bezeichnung »Ekaaluminium« gegeben habe. Und in der That führte die erneute, mit einer grösseren Menge reinen, elektrolytisch abgetrennten Galliums vorgenommene Bestimmung des specifischen Gewichtes auf die Zahl 5.9, welche genau dem Werthe entsprach, den

<sup>1)</sup> D. Mendelejeff, Journ. d. Russ. chem. Ges. 1869, 60.

<sup>2)</sup> D. Mendelejeff, Ann. Chem. Suppl. 8, 200.

Mendelejeff für das hypothetische Ekaaluminium berechnet hatte. Die gleiche Uebereinstimmung mit der Rechnung ergab später die Ermittlung der specifischen Wärme (1,08), sowie diejenige des Atomgewichtes (69,8), und damit war das Zutreffende der Voraussagung Mendelejeff's erwiesen. Rechnung und Befund hatten sich in überraschender, ja staunenswerther Weise gedeckt, und selbst die Ankündigung, dass die Flüchtigkeit des fraglichen Elementes dessen Entdeckung durch die Spectralanalyse erwarten lasse, war eingetroffen. Mit einem Male sah man sich vor die Möglichkeit gestellt, aus den Eigenschaften bekannter Urstoffe auf diejenigen unbekannter zu schliessen und deren Existenz vorauszusagen. Dazu kam noch, dass man gerade im Gallium ein höchst merkwürdiges Element von scharf ausgeprägtem Charakter gefunden hatte.

Aeusserte Mendelejeff<sup>1)</sup> damals schon, dass er eine so glänzende Bestätigung der periodischen Gesetzmässigkeit bei Lebzeiten nicht erwartet hätte, so sollte es ihm beschieden sein, später, bei der bereits erwähnten Entdeckung des Scandiums (Ekabors) durch L. F. Nilson, 1879, ganz besonders aber bei derjenigen des Germaniums (Ekasilicium) durch mich<sup>2)</sup>, 1886, noch weitere verdiente Triumphe zu feiern.

Die Entdeckung des von Mendelejeff als »Ekasilicium« prognosticirten Germaniums gemahnt an diejenige des Planeten Neptun, der ja auch, nachdem seine Existenz auf Grund der von Adams und von Leverrier angestellten Rechnungen vorhergesagt worden war, erst später, und zwar durch Galle, aufgefunden wurde. Wie hier war es keine durch günstige Umstände oder glücklichen Zufall herbeigeführte Wahrnehmung, welche den neuen Körper entschleierte, sondern er musste, nachdem einmal die erste Andeutung für seine Existenz gewonnen war, mit aller Beharrlichkeit gesucht werden. Und selten wohl ist ein Element nach Auftreten und Verhalten so zur Irreführung angethan gewesen, wie gerade das Germanium mit seinen versteckten Eigenschaften. selten aber auch hat schliesslich die eingehende Erforschung desselben eine so überraschende Uebereinstimmung zwischen Rechnung und thatsächlichem Befund ergeben, wie bei ihm. Deshalb, und weil gerade das Ekasilicium eine besonders eingehende Vorausbeschreibung erfahren hatte, die nun mit einem Male fast überwältigende Bestätigung fand, bezeichnet Mendelejeff<sup>3)</sup> auch die Auffindung des Germaniums als die wichtigste Bestätigung der Richtigkeit des periodischen Gesetzes.

Nur nach einer Richtung hin hat das Germanium die Erwartungen vollkommen getäuscht, und zwar gilt das von seinem Vor-

<sup>1)</sup> D. Mendelejeff, diese Berichte 13, 1799.

<sup>2)</sup> Cl. Winkler, diese Berichte 19, 210.

<sup>3)</sup> D. Mendelejeff. Grundlagen der Chemie, St. Petersburg 1891, S. 692.



kommen in der Natur. Wohl würde man es als Sauerstoffverbindung in seltenen nordischen Mineralien, als Begleiter des Titans und Zirkoniums, nimmermehr aber als Sulfosalz in Gemeinschaft mit verwandten Verbindungen des Arsens und Antimons auf Silbererzgängen gesucht haben. Dieser Umstand, sowie das verhältnissmässig massige Auftreten seines Erzes, des Argyrodits, hat nicht wenig dazu beigetragen, dass die Erkennung seines wahren Wesens eine Verzögerung erfuhr. Ich selbst war anfänglich geneigt, es für das hypothetische »Ekaantimon« zu halten, während Mendelejeff, allerdings auf Grund meiner ersten, noch ganz unzulänglichen Mittheilungen, in ihm das »Ekacadmium« vermuthete. Gleichzeitig aber sprach V. von Richter brieflich die Ueberzeugung aus, dass im Germanium das längst mit Spannung erwartete »Ekasilicium« vorliegen müsse, und diese Ansicht fand denn auch mit der Bestimmung des Atomgewichtes ihre Bestätigung.

Wenn somit in der Reihe der Elemente Gallium und Germanium friedlich neben einander zu stehen kamen, wie zum Beweise dafür, dass die Wissenschaft über nationalen Hader und politisches Parteigezänk erhaben ist oder doch erhaben sein soll, so ist dennoch an dem Namen »Germanium«, welchen ich dem neuen Element gegeben hatte, an gewisser Stelle starker Anstoss genommen worden<sup>1)</sup>, ja man hat allen Ernstes gefordert, dass ich diesen Namen, da derselbe »un goût de terroir trop prononcé« habe, wieder fallen lassen solle. Ich übergehe die unerquicklichen Auseinandersetzungen, zu denen diese Forderung mich zwang, und brauche wohl auch nicht hervorzuheben, dass dieselbe schon insofern eine gänzlich unberechtigte war, als ich bei jener Namengebung mich an die Beuennungsweise der vorher entdeckten Elemente Gallium und Scandium angelehnt hatte, der man doch ebensogut den erwähnten goût zum Vorwurf machen könnte.

Die Erfolge, welche Mendelejeff's kühne Speculation gehabt hatte, berechtigten zu der Annahme, dass man mit der Aufstellung des periodischen Systems einen bedeutsamen Schritt in den Lichtkreis der Erkenntniss gethan habe. Im Verlaufe von nur fünfzehn Jahren hatten sich sämtliche Voraussagen des russischen Forschers erfüllt, an die Stelle der vorher vorhanden gewesenen Lücken waren neue Elemente von genau den vorausberechneten Eigenschaften getreten: wie stand da in weiterer Folge wohl Anderes zu erwarten, als die Entdeckung eines Ekacadmiums oder eines Ekamangans, überhaupt die eines jener Elemente, welche ihrem Atomgewichte nach dazu bestimmt waren, die noch vorhandenen leeren Plätze im natürlichen System einzunehmen? Um so überraschender musste es wirken, als

<sup>1)</sup> *Moniteur scientifique*, Juni 1886, S. 691 und März 1887, S. 331.

die beiden jüngst aufgefundenen Elemente Argon und Helium solche Erwartung nicht im Mindesten rechtfertigten, ja sich überhaupt in keine Beziehung zum periodischen System bringen lassen wollten.

Nachdem Lord Rayleigh<sup>1)</sup> 1892 die Beobachtung gemacht hatte, dass der aus chemischen Verbindungen dargestellte Stickstoff um etwa ein halbes Procent leichter sei, als der aus atmosphärischer Luft erhaltene, und diese Wahrnehmung durch 1894 wiederholte Versuche bestätigt worden war<sup>2)</sup>, gelang es Lord Rayleigh und W. Ramsay<sup>3)</sup>, aus dem atmosphärischen Stickstoff ein specifisch schwereres, elementares Gas abzuscheiden, dem in Folge seiner chemischen Indifferenz der Name Argon gegeben wurde. Es ergab sich, dass dieses Gas 0.8—0.9 pCt. vom Volumen des angewendeten Stickstoffs ausmachte, und dass es sich aus diesem durch Behandlung desselben mit glühendem Magnesium oder durch fortgesetzte Einwirkung von Inductionsfunken auf sein Gemenge mit Sauerstoff isoliren liess, ja es blieb kein Zweifel darüber, dass Cavendish<sup>4)</sup> bei Vornahme des letztgenannten Versuches das nämliche Gas schon vor mehr als hundert Jahren unter den Händen gehabt hatte.

Auch in natürlichen Wässern, namentlich in Mineralquellen, sowie in Mineralien ist das Argon allein oder in Begleitung von Helium nachgewiesen worden, und für sein ausserirdisches Vorkommen spricht die Auffindung desselben in einem Meteoriten von Augusta County in Virginia, U. S. A.<sup>5)</sup>.

Während die physikalischen Eigenschaften des Argons sich als scharf ausgeprägt erwiesen haben, und namentlich sein charakteristisches Spectrum seine Unterscheidung von anderen Stoffen mit aller Bestimmtheit möglich macht, zeigt dasselbe in chemischer Hinsicht eine ganz auffallende Indifferenz. So hat es denn bis jetzt nicht gelingen wollen, den neuen Körper in der raschen, glatten Weise in Verbindungen einzuführen, wie man sie von anderen Elementen gewöhnt ist, und dieser Umstand, wie die Unmöglichkeit, einen einfachen Körper vom Molekulargewichte des Argons (39.88) ungezwungen im periodischen System unterzubringen, hat zur Aufstellung der verschiedenartigsten Ansichten über die Natur des Argons geführt. So harren denn die Fragen, ob in demselben vielleicht ein einatomiges Element vom Atomgewichte 37 vorliegen könnte, welches im System zwischen Chlor und Kalium, also in die achte Gruppe fallen würde, oder ob es als zweiatomig mit dem Atomgewichte 20 hinter das Fluor

<sup>1)</sup> Lord Rayleigh, Chem. News. 69, 231.

<sup>2)</sup> Lord Rayleigh, Proc. Royal Soc. 55, 340.

<sup>3)</sup> Lord Rayleigh und W. Ramsay, Journ. prakt. Chem. N. F. 51, 214.

<sup>4)</sup> Cavendish, Crell. Ann. 1786, 1. 99.

<sup>5)</sup> W. Ramsay, Compt. rend. 120, 1049.



und vor das Natrium zu stellen wäre, ob es allotroper Stickstoff,  $N_3$ , mit dem Molekulargewichte 42, oder ein selbständiges dreiatomiges Element,  $A_3$ , vom Atomgewichte 13 sei, es harren diese und andere Fragen zur Zeit noch der Entscheidung.

Eine das höchste Interesse in Anspruch nehmende Entdeckung war diejenige des Helium's durch W. Ramsay<sup>1)</sup>. Im Jahre 1891 machte Hillebrand<sup>2)</sup> die Wahrnehmung, dass das Uranpecherz und die demselben verwandten Mineralien beim Auflösen in Säuren oder beim Schmelzen mit kohlelsauren Alkalien oder auch beim blossen Erhitzen im Vacuum bis mehr an 3 pCt. Stickstoff zu entwickeln vermochten. W. Ramsay (a. a. O.) entwickelte dieses Gas aus Cleveit, um es spectroscopisch auf Argon zu prüfen, und fand dabei — es war das im März 1895 — dass es neben dem Argonspectrum noch eine diesem nicht zugehörige, glänzende, gelbe Linie zeigte. Diese erkannte C. Crookes<sup>3)</sup> als identisch mit der Linie  $D_1$ , welche N. Lockyer<sup>4)</sup> bereits 1868 im Spectrum der Sonnenschicht beobachtet und einem auf der Erde noch unbekanntem Elemente, dem Helium, zugeschrieben hatte. Die gleiche Linie ist später auch an dem Spectrum anderer Fixsterne, insbesondere an denen der Sterne und des Nebels des Orion, aufgefunden worden, so dass man annehmen kann, dass das Helium ein in der ausserirdischen Schöpfung in grosser Menge vorhandener Körper ist.

Auf Erden ist das Helium anscheinend sehr spärlich vertreten, ja es dürfte unter den seltenen Elementen eines der seltensten sein. Trotzdem ist man seiner Entdeckung schon mehrmals nahe gewesen. Im Jahre 1882 beobachtete Palmieri<sup>5)</sup> die Heliumlinie bei der Untersuchung eines lavaähnlichen Auswürflings des Vesuvs, ohne diese Beobachtung jedoch weiter zu verfolgen, und 1891 nahm Hillebrand am Spectrum des aus dem Uranit entwickelten Gases Linien wahr, die allem Vermuthen nach Heliumlinien gewesen sind.

Das Helium ist später in einer grossen Anzahl von Mineralien gefunden worden und zwar durchweg in Gemeinschaft mit Uran, Yttrium und Thorium. Aber auch in Mineralwässern und in der atmosphärischen Luft hat man es nachgewiesen, in letzterer freilich in äusserst geringer Menge. Die Dichte des Heliums beträgt nur 2, es ist also nächst dem Wasserstoff das leichteste aller Gase. In diesem Umstande sucht J. Stoney<sup>6)</sup> die Erklärung dafür, dass ge-

<sup>1)</sup> W. Ramsay, Chem. News, 71, 151.

<sup>2)</sup> Hillebrand, Sil. Am. Journ. [3] 38, 329; 40, 384.

<sup>3)</sup> C. Crookes, Chem. News, 71, 151.

<sup>4)</sup> N. Lockyer, Nature 5, 319.

<sup>5)</sup> Palmieri, Rend. Acc. di Napoli 20, 233.

<sup>6)</sup> J. Stoney, Chem. News 71, 67; vergl. auch Martin Mugdon, Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente. Stuttgart 1896, S. 170.

rade diese beiden Elemente im freien Zustande nur äusserst spärlich auf der Erde angetroffen werden, während sie im Weltall in ungeheuren Massen auftreten. Die relativ geringe Gravitation der Erde vermochte der Geschwindigkeit ihrer Moleküle nicht das Gleichgewicht zu halten, und so entflohen sie, soweit sie nicht vorher zur chemischen Bindung gelangt waren, aus der Erdatmosphäre und sammelten sich um die grossen Attractionscentren der Fixsterne, in deren Atmosphäre sie thatsächlich massenhaft vorhanden sind.

Von hoher Wichtigkeit ist das Studium des Heliumspectrum, weil dasselbe werthvolle Aufschlüsse über die stoffliche Natur ferner Himmelskörper in Aussicht stellt, ausserdem aber auch, worauf namentlich die klassischen Untersuchungen von Runge und Paschen<sup>1)</sup> hindeuten, die einheitliche Natur des neuen Körpers fraglich erscheinen lässt. Sollte aber, wie anzunehmen, das Helium aus zwei Gasen bestehen, für deren zweites N. Lockyer bereits den Namen Asterium vorgeschlagen hat, so müssen diese einen dem absoluten Nullpunkt nahe liegenden, noch unter  $-264^{\circ}$  fallenden Siedepunkt besitzen; denn dem Meister in der Verflüssigung der Gase, K. Olszewski<sup>2)</sup>, ist es bis jetzt nicht gelungen, das Helium in einen anderen Aggregatzustand überzuführen. Er hat es deshalb zur Füllung von Gas-thermometern zur Messung niedriger Temperaturen empfohlen.

Bis jetzt hat sich das Helium als ebenso wenig reactionsfähig erwiesen, wie das Argon, und so herrscht denn auch über seine Stellung im System noch so grosse Unklarheit, dass die darüber geäusserten Ansichten hier übergangen werden mögen.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass die Entdeckung der beiden neuen Elemente Argon und Helium Anlass zum weiteren Ausbau, wenn nicht zur Umgestaltung, des periodischen Systems geben wird, wobei vielleicht auch gewisse, jetzt noch vorhandene Unsicherheiten und Widersprüche ihre Lösung finden werden. So fügt sich z. B. das Atomgewicht des Tellurs, dessen sich in neuerer Zeit namentlich B. Brauner<sup>3)</sup> und Ludwig Staudenmaier<sup>4)</sup> angenommen haben, durchaus nicht der Forderung des periodischen Gesetzes; andererseits ist aber auch das Vorhandensein eines fremden Elementes, wie z. B. des von B. Brauner darin vermutheten *Austriacum's* in demselben nicht erwiesen. Was ferner die vielerörterte Frage, ob und

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin 1835, S. 639 und 759.

<sup>2)</sup> K. Olszewski, Anzeiger der Akad. d. Wissensch. in Krakau, Juni 1896, S. 297.

<sup>3)</sup> B. Brauner, Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch., Wien 1889, 98, 2b, 456.

<sup>4)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 10, 189.



inwieweit die Atomgewichte von Nickel und Kobalt von einander abweichen, anbelangt, so glaube ich dieselbe durch eigene Bestimmungen<sup>1)</sup> im Wesentlichen beantwortet, ausserdem aber auch<sup>2)</sup> die von Gerhard Krüss und F. W. Schmidt<sup>3)</sup> angenommene Existenz eines in diesen beiden Elementen enthaltenen dritten einfachen Körpers, der den Namen Gnomium erhalten sollte, widerlegt zu haben.

Der hier gegebene Ueberblick über die Entdeckung neuer Elemente im Verlauf der letzten fünf und zwanzig Jahre dürfte zeigen, dass die neuere Forschung auch auf diesem Gebiete grosse Regsamkeit entwickelt und bedeutsame Erfolge erzielt hat. Und doch sind jene Speculationen nur dürftig berücksichtigt worden, welche die Möglichkeit einer Weiterzerlegung des anscheinend einfachen Stoffes und umgekehrt die allmähliche Entwicklung der von Anfang an gegebenen Substanz zur Vielzahl der heutigen Elemente zum Gegenstand haben. Es sei in dieser Hinsicht nur erinnert an N. Lockyer's<sup>4)</sup> Hypothese von der Dissociation der Elemente innerhalb der Sonnenatmosphäre. Derartige Muthmaassungen werden immer und immer wieder auftauchen, sie werden aber auch Muthmaassungen bleiben, so lange nicht die Zerlegung eines bisher für zweifellos einfach gehaltenen Körpers oder die Umwandlung des einen Elementes in das andere wirklich erfolgt ist. Und doch dürfen sie nicht, als gänzlich unberechtigt, ohne Weiteres von der Hand gewiesen werden. Jeder Tag kann unerwartet zu einer Erkenntniss führen, welche der Wissenschaft neue Forschungsbahnen eröffnet. Es sind jetzt gerade vierhundert Jahre verflossen, seitdem Nikolaus Kopernikus als junger Magister der Philosophie und Medicin von der altherwürdigen Universität auf der Ulica St. Anny in Krakau schied, um in Bologna und Rom sein aufstrebendes mathematisches Talent in den Dienst der astronomischen Wissenschaft zu stellen. Sie hatten es ihm angethan, die leuchtenden Räthsel am Firmamente, und rechnend, grübelnd verfolgte er ihren Lauf, bis in ihm heiss und mächtig erst die Ahnung, dann die Gewissheit aufstieg, dass die menschentragende Erde nicht, wie vordem angenommen worden, ein fester Weltmittelpunkt, sondern dass sie eine Kugel sei, frei schwebend im All, ein Planet, gleich den anderen, um die Sonne kreisend, um sich selbst wirbelnd, gehalten, getragen durch die Wirkung der Attraction.

<sup>1)</sup> Cl. Winkler, Zeitschr. für anorgan. Chem. 8, 1.

<sup>2)</sup> Cl. Winkler, Zeitschr. für anorgan. Chem. 4, 10.

<sup>3)</sup> Gerhard Krüss und F. W. Schmidt, diese Berichte 22, 11 und 2026; ferner Zeitschr. für anorgan. Chem. 2, 235.

<sup>4)</sup> N. Lockyer, diese Berichte 6, 1554; 11, 2289; 12, 304 und 1220.

Das war eine tiefgreifende, überwältigende Erkenntnis, die den denkenden Menschen zu gänzlich veränderter Vorstellung zwang, ihn auf ein in rasendem Fluge dahinstürmendes Himmelsgeschoss versetzte und die Sonne trotz ihres scheinbaren täglichen Auf- und Niederganges am Himmel festnagelte. Uns, den Kindern der Jetztzeit, ist diese Vorstellung vollkommen geläufig geworden: aber noch mehr: Wir wissen heute, dass auch die Sonne nicht feststeht, sondern dass sie mit ihrem ganzen Stabe von Planeten und Trabanten unablässig vorwärts strebt im schrankenlosen All. Von wannen sie kommt und wohin sie geht, wissen wir freilich nicht, und wohl niemals wird man ihren Ursprung und ihr Ziel ergründen: aber wenn wir uns die Erde als einen um die Sonne schwingenden und mit dieser stetig vorwärtsdrängenden Weltenball zu denken haben, so ergibt sich, dass ihre Bahn keine geschlossene Curve, sondern dass sie eine Spirale ist. Damit giebt es aber auch für die Erde und Alles, was auf ihr ist, keine Wiederkehr an die eben verlassene Stätte. Jede neue Secunde führt unseren Planeten durch einen neuen Punkt des Weltraums, und dieser fortgesetzte Wechsel der Oertlichkeit muss zur Folge haben, dass es auf Erden auch keine Wiederkehr der Vorgänge, Erscheinungen und Erlebnisse genau vom Gepräge der früheren geben kann. Wohl werden die Bilder sich ähneln, wie ein Sonnenaufgang dem anderen ähnelt, aber sie werden sich nie scharf decken. Ja sich vielleicht im Verlauf von Zeiträumen, welche die Menschengeschichte überdauern, bis zur Unkenntlichkeit verändern.

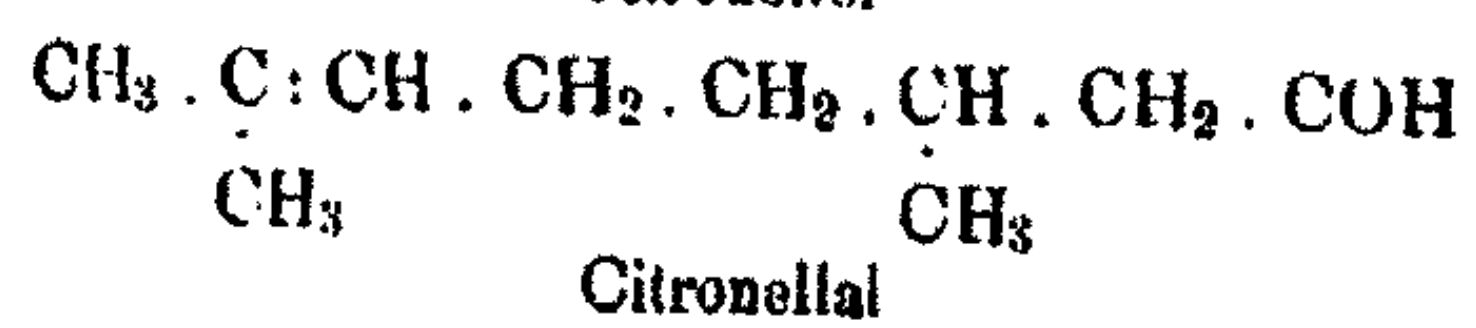
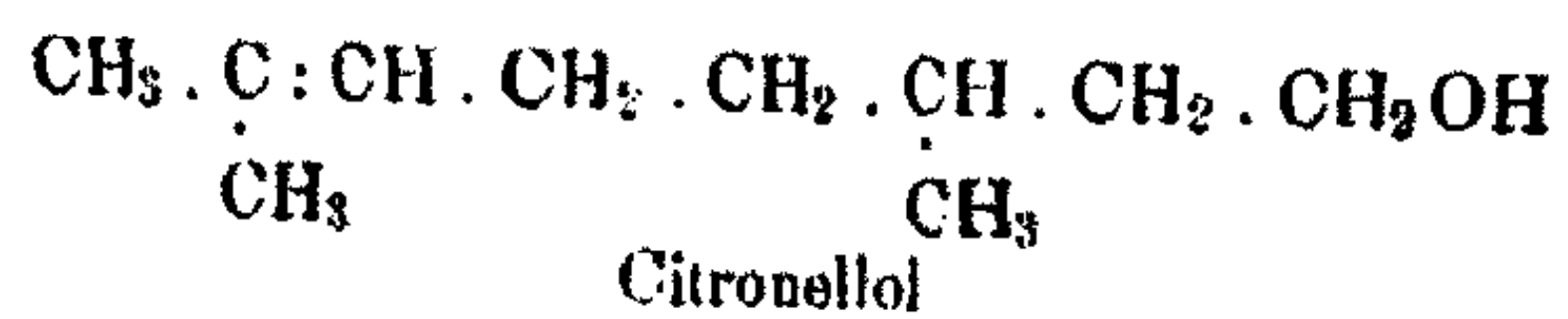
Es würde zwecklos sein, diese Andeutungen weiter auszuspinnen. sie sollen und müssen eben Andeutungen bleiben. Aber auch als solche geben sie dem bis jetzt zwar jeder Stütze entbehrenden aber trotzdem immer wieder auflebenden Gedanken an die Möglichkeit einer allmählichen Wandlung der Substanz bestimmte Richtung, indem sie künden, dass Alles, was mit uns ist, im Schraubenfluge vorwärtsstrebt in eine unbekante Unendlichkeit.



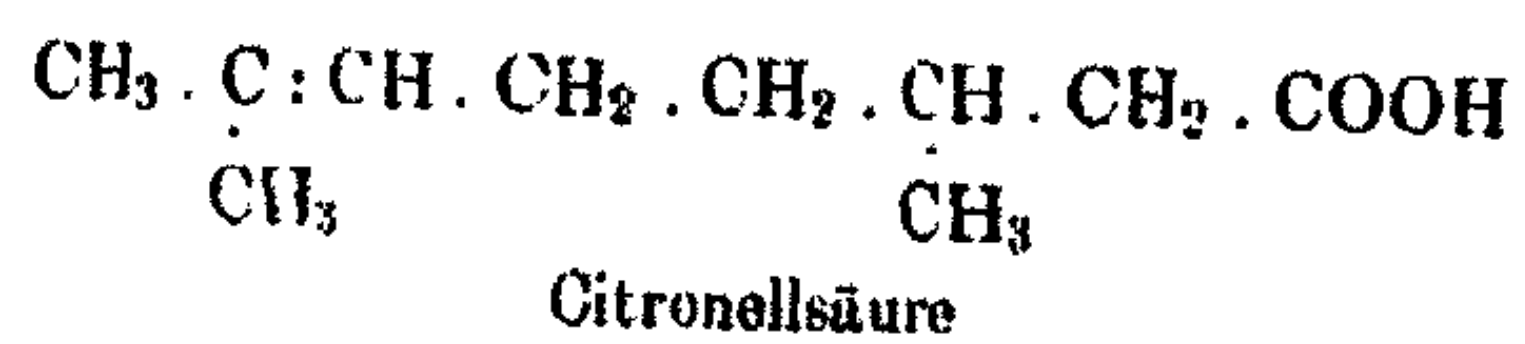
2. Ferd. Tiemann und R. Schmidt: Ueber die künstliche Darstellung von Pulegon aus Citronellal.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. December 1896 von Hrn. Tiemann.)

In einer Mittheilung über die Verbindungen der Citronellalreihe<sup>1)</sup> haben wir nachgewiesen, dass Citronellol, Citronellal und Citronellsäure drei nach den Formeln:



und



zusammengesetzte aliphatische Verbindungen sind.

Gleichzeitig thaten wir dar, dass Citronellal unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in einen nach der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  zusammengesetzten, von uns vorläufig als Isopulegol bezeichneten, secundären Alkohol übergeht, welcher durch oxydirende Agentien in das zugehörige Keton,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , von uns Isopulegon genannt, umgewandelt wird.

Die angeführten Namen Isopulegol und Isopulegon haben wir gewählt, weil die betreffenden Verbindungen sich in ihren physikalischen Eigenschaften dem natürlichen Pulegon und dem daraus darstellbaren secundären Alkohol Pulegol sehr ähnlich, und in chemischer Beziehung fast gleich verhalten.

Der Geruch der genannten Verbindungen ist zum Verwechseln ähnlich. Die Volumgewichte, einerseits von Pulegol und Isopulegol, andererseits von Pulegon und Isopulegon weichen nicht erheblich von einander ab; Pulegol und Isopulegol drehen die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach links, Pulegon und Isopulegon dagegen nach rechts. Isopulegon liefert ein bei  $120-121^\circ$  schmelzendes Oxim, während das Oxim von Pulegon nach Wallach<sup>2)</sup> bei  $118-119^\circ$  schmilzt. Das Semicarbazon des Isopulegons schmilzt bei  $173^\circ$ , der Schmelzpunkt des entsprechenden Pulegonderivates ist von A. von Baeyer<sup>3)</sup> bei  $172^\circ$  beobachtet worden.

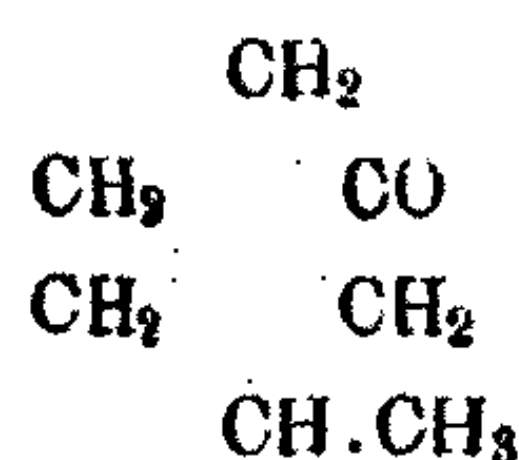
Pulegon, wie Isopulegon werden durch Kaliumpermanganat unter gleichzeitiger Bildung von Aceton in derselben Weise zu *d*- $\beta$ -Methyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 903.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 277, 160, 289, 347.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 653.

adipinsäure oxydirt. O. Wallach<sup>1)</sup> hat nachgewiesen, dass Pulegon durch Kochen mit Ameisensäure in Methyl-1-cyclohexanon-5 (cyclisches Methylhexanon),



und Aceton gespalten wird. Die nämliche Spaltung in Aceton und Methyl-1-cyclohexanon-5 haben wir<sup>2)</sup> nachgewiesen, indem wir das aus Isopulegon dargestellte bei 121° schmelzende Oxim, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NOH<sup>3)</sup>, mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure erhitzen. Im letzteren Falle wird, wie kaum bemerkt zu werden braucht, aus dem Oxim zunächst Hydroxylamin regenerirt. Neuerdings haben wir festgestellt, dass Isopulegon auch unter den von Wallach gewählten Bedingungen, genau in gleicher Weise wie Pulegon, in Aceton und Methyl-1-cyclohexanon-5 zerfällt.

Wir stellen hierunter die Eigenschaften des von uns einerseits aus Isopulegon und andererseits aus Pulegon bereiteten Methylcyclohexanons mit den von O. Wallach ermittelten Werthen zusammen.

Methyl-1-cyclohexanon-5:

	aus Isopulegon	aus Pulegon	aus Pulegon nach Wallach
Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck . . . . .	164°	164°	169°
Volumgewicht . . . . .	0.9115 bei 20°	0.9071 bei 20°	0.915 bei 21°
Brechungsindex $n_D$ . . . .	1.44305	1.44174	1.4456
Drehung im 1 dm-Rohr . .	+ 8° 15'	+ 11° 55'	nicht ermittelt

Methyl-1-cyclohexanon-5 giebt mit Natriumbisulfit geschüttelt eine krystallisirte Doppelverbindung. Die geringen Unterschiede zwischen Wallach's und unseren Beobachtungen rühren davon her, dass die von uns untersuchten Präparate mittels der Bisulfitverbindung gereinigt sind, während Wallach das ausgesiedete cyclische Methylhexanon direct untersucht hat. Ein Blick auf die obige Tabelle lehrt, dass die Methylcyclohexanone aus Pulegon und Isopulegon gleiche Eigenschaften haben. Die kleinen Unterschiede im optischen Drehvermögen beider Präparate dürften auf geringe Verunreinigungen der von Pulegon herstammenden Verbindung zurückzuführen sein, welche wir nicht in so grosser Menge dargestellt haben, um die Reinigung

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 289, 336.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 917.

<sup>3)</sup> loco citato 29, 917.

derselben durch die Bisulfiterbindung wiederholt ausführen zu können. Es ist bemerkenswerth, dass die cyclischen Methylhexanone aus Pulegon und aus Isopulegon noch optisch activ sind. Beide drehen, wie ersichtlich, die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach rechts.

Das Methyl-1-cyclohexanon-5 liefert ein bei  $43^{\circ}$  schmelzendes Oxim, wie Wallach<sup>1)</sup> und wir<sup>2)</sup> übereinstimmend beobachtet haben. Das aus Pulegon, wie das aus Isopulegon dargestellte Methylcyclohexanon ergeben beide ein bei  $178^{\circ}$  schmelzendes Semicarbazon,  $C_7H_{12}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ .

Analyse<sup>3)</sup>: Ber. für  $C_8H_{15}N_3O$ .

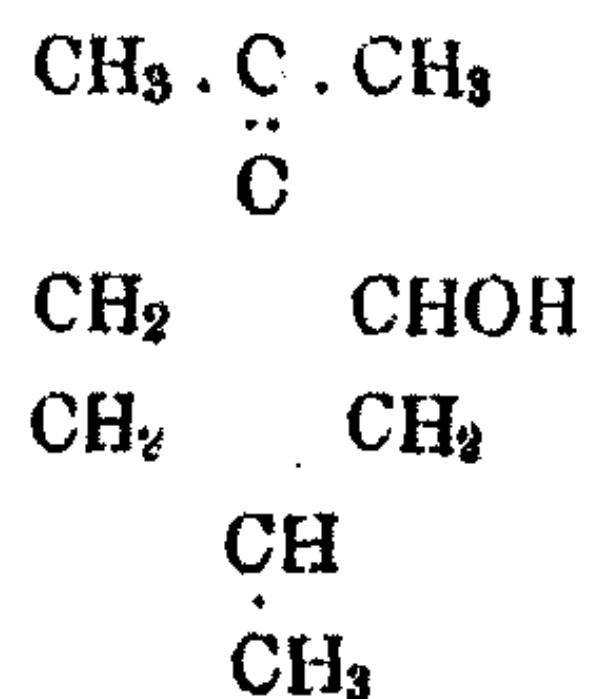
Procente: C 56.80, H 8.88, N 24.85.

Gef. I.     \*     »     56.20, » 8.85, » 24.84.

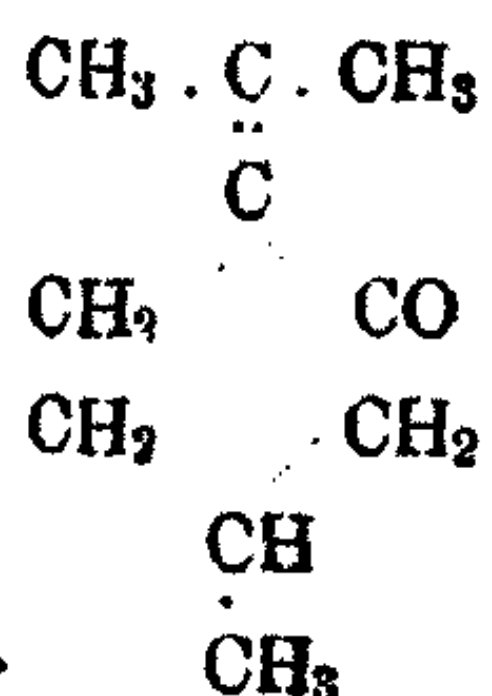
\* II.     \*     »     56.42, » 9.30.

Die Identität der Methylcyclohexanone aus Pulegon und Isopulegon ist damit nachgewiesen.

Isopulegon und Isopulegol auf der einen Seite, und Pulegol und Pulegon auf der anderen Seite zeigen, wie aus den vorstehenden Darlegungen von Neuem erhellt, eine weitgehende Uebereinstimmung ihrer physikalischen Eigenschaften und liefern unter gleichen Bedingungen genau dieselben chemischen Umwandlungsprodukte. Aus den letzteren lassen sich für Isopulegol und Pulegol zunächst nur die gleiche Formel:



ableiten, ebenso wie sich daraus für Pulegon und Isopulegon ebenfalls eine und dieselbe Formel:



ergibt.

Pulegol und Pulegon auf der einen, und Isopulegol und Isopulegon auf der anderen Seite drehen die Ebene des polarisirten Lichtstrahles

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 289, 339.     <sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 917.

<sup>3)</sup> Analyse I bezieht sich auf das aus Isopulegon, Analyse II auf das aus Pulegon dargestellte Methylcyclohexanon.



im gleichen Sinne, sie stehen daher nicht im Verhältniss von Gegenstand und Spiegelbild.

Nach dem derzeitigen Stande unserer Kenntnisse kann es, abgesehen von verschiedenen optischen Configurationen, von Verbindungen dieser Structur stereochemische Isomere nicht geben.

Isopulegol lässt sich durch Condensation von Citronellal mit Essigsäureanhydrid leicht im reinen Zustande gewinnen. Das durch Reduction von Pulegon dargestellte Pulegol ist dagegen immer mit etwas Menthol verunreinigt. Isopulegol lässt sich zu Isopulegon oxydiren. Die Oxydation geht aber in diesem Falle leicht weiter bis zur  $\beta$ -Methyladipinsäure. Das erhaltene Isopulegon ist daher schwer in reinem Zustande zu erhalten. Man kann das Isopulegon aus dem krystallisirten Oxim und dem Semicarbazon mittels verdünnter Säuren nur mit einiger Schwierigkeit regeneriren, da unter diesen Bedingungen leicht ein weiterer Zerfall des zunächst entstandenen Isopulegons in Methyl-1-cyclohexanon-5 und Aceton stattfindet. Pulegon aus Poley-Oel ist in reinem Zustande unschwer aus der krystallisirten Doppelverbindung mit Natriumbisulfit durch Soda abzuscheiden; aus Isopulegon und Natriumbisulfit haben wir dagegen eine krystallisirte Doppelverbindung bislang nicht erhalten können. Aus den soeben angeführten Gründen haben wir geögert, Isopulegon und Isopulegol auf der einen Seite, und Pulegon und Pulegol auf der anderen Seite als verschiedene chemische Verbindungen anzusprechen, obschon gewisse physikalische und chemische Eigenschaften dieser Verbindungen doch auch Abweichungen zeigten, die sich bei den häufig wiederholten Untersuchungen derselben als durchaus constant erwiesen.

Zunächst sei auf den Unterschied in den Siedepunkten hingewiesen.

Das aus Pulegon dargestellte Pulegol, in welchem allerdings geringe Mengen von Menthol vorhanden sein können, siedet unter 14 mm Druck constant zwischen 108—110°. Das Pulegol dagegen geht unter 13 mm Druck ebenso constant bei 91° über.

Der Siedepunkt des mittels der Bisulfitverbindung gereinigten Pulegons liegt unter 14 mm Druck bei 99—101°, während Isopulegon unter 12 mm Druck glatt bei 90°, also wenig niedriger als der entsprechende secundäre Alkohol, übergeht.

In chemischer Beziehung unterscheiden sich die genannten Verbindungen wie folgt:

Pulegon und Pulegol lassen sich durch Natrium und Alkohol unschwer zu Menthol reduciren; die directe Umwandlung von Isopulegon und Isopulegol in Menthol auf gleichem Wege ist dagegen trotz häufig wiederholter Versuche bislang nicht gelungen.

Beckmann und Pleissner<sup>1)</sup> haben bei längerem Digeriren von Pulegon mit verdünnter alkoholischer oder alkoholisch-ätherischer Hydroxylaminlösung ein nach der Formel  $C_{10}H_{19}NO_2$  zusammengesetztes Oxim bereitet, welches die Elemente des Wassers mehr als das normale Pulegonoxim enthält.

Die nämliche Verbindung haben auch wir unter gleichen Bedingungen aus Pulegon dargestellt, ihren Schmelzpunkt aber nicht, wie Beckmann und Pleissner angeben, bei  $157^{\circ}$ , sondern bei  $147^{\circ}$  beobachtet.

Das normale Oxim des Pulegons ist von Wallach<sup>2)</sup> durch kurzes Digeriren einer alkalischen alkoholischen Pulegonlösung mit Hydroxylamin dargestellt worden. Den Schmelzpunkt des normalen Pulegonoxims  $C_{10}H_{17}NO$  giebt Wallach bei  $118-119^{\circ}$  an und constatirt gleichzeitig, dass dasselbe mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist. Wir<sup>3)</sup> haben beobachtet, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Isopulegon zwei isomere Oxime entstehen, und zwar ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges, welches bei  $120-121^{\circ}$  schmilzt, und ein isomeres, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oxim, dessen Schmelzpunkt bei  $134^{\circ}$  liegt. Beide aus dem Isopulegon gewonnene Oxime sind, wie aus den in der soeben citirten Mittheilung veröffentlichten Analysen erhellt, nach der Formel  $C_{10}H_{17}NO$  zusammengesetzt. Ein nach der Formel  $C_{10}H_{19}NO_2$  zusammengesetztes Oxim, wie es aus dem Pulegon bei längerem Digeriren dieses Ketons mit alkoholischer Hydroxylaminlösung entsteht, bildet sich aus dem Isopulegon nicht.

In unserer ersten Mittheilung haben wir das Wallach'sche, bei  $118-119^{\circ}$  schmelzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Pulegonoxim als identisch mit dem von uns aus Isopulegon bereiteten, bei  $120-121^{\circ}$  schmelzenden, mit Wasserdämpfen ebenfalls flüchtigen Oxim angesprochen. Wenn man aber ein Gemenge von Pulegonoxim (Schmp.  $118-119^{\circ}$ ) und Isopulegonoxim (Schmp.  $120-121^{\circ}$ ) umkrystallisirt, so zeigt das Produkt einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt. Es geht daraus hervor, dass beide Verbindungen doch verschieden von einander sind.

Das Semicarbazon des Pulegons hat A. von Baeyer<sup>4)</sup> beschrieben und den Schmelzpunkt desselben bei  $172^{\circ}$  beobachtet. Wir haben diesen Versuch wiederholt und genau dasselbe Resultat erhalten. Das in gleicher Weise bereitete Semicarbazon des Isopulegons schmilzt bei nahezu derselben Temperatur, nämlich bei  $173^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 262, 6.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 277, 160; 289, 347.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 915.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 653.

Stickstoffbestimmung: Ber. f.  $C_{11}H_{19}N_3O$ .  
 Procente: N 20.10  
 Gef. „ „ 20.31.

Wenn man ein Gemenge aus den Semicarbazonen des Pulegons und Isopulegons in siedendem Alkohol löst, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit Krystalle ab, welche einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt als die beiden Componenten des Gemenges zeigen. Auch die Semicarbazone des Pulegons und Isopulegons dürfen daher nicht länger, wie wir es in unserer ersten Mittheilung gethan haben, als identisch angesprochen werden.

Die mitgetheilten Thatsachen beweisen, dass man es in dem Isopulegol und Isopulegon mit Verbindungen zu thun hat, welche trotz der angeführten Uebereinstimmungen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften und trotzdem sich ihren Umsetzungen zufolge, einerseits für Isopulegol und Pulegol, andererseits für Isopulegon und Pulegon, zunächst die gleichen chemischen Structurformeln ableiten lassen, dennoch als verschiedene chemische Individuen anzusprechen sind.

Diese Schlussfolgerung gründet sich auf die Ergebnisse einer grösseren Anzahl von neuerdings angestellten Versuchen. Im Verlaufe derselben sind die Methoden zur Bereitung von Isopulegol und Isopulegon verbessert worden. Wir lassen daher hierunter eine kurze Beschreibung dieser Verfahren folgen.

#### Darstellung von Isopulegol, $C_{10}H_{18}O$ .

Dieselbe geschieht zweckmässig wie folgt:

150 g Citronellal werden mit 100 g Essigsäureanhydrid circa 20 Stunden im Oelbade bei  $160-180^\circ$  digerirt.

Man nimmt das Product in Alkohol auf, fügt 150 g Kaliumhydrat hinzu und treibt das gebildete Isopulegol nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade im Dampfströme über. Die Ausbeute an Isopulegol beträgt dabei 66 pCt. vom Gewicht des angewandten Citronellals. Der Alkohol ist durch Umwandlung in das entsprechende Natriumsalz der Pulegylesterphtalsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOC}_{10}H_{17} \\ \text{COONa} \end{matrix}$ , leicht zu reinigen. Er siedet unter 12 mm Druck bei  $91^\circ$  und zeigt einen mentholartigen Geruch. Er dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahles im 1 dm-Rohr um  $2^\circ 40'$  nach links.

Volum Gewicht bei  $17.5^\circ = 0.9154$ .

Brechungsindex  $n_D^{20} = 1.47292$ .

Molekularrefraction. Berechnet für  $C_{10}H_{18}O = 47.16$ .

Gefunden: 47.20.

Isopulegol zeigt sich bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs durchaus beständig. Wie wir oben bereits hervorhoben, lässt sich Isopulegol nicht direct zu Menthol reduciren.



Darstellung von Isopulegon,  $C_{10}H_{16}O$ .

Die Darstellung von Isopulegon aus Isopulegol, welche, wie erläutert wurde, Schwierigkeiten bietet, ist schliesslich auf folgendem Wege gelungen.

Man schüttelt 100 g Isopulegol mit einem Liter Wasser zu einer Emulsion und setzt nach und nach eine noch heisse Lösung von 150 g Kaliumdichromat und 200 g concentrirter Schwefelsäure in 600 g Wasser hinzu, so zwar, dass die Oxydation im Verlaufe von 30 Minuten vollendet ist. Die Oxydationsproducte werden sofort im Dampfströme abgeblasen. Das dabei erhaltene rohe Isopulegon siedet unter 14 mm Druck bei  $82-95^{\circ}$  d. h. nur wenig niedriger als rohes Isopulegol. Das rohe Isopulegon wird in verdünnter alkoholischer Lösung mit einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung versetzt. Nach Verlauf von 2-3 Stunden krystallisirt das gebildete Isopulegonsemicarbazon vollständig aus. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, und die dabei erhaltenen gut ausgebildeten Krystallnadeln wurden durch alkoholische Schwefelsäure zersetzt. Man löst zu dem Ende 40 g gereinigtes Semicarbazon in 800 ccm Alkohol unter Zusatz von etwas Aether, fügt 40 g 50 proc. Schwefelsäure hinzu und überlässt das Gemenge sich selbst. Es scheidet sich daraus nach kurzer Zeit Semicarbazidsulfat in Krystallen ab. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, und der Aetherückstand im Dampfströme übergetrieben. Dabei destillirt reines Isopulegon, welches unter 12 mm Druck bei  $90^{\circ}$  ohne Vorlauf und Rückstand übergeht.

Drehung im 1 dm-Rohr:  $+10^{\circ}15'$

Volumgewicht bei  $17\frac{1}{2}^{\circ}$ : 0.9213

Brechungsindex  $n_{D} = 1.4690$ .

Molkularrefraction: Berechnet  $C_{10}H_{16}O$   $|\bar{r}$ : 45.82

Gefunden: 45.98.

Eine Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung regenerirt aus dem so dargestellten Isopulegon sofort das bei  $173^{\circ}$  schmelzende Semicarbazon. Mit Hydroxylamin wird das Gemenge der bereits erwähnten Oxime erhalten, von denen das mit Wasserdämpfen flüchtige bei  $120-121^{\circ}$ , das andere bei  $134^{\circ}$  schmilzt.

Isopulegon liefert, selbst wenn man es wochenlang mit einer Natriumbisulfatlösung schüttelt, der man auf 200 Theile 50 Theile Alkohol hinzugefügt hat (siehe A. von Baeyer, Darstellung der Natriumbisulfatverbindung des Pulogons, diese Berichte 28, 652) keine krystallisirte Doppelverbindung.

Isopulegon geht bei der Einwirkung von Natrium und Alkohol wohl in Isopulegol zurück, wird dadurch aber nicht weiter zu Menthol reducirt.

### Umwandlung des Isopulegons in Pulegon.

Nachdem wir erkannt hatten, dass Pulegon und Isopulegon verschiedene chemische Verbindungen sind, haben wir uns alsbald bemüht, das Isopulegon in Pulegon umzuwandeln, lange Zeit aber ohne Erfolg.

Verdünnte Säuren, organische wie anorganische, greifen die Verbindung entweder nicht an oder zersetzen sie theilweise oder ganz zu Aceton und Methylcyclohexanon. Alkoholisches Kaliumhydrat verharzt Isopulegon wie Pulegon fast vollständig beim Erhitzen, selbst wenn der Alkaligehalt ein nur geringer ist. Eine Aufspaltung des im Isopulegon und Pulegon enthaltenen Kohlenstoffatomringes unter Bildung von Citronensäure konnte dadurch ebenfalls nicht bewirkt werden. Die Ueberführung des Isopulegons in Pulegon ist aber schliesslich auf folgendem Wege gelungen:

Ein Theil Isopulegon wird mit 20 Theilen einer 5 procentigen Lösung von Baryumhydrat 50—60 Stunden mittels der Schüttelmaschine geschüttelt, oder eine Mischung von 1 Theil Isopulegon mit 20 Theilen 5 procentiger Barytlösung und 20 Theilen Alkohol während des gleichen Zeitraumes bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. In dem einen, wie dem anderen Falle ist die Umwandlung vollständig.

Das zum Versuche angewandte Isopulegon siedet unter 15 mm Druck bei 93°, nach der Umwandlung unter 15 mm Druck bei 99° bis 103°.

Unter der Einwirkung von Hydroxylamin konnte aus dem umgewandelten Isopulegon leicht das von Beckmann und Pleissner zuerst beschriebene, die Elemente eines Moleküles Wassers mehr enthaltende Oxim von der Formel  $C_{10}H_{19}NO_2$  und dem Schmp. 147° dargestellt werden, während das nicht umgewandelte Isopulegon bei der Behandlung mit Hydroxylamin nach wie vor das bei 120—121° schmelzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Oxim, und gleichzeitig das bei 134° schmelzende, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, im Benzol leicht lösliche Oxim gab.

Bei der Analyse des aus dem Umwandlungsproducte dargestellten, bei 147° schmelzenden Oxims von der Formel  $C_{10}H_{19}NO_2$  wurden die nachstehenden Werthe erhalten:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{19}NO_2$ .

Procente: C 64.86, H 10.27.

Gef. » » 64.60, » 10.71.

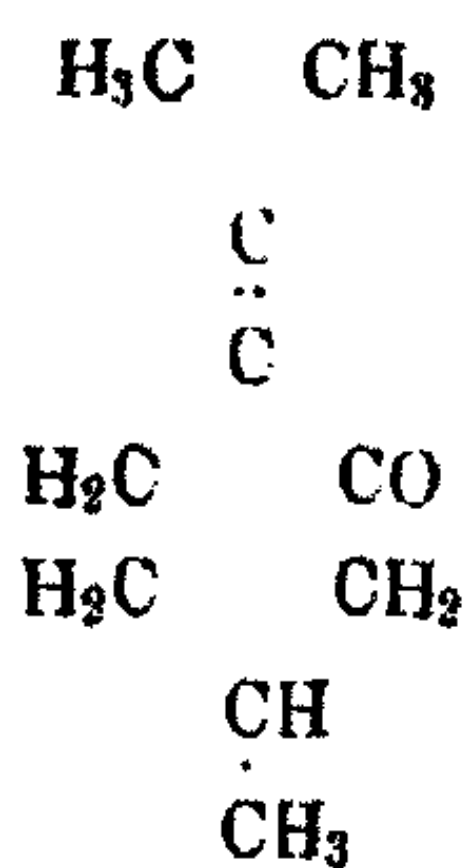
Wir haben uns durch besondere Versuche überzeugt, dass Isopulegon auch nach monatelangem Stehen selbst nicht theilweise in Pulegon übergeht. Um die Identität des aus Isopulegon dargestellten Umwandlungsproductes mit Pulegon noch weiter darzuthun, haben wir nicht unterlassen, auch die Bisulfiddoppelverbindung desselben darzu-



stellen. Isopulegon giebt, wie wir bereits bemerkt haben, mit Natriumbisulfit keine krystallisirende Doppelverbindung. Die Bisulfitdoppelverbindung des künstlichen Pulegons wurde erhalten, indem man 25 Theile desselben während eines Zeitraumes von 10 Tagen mit einer Mischung von 70 ccm gesättigter Natriumbisulfitlösung und 20 ccm Alkohol schüttelte. Die gebildeten Krystalle wurden abgesaugt und mit Alkohol sorgfältig gewaschen. In der Kälte wird die Bisulfitdoppelverbindung des Pulegons von Kalilauge nur langsam zersetzt, bei gelindem Erwärmen wird daraus jedoch sofort das Keton abgespalten. Das so isolirte reine Pulegon wurde im Dampfstrom übergetrieben und darnach im Vacuum gesiedet. Wir stellen die Eigenschaften, welche es nach dieser Behandlung zeigte, mit denjenigen zusammen, welche das natürliche Pulegon und das Isopulegon besitzen:

	Künstlich dargestelltes Pulegon:	Natürliches Pulegon:	Isopulegon:
Siedepunkt:	97—98° unter 13 mm Druck	100—101° unter 15 mm Druck (A. v. Baeyer)	90° unter 12 mm Druck
Specif. Gewicht bei 17½°	0.9368	0.9323 (Bockmann u. Pleissner)	0.9213
Drehvermögen $\alpha_D$	+ 18° 9'	+ 22.94° (A. v. Bayer)	+ 10° 15'
Brechungsindex $n_D$	1.4865	1.4846	1.4690.

Die angeführten Werthe beweisen, dass das künstlich dargestellte und das natürliche Pulegon identisch, aber verschieden von dem Isopulegon sind. Wie ist nun diese Verschiedenheit theoretisch zu deuten? Die aus dem Abbau sich für Pulegon und Isopulegon ergebenden Strukturformeln sind dieselben und durch das nachstehende Schema zum Ausdruck zu bringen:



Pulegon und Isopulegon sind auch nicht verschiedene optische Configurationen, denn beide drehen die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach derselben Richtung. Eine andere Raumisomerie, z. B. Cis-Trans-Isomerie lässt die obige Formel nicht zu.

Die geschilderten Verhältnisse zwingen dazu, die Frage aufzuwerfen, ob etwa unsere derzeitigen Formeln nicht ausreichen, alle vor-

kommenden Isomeriefälle zum Ausdruck zu bringen, ob es also bereits an der Zeit ist, nach anderen Formelausdrücken zur Deutung so aussergewöhnlicher Isomeriefälle zu suchen. Es erscheint uns keineswegs ausgeschlossen, dass die derzeitigen chemischen Formeln sich schliesslich als unzureichend für alle zu constatirenden Isomeriefälle erweisen werden. Aus einem einzigen aussergewöhnlichen Isomeriefall darf indessen unseres Erachtens noch nicht auf die Unzulässigkeit unserer Formeln geschlossen werden. Wir haben daher nicht unterlassen, noch einer Deutung der erwähnten Isomerie im Sinne unserer derzeitigen theoretischen Anschauungen zu suchen, und glauben zu dem Ende die nachstehend erörterte Möglichkeit ins Auge fassen zu sollen.

Es ist keineswegs erwiesen, dass sich aliphatische Verbindungen immer oder auch nur in der Regel zu sechsgliedrigen Kohlenstoffatomringen schliessen. Unter den natürlichen Verbindungen sind nach unseren Erfahrungen solche in grösserer Anzahl vorhanden, welche im Molekül einen fünfgliederigen Atomring enthalten. Wir verweisen zum Beleg des Gesagten auf die bei der Untersuchung des Camphers und des Terpentins gemachten Erfahrungen. Die von uns untersuchten Verbindungen mit einem fünfgliederigen Kohlenstoffringe im Moleküle gehen indessen sämtlich, wenn man sie geeigneten Bedingungen aussetzt, in Verbindungen mit einem sechsgliedrigen Kohlenstoffringe über. Es muss daher die Eventualität ins Auge gefasst werden, dass bei künstlich herbeigeführten Ringschliessungen aliphatischer Körper zunächst Verbindungen mit einem fünfgliederigen Kohlenstoffring entstehen. Von Verbindungen der letzteren Art sind mehrere genau erforscht. Unter diesen befindet sich das von W. Hantzschel und J. Wislicenus<sup>1)</sup> dargestellte Cyclopentanon (Adipinketon), welches bei 130–135° siedet. Das  $\beta$ -Methylderivat dieses Körpers hat F. W. Semmler<sup>2)</sup> durch trockene Destillation von  $\beta$ -methyladipinsäurem Calcium dargestellt und den Siedepunkt der Verbindung unter Atmosphärendruck bei 141–143° beobachtet. Das Cyclohexanon ist zuerst von A. v. Bueyer<sup>3)</sup> durch Destillation von *n*-Pimelinsäure mit Kalk dargestellt und als eine bei 151–152° siedende Flüssigkeit beschrieben worden. Das Methylcyclohexanon, von dem wiederholt in dieser Abhandlung die Rede gewesen ist, (siehe auch O. Wallach Ann. 289, 338) siedet unter Atmosphärendruck bei 164°.

Aus den vorstehenden Angaben ersieht man erstens, dass die Methylivate der Hexanone und Pentanone höher siedeln als die nicht methylirten cyclischen Ketone, und zweitens, dass der Siedepunkt des Cyclohexanons (152°) höher liegt als der des Methylcyclopentanons von der gleichen Bruttoformel (bei 142°).

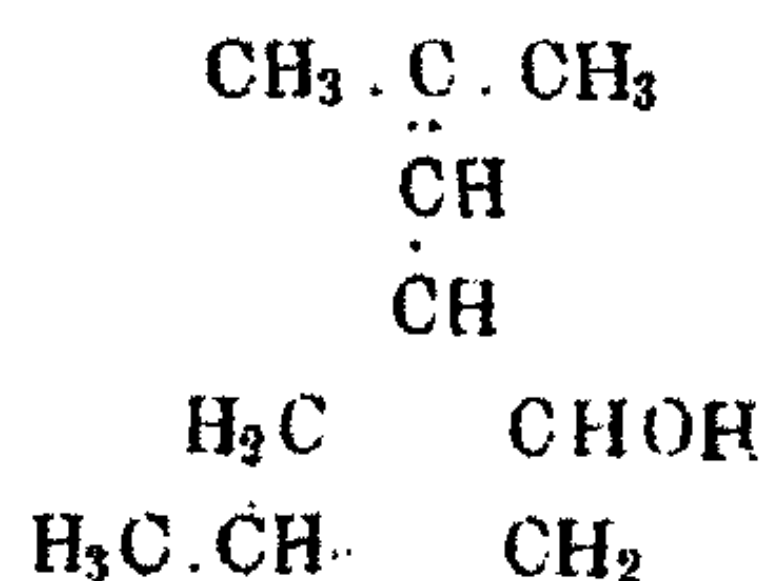
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 312.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3517.

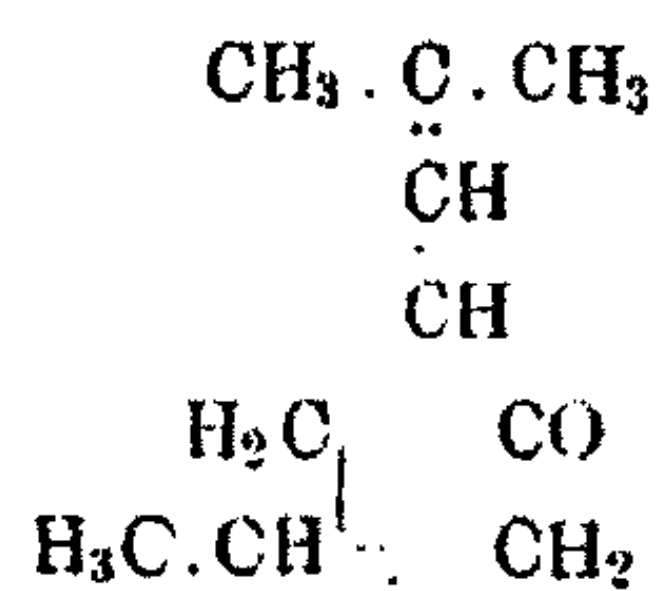
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 278, 100.

Der Siedepunkt des Palegons liegt bei 97—98° unter 13 mm Druck, der des Isopulegons bei 90° unter 12 mm Druck. Ebenso wie das Methylcyclopentanon (142°) niedriger siedet wie das isomere Cyclohexanon (152°) zeigt also auch das Isopulegon einen niedrigeren Siedepunkt als das Palegon.

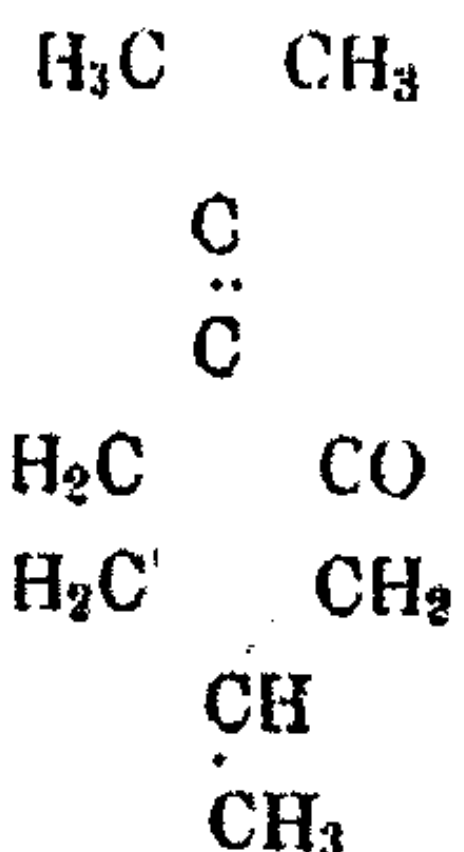
Die angeführten Siedepunkte scheinen uns auf die Möglichkeit hinzudeuten, dass Citronellal unter der Einwirkung von Condensationsmitteln zunächst in einen Alkohol: Isopalegol von der Formel:



übergeht, dass das zugehörige Keton (Isopulegon):



unter der Einwirkung starker chemischer Agentien und gleichzeitiger Ringerweiterung leicht in Palegon



umzuwandeln ist, und dass es aus diesem Grunde bei dem Abbau dieselben Producte, wie das Palegon selbst, liefert.

Weitere Versuche werden ergeben, ob die vorstehend erörterte Hypothese sich als zutreffend und brauchbar erweist.

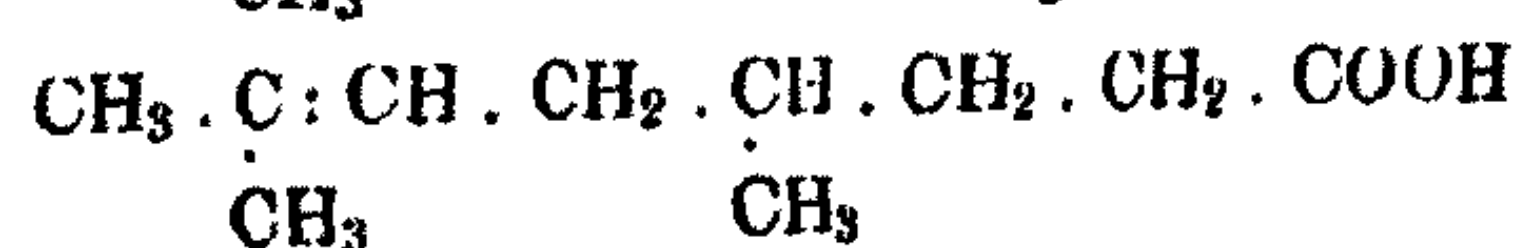
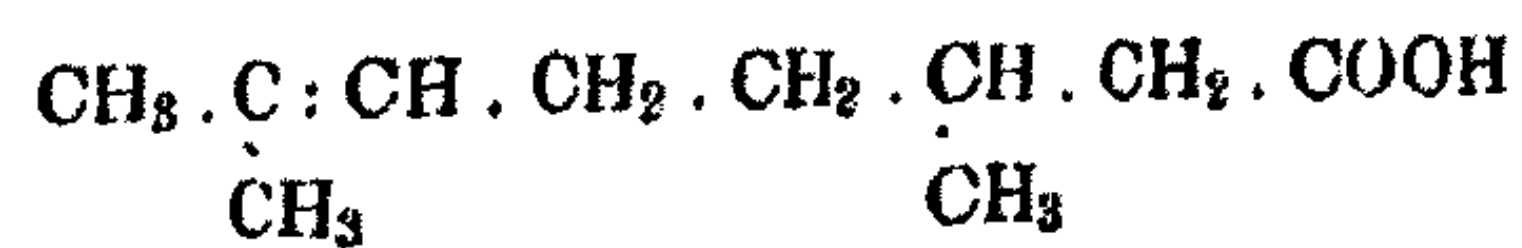
Berlin und Holzminden, im December 1896.



8. Ferd. Tiemann und R. Schmidt: Ueber *d*- und *l*-Con-  
figurationen in der Citronellalreihe.

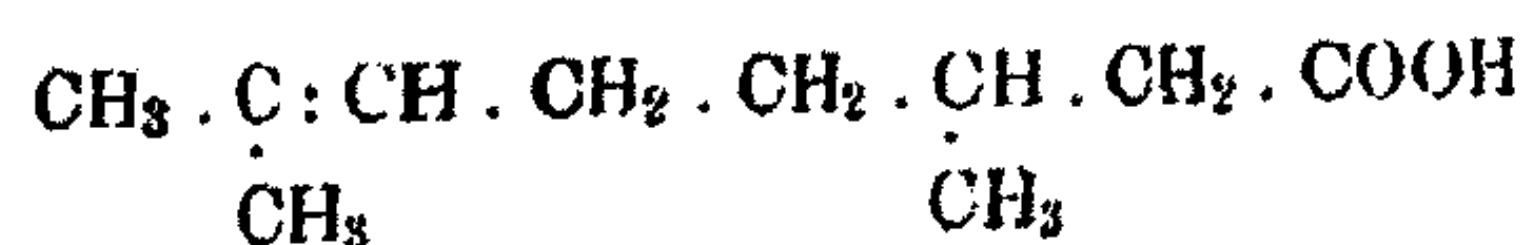
(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Dec. 1896 von Hrn. Tiemann.)

Im Frühling des Jahres 1896 haben wir<sup>1)</sup> die chemische Constitution der Verbindungen der Citronellalreihe endgültig klar gestellt. Der von uns geführte Constitutionsnachweis wird, wie wir kaum noch besonders zu betonen brauchen, durch die in der vorstehenden Mittheilung gemachte Hypothese, dass in Isopulegol und Isopulegon Verbindungen mit einem fünfgliederigen Kohlenstoffringe vorliegen, in keiner Weise berührt. Die Bildung von Aceton und  $\beta$ -Methyladipinsäure bei directer Oxydation von Citronellol, Citronellal und Citronellsäure mit Kaliumpermanganat lässt nur darüber noch einen Zweifel zu, ob in diesen Verbindungen, wie dies die folgenden Formeln:



für Citronellsäure zum Ausdruck bringen, die eine Methylgruppe in der  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Stellung zu den Gruppen  $\cdot\text{COOH}$ ,  $\cdot\text{CHO}$  und  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  stehen.

Diese Frage ist durch die indirecte Darstellung von Methyl-1-cyclohexanon-5 aus Citronellal endgültig entschieden, da daraus mit Sicherheit hervorgeht, dass nur die  $\beta$ -Stellung des betreffenden Methyls für die genannten Verbindungen und also für die Citronellsäure nur die Formel:



in Frage kommen kann.

In der zuerst citirten Abhandlung haben wir dargethan, dass in dem natürlich vorkommenden Citronellal ein reines Glied der *d*-Reihe vorliegt, und dass man ausgehend von dem reinen *d*-Citronellal ( $\alpha_D + 12^\circ 30'$ ) durch Reduction zu reinem *d*-Citronellol ( $\alpha_D + 4^\circ$ ) gelangen kann. Denn beide Verbindungen geben bei der Aboxydation reine *d*- $\beta$ -Methyladipinsäure vom Schmelzpunkte  $84-85^\circ$ , welche in 33procentiger wässriger Lösung im 1 dem-Rohr  $2^\circ$  nach rechts dreht.

Ein reines Glied der *l*-Citronellalreihe ist das *l*-Rhodinol, welches nach den von uns angegebenen Verfahren<sup>2)</sup> leicht aus dem Rosenöl isolirt werden kann. Wir haben uns nun bemüht, noch andere Glieder der *d*- und *l*-Citronellalreihe im reinen Zustande zu gewinnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 903.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 921.

Die Umwandlung der Citronellole in Citronellale durch oxydierende Agentien bietet erhebliche Schwierigkeiten dar. Wir haben zunächst die Aboxydation des *d*-Citronellols als der weniger kostspieligen Verbindung zu dem zugehörigen Aldehyde und der zugehörigen Säure studirt. Selbst kleine Mengen von Citronellal lassen sich in Form des Citronellalsemicarbazons nachweisen; wir erörtern daher zunächst die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung.

Sie scheidet sich in quantitativer Ausbeute ab, wenn man zu einer verdünnten alkoholischen Lösung von Citronellal im Ueberschuss eine Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung fügt. Das sich in kurzer Zeit dabei bildende Semicarbazon löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Ligroin und nicht in Wasser. Zum Zwecke der Reinigung versetzt man die concentrirte Chloroformlösung mit Ligroin und stellt das Gemisch in eine Kältemischung, wobei sich das Semicarbazon des *d*-Citronellals in weissen, bei 82.5° schmelzenden Blättchen ausscheidet.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{21}N_3O$ .

Procente: C 62.56, H 9.95, N 19.91.

Gef. » » 62.42, » 10.06, » 20.03.

Die Oxydation des *d*-Citronellols wurde, wie folgt, ausgeführt:

50 g reines *d*-Citronellol wurden mit einer Mischung von 60 g Kaliumdichromat, 50 ccm concentrirter Schwefelsäure und 300 ccm Wasser kräftig durchgeschüttelt. Dabei steigt die Temperatur schnell auf 70—80°, und es scheidet sich nach kurzer Zeit eine dicke, braune Chromverbindung ab, welche alle vorhandenen öligen Substanzen aufgenommen hat. Bei fortgesetztem Schütteln wird die Chromverbindung weicher, indem sich von derselben ein Oel absondert; nach 20—30 Minuten ist die Oxydation beendet, was sich durch Sinken der Temperatur zu erkennen giebt. Die grösste Menge der braunen Chromverbindung befindet sich aber noch am Boden des Gefässes. Man schüttelt daher die ganze Masse in demselben Gefäss wiederholt mit Aether aus, welcher einen Theil der Chromverbindung mit tiefbrauner Farbe löst und den Rest als schwarzbraunes Pulver zurücklässt. Die ätherische Lösung wird durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge entfärbt und der Aetherrückstand im Dampfströme abgetrieben. Man erhält dabei etwa 30 pCt. flüchtiger Producte, während 20 pCt. eines Oeles in dem Destillationsgefässe zurückbleiben. Diese schwer flüchtigen Antheile bestehen aus Citronellsäure-Citronellylester,  $C_{10}H_{17}OOC_{10}H_{19}$ , aus welchem durch Verseifen reine *d*-Citronellsäure neben *d*-Citronellol gewonnen werden kann. Die flüchtigen Producte geben, durch Aetherextraction isolirt, mit Natriumbisulfit geschüttelt, nur geringe Mengen der Bisulfitverbindung des Citronellals, aus welcher *d*-Citronellal in bekannter Weise isolirt und durch



Umwandlung in das bei 82.5° schmelzende Semicarbazon als solches charakterisirt wurde.

Die durch Schütteln mit Natriumbisulfatlösung von *d*-Citronellal befreiten, mit Wasserdämpfen flüchtigen Oxydationsproducte des *d*-Citronellols enthalten noch Ketone, denn es scheiden sich daraus bei der Behandlung mit einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat und überschüssigem Natriumacetat krystallisierende Semicarbazone ab, deren Schmelzpunkt zunächst gegen 160° beobachtet wurde und nach wiederholtem Umkrystallisiren auf über 170° stieg. Die so dargestellten Semicarbazone bestehen, wie aus dem Habitus der Krystalle hervorgeht, aus dem Semicarbazon des Isopulegons, Schmp. 173°, dem kleine Mengen von dem Semicarbazon des Methyl-1-cyclohexanon-5 beigewengt sein dürften. Die Bildung beider Verbindungen ist leicht unter den angegebenen Bedingungen erklärlich, da das bei der Oxydation gebildete *d*-Citronellal in saurer Lösung zu Isopulegol condensirt, und dieses weiter zu Isopulegon oxydirt, bezw. unter Acetonabspaltung in Methyl-1-cyclohexanon-5 umgewandelt wird. Das Hauptproduct der Einwirkung eines Oxydationsgemisches von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf *d*-Citronellol ist indessen die *d*-Citronellsäure. Dieselbe ist zum Theil im freien Zustande vorhanden und wird von der zur Entfärbung des Aethers verwandten Natronlauge aufgenommen, aus der sie leicht gewonnen werden kann. Ein anderer Theil bildet als Citronellsäure-Citronellylester die öligen mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Oxydationsproducte des *d*-Citronellols. Wir haben aus der Natronlauge, sowie durch Verseifen des öligen Rückstandes ca. 20 pCt. von dem Gewichte des zur Oxydation angewandten Citronellols an Citronellsäure erhalten. Die *d*-Citronellsäure siedet unter 12 mm Druck bei 141–143°.

Refractionsindex  $n_D = 1.4541$ . Drehung im 1 dm-Rohr + 6° 5' bei 20°.

Die Säure ist vollständig identisch mit der aus dem *d*-Citronellnitril<sup>1)</sup> erhältlichen *d*-Citronellsäure. Der Siedepunkt des Nitrils liegt indessen nicht, wie F. W. Semmler<sup>2)</sup> angegeben hat, unter 14 mm Druck bei 94°, sondern bei 104–106°.

#### Aboxydation von *l*-Citronellol (Rhodinol) aus Rosenöl.

Bei der Behandlung von *l*-Citronellol mit dem Beckmann'schen Oxydationsgemisch beobachtet man genau dieselben Erscheinungen wie bei der Aboxydation des *d*-Citronellols mit demselben Oxydationsmittel. Die Bildung des *l*-Citronellals konnte durch Darstellung der gut krystallisierenden Natriumbisulfidverbindung dieses Aldehydes nachgewiesen werden. Die Kostbarkeit des Ausgangsmaterials, *l*-Citronellol,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 905.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2255.



hat uns verhindert, grosse Mengen von diesem Aldehyd herzustellen und das Semicarbazon desselben zu analysiren. Wir können indessen constatiren, dass das aus der Bisulfitverbindung abgeschiedene *l*-Citronellal einen ähnlichen, noch etwas süsslicheren Geruch als das *d*-Citronellal besitzt, aber allem Anschein nach weit zersetzlicher als *d*-Citronellal ist. Einen Aldehyd von genau denselben Eigenschaften, wie sie das aus dem *l*-Citronellol dargestellte *l*-Citronellal zeigt, haben wir auch aus dem Rosenöl isolirt, aber ebenfalls nur in sehr kleinen Mengen erhalten. Als Hauptproduct der Oxydation des *l*-Citronellols entsteht wiederum in einer Ausbeute von ca. 20 pCt. die entsprechende Säure, *l*-Citronellsäure, welche auf gleichem Wege wie die *d*-Citronellsäure aus den mit Wasserdämpfen nicht, bezw. schwer flüchtigen Oxydationsproducten des *l*-Citronellols isolirt werden kann. Sie bildet ein farbloses unter 14 mm Druck bei 143--144° siedendes Oel.

Refractionsindex der öligen *l*-Citronellsäure  $n_D = 1.4556$  bei 20°. Drehung im 1 dm-Rohr  $-6^\circ 15'$ .

Wir haben die Säure in Form ihres in Wasser unlöslichen, beständigen Silbersalzes mit nachstehenden Resultaten analysirt:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}O_2Ag$ .

Procente: C 43.32, H 6.14, Ag 38.99.

Gef. » » 43.18, » 6.11, » 38.87.

Aus den mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oxydationsproducten des *l*-Citronellols konnte, nachdem wir daraus das vorhandene *l*-Citronellal durch Schütteln mit Natriumbisulfitlösung abgetrennt hatten, wiederum mittels einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung ein krystallisirendes Semicarbazon abgeschieden werden, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 168° beobachtet wurde. Auch dieses Semicarbazon stellt der Hauptsache nach das Semicarbazon des Isopulegons dar, wie sich aus einem Vergleich des Krystallhabitus der beiden betreffenden Verbindungen ergab. Voraussichtlich entsteht aus *l*-Citronellal unter den mehrfach erwähnten Oxydationsbedingungen *l*-Pulegon, welches bei dem Erhitzen in saurer Lösung ebenfalls theilweise in Methyl-1-cyclohexanon-5 überzugehen scheint. Der etwas zu niedrig gefundene Schmelzpunkt des Isopulegonsemicarbazons dürfte sich auf diese Weise erklären.

#### Oxydation des Citronellols aus Réunion-Geraniumöl (Réuniols) mit Beckmann'scher Mischung.

Die Alkohole<sup>1)</sup> des Réunion-Geraniumöles, welche im Handel unter dem Namen Réuniol gehen, und neben Citronellol erhebliche Mengen Geraniol enthalten, liefern, wenn man dieselben nach der von uns beschriebenen Methode (Ber. 29, 921) behandelt, ein Gemenge von *d*- und *l*-Citronellol, in welchem *l*-Citronellol über-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 921.

wiegt. Wenn man dieses Citronellolgemenge in gleicher Weise wie *d*- und *l*-Citronellol mit Beckmann'scher Mischung oxydirt, so beobachtet man wiederum genau dieselben Erscheinungen wie bei *d*- und *l*-Citronellol. Das mittels der Bisulfitverbindung isolirte Gemisch von *d*- und *l*-Citronellal gab in diesem Fall ein Semicarbazon, dessen Schmelzpunkt nicht wie der des *d*-Citronellols bei 82,5°, sondern etwas höher liegend beobachtet wurde und sich schliesslich durch Umkrystallisiren bis auf 96° steigern liess. Bei dieser Temperatur scheint der Schmelzpunkt des racemischen Citronellalsemicarbazons zu liegen. Hauptproduct der Oxydation des Gemenges aus *d*- und *l*-Citronellol (Réuniol) ist wiederum Citronellsäure. Dieselbe bildet ein farbloses, unter 15 mm Druck bei 145—147° siedendes Oel.

Refractionsindex  $n_D = 1.4541$  bei 20°.

Drehung im 1 dm-Rohr — 2° 55'.

Aus der angeführten optischen Drehung ergibt sich, dass in der Citronellsäure aus Réuniol ein Gemenge von *d*- und *l*-Citronellsäure vorliegt, in welchem *l*-Citronellsäure überwiegt. Wir haben dieses Säuregemenge in Form des Silbersalzes analysirt und dabei nachstehende Zahlen erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}O_2Ag$ .

Procente: C 43.32, H 6.14, Ag 38.99.

Gef. » » 43.29, » 6.13, » 38.99.

Aus den mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oxydationsproducten des Réuniols konnte, nach Abtrennung des darin vorhandenen Citronellalgemenges mittels Natriumbisulfitlösung, durch Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat ein Semicarbazon abgeschieden werden, dessen Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol bis auf 186° gesteigert wurde. Der Schmelzpunkt vom Semicarbazon des *d*-Isopulegons liegt bei 173°, das Semicarbazon des *l*-Isopulegons muss bei derselben Temperatur schmelzen. Der Krystallhabitus der bei 186° schmelzenden Verbindung ist derselbe wie der vom Semicarbazon des *d*-Isopulegons. In dem bei 186° schmelzenden Semicarbazon dürfte demnach das racemische Isopulegon-Semicarbazon vorliegen.

Wir stellen hierunter nochmals die Eigenschaften der Citronellsäuren zusammen, welche bei der Oxydation von *d*- und *l*-Citronellol, sowie von Réuniol entstehen.

*l*-Citronellsäure aus *l*-Citronellol (Rhodinol).

Sdp. 143—144° bei 14 mm Druck.  $n_D = 1.4536$  bei 20°. Drehg. — 6° 15'.

*d*-Citronellsäure.

Sdp. 141—143° bei 12 mm Druck.  $n_D = 1.4541$ . Drehg. + 6° 5'.

Citronellsäure aus Réuniol.

Sdp. 145—147° bei 15 mm Druck.  $n_D = 1.4541$ . Drehg. — 2° 55'.



Aus der vorstehenden Tabelle erhellt von Nenem, dass das aus dem Réunion-Geraniumöl (Pelargoniumöle) isolirbare Citronellol ein Gemenge von *d*- und *l*-Citronello! ist. In den von uns untersuchten Präparaten sind nach den beobachteten Drehungen der Citronellole und der daraus dargestellten Citronellsäuren circa  $66\frac{2}{3}$  pCt. *l*-Citronellol und ca.  $33\frac{1}{3}$  pCt. *d*-Citronellol vorhanden.

Barbier und Bouveault<sup>1)</sup> haben, wie bereits in der Nachschrift zu unserer ersten Mittheilung<sup>2)</sup> erwähnt worden ist, Réuniol ebenfalls mit Chromsäuregemisch oxydirt und glauben dabei ein Gemenge von Citronellal (Rhodinal) und Menthon erhalten zu haben. Das erstere soll ein bei 115° schmelzendes, das letztere ein bei 186° bis 187° schmelzendes Semicarbazon geliefert haben. Zu Semicarbazonen von den angeführten Schmelzpunkten kann man in der That gelangen, wenn man die mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oxydationsproducte des Réuniols, ohne daraus die vorhandenen Citronellale durch Bisulfidlösung entfernt zu haben, mit einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung behandelt. Das bei 115—116° schmelzende Semicarbazon ist aber nicht ein Citronellalsemicarbazon, sondern ein Gemenge von diesem und Isopulegonsemicarbazon, denn der Schmelzpunkt der Semicarbazone von *d*- und *l*-Citronellal liegt bei 82.5°, und den Schmelzpunkt des racemischen Citronellalsemicarbazons haben wir nicht höher als bis auf 96° treiben können. Unter der Einwirkung saurer Agentien condensirt sich Citronellal zu Isopulegol, welches schnell zu Isopulegon oxydirt wird. Unter den von Barbier und Bouveault inne gehaltenen Bedingungen muss sich demnach das Semicarbazon des entstandenen Isopulegons dem Semicarbazon des Citronellals beimengen. Barbier und Bouveault haben dies Gemenge der Semicarbazone durch Salzsäure zu trennen versucht, dabei aber eine vollständige Trennung nicht erreicht. Das hochschmelzende Semicarbazon ist nicht das des Menthons, sondern, wie wir dargethan haben, voraussichtlich das Semicarbazon des racemischen Isopulegons. Der Irrthum von Barbier und Bouveault ist leicht erklärlich, da Isopulegon und Menthon einen sehr ähnlichen Geruch haben. Aus dieser Darlegung des Thatbestandes erhellt, dass die von Barbier und Bouveault aus dem von ihnen angenommenen Uebergang von Citronellal in Menthon gezogenen theoretischen Schlüsse unbegründet sind.

Berlin und Holzminden, im December 1896.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 122, 737.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 925.



4. J. Traube: Ueber die Atomrefractionen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und den Halogenen.

[XVI. Abhandlung<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 21. December.)

In meiner letzten Mittheilung<sup>2)</sup> gab ich die folgende Zusammenstellung von Atomrefractionen für die Linie C oder H<sub>z</sub> des Wasserstoffspectrums:

	( $\mu - 1$ )-Formel		$\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$ -Formel		Brühl.
	Traube	Landolt	Traube	Landolt	
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 <sup>3</sup>	—	—	—	—	1.655
F	2.36	1.2	1.40	1.78	1.836

O' ist Hydroxylsauerstoff, O'' Carbonylsauerstoff, O<sup>3</sup> Aethersauerstoff. F bezeichnet eine Doppelbindung zwischen 2 Kohlenstoffatomen. Die Werthe von Landolt und Brühl sind aus der Brechung, die Werthe von mir aus der Dichte abgeleitet worden.

Die Frage, ob für die Formel von Lorenz-Lorentz die Werthe von Landolt-Brühl, oder diejenigen von mir die genaueren sind, liess ich unbestimmt.

Ich verwies auf den wahrscheinlichen Einfluss der Association auf die aus homogenen Stoffen abgeleiteten Constanten Landolt-Brühl's, und bezeichnete die Ausführung von Refractionsbestimmungen an verdünnten wässrigen Lösungen als dringend nothwendig. Obgleich meine Constanten den Vorzug haben, aus verdünnten wässrigen Lösungen abgeleitet zu sein, so erschien mir doch das bisher verarbeitete Material nicht hinreichend, um die relative Grösse der Atomrefractionen von Kohlenstoff und Wasserstoff, frei von dem Einflusse der Doppelbindung, mit genügender Genauigkeit zu bestimmen.

Wenngleich in der That eine zuverlässige Beantwortung dieser so wichtigen Frage vertagt werden muss, bis weitere<sup>3)</sup> Untersuchungen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2524; 27, 3173 und 3179; 28, 410, 2722, 2726, 2924, 3292; 29, 1394 und 2729; Zeitschr. anorgan. Chem. 3, 1, 1892; 8, 12, 77, 323, 338; Ann. d. Chem. 290, 43.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2729.

<sup>3)</sup> Eine Anzahl einzelner Bestimmungen an wässrigen Lösungen liegen vor: beisp. Le Blanc, Zeitschr. physik. Chem. 4, 553; Bach, ibid. 9, 256 und Le Blanc und Roland, ibid. 19, 264. Aus dieser letzteren Arbeit folgt, dass sowohl bei Nichtleitern wie Salzen meist, wenn nicht immer, mit der Auflösung eine Vergrösserung der Molekularrefraction und folglich auch der Atom-

an wässrigen Lösungen vorliegen, so lässt sich doch heute schon einiges zur Klärung dieser Frage mittheilen.

Schon aus meiner letzten Arbeit ergibt sich ein Einfluss der Association der Molekeln sowohl auf die Constanten  $\frac{\sum n C}{d(\mu - 1)}$  und

$\frac{\sum n C}{d \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}}$  wie auch auf die Werthe der Molekularrefraction. Viel

deutlicher macht sich aber der Einfluss der Association geltend, wenn man die Tabellen näher betrachtet, welche Brühl für die Neuberechnung der Atomrefractionen, Zeitschr. physik. Chem. 7, 159, 1891 zusammengestellt hat.

Hier zeigen sich ganz ähnliche Verhältnisse wie beim Molekularvolumen. Vor Allem geben die Anfangsglieder der Reihen meist zu kleine Refractionswerthe für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Auch die Dispersion steht in offenbarem Zusammenhange mit der Association.

Wenn Conrady <sup>1)</sup> eine grössere Atomrefraction des allein stehenden Kohlenstoffs, als des mit Atomen gleicher Art verketteten Kohlenstoffs feststellt, so ist die Ursache dieses scheinbaren Unterschiedes keine andere, als die mehr oder weniger grössere Association der Anfangsglieder der homologen Reihen.

Es ist daher ebenso wenig zulässig, für die Berechnung des  $\text{CH}_2$ -Werthes diese Anfangsglieder mitzubersichtigen, wie sich dieses bei meinen sowohl aus verdünnten Lösungen wie homogenen Flüssigkeiten abgeleiteten Berechnungen der Atom- und Molekularvolumina als zulässig erwiesen hat. Dass den Autoren, welchen wir so Vieles auf dem Refractiongebiete verdanken, bei der sonst so sorgfältigen Eliminirung der Fehlerquellen dieses eine Moment entging, ist ihnen um so weniger zum Vorwurf zu machen, als erst in letzterer Zeit der Einfluss der Association zahlenmässig festgestellt wurde.

Brühl berechnet aus 65 gesättigten Fettkörpern den Refractionswerth für  $\text{CH}_2 = 4,570$ , aus 4 Olefinen  $= 4,652$ , aus 16 Benzolderivaten  $= 4,722$ . Nur der erstere Werth wird seinen weiteren Berechnungen zu Grunde gelegt. Wenn wir aber die Anfangsglieder der Reihen ausschliessen, vor allem auch die Benzolderivate und die zahlreichen neueren Werthe berücksichtigen, welche wir Brühl's ebenso mühevollen wie werthvollen Arbeiten über den Stickstoff<sup>2)</sup>

refractionen verbunden ist: feruer S. 281, dass sich, wie ich dies bereits vorher gesagt habe, auch für die Brechung die Verhältnisse in Lösungen gesetzmässiger gestalten, als für den festen und flüssig-homogenen Zustand, vergl. weiter unten im Texte.

<sup>1)</sup> Conrady, Zeitschr. physik. Chem. 3, 211.

<sup>2)</sup> Brühl, Zeitschr. Physik. Chem. 16, 193, 226, 497 und 513 (1895).

verdauen, so gelangt man zu einem Wert für  $\text{CH}_2$ , welcher, soweit man den aus homogenen Stoffen abgeleiteten Werthen überhaupt trauen darf, mindestens = 4.64 zu setzen wäre.

Vielleicht ist es lehrreich, die folgenden für Natriumlicht gültigen Werthe aus den Arbeiten Conrady's<sup>1)</sup> sowie Le Blanc und Roland's<sup>2)</sup> neben einander zu stellen. Die Werthe beziehen sich auf die homogenen Säuren sowie ihre wässrigen Lösungen.

	pCt.	$\frac{m}{d} \frac{\mu_2 - 1}{\mu_2 + 2}$	$\text{CH}_2$	pCt.	$\frac{m}{d} \frac{\mu_2 - 1}{\mu_2 + 2}$	$\text{CH}_2$
Ameisensäure . . . . .	100	8.54		18.69	8.50	
			4.42	29.06	8.53	} 4.53
Essigsäure . . . . .	100	12.96		18.70	13.03	
			4.50	40.38	13.03	} 4.60
Propionsäure . . . . .	100	17.46		12.92	17.68	
			4.62	14.69	17.59	} 4.61
Buttersäure . . . . .	100	22.08		13.37	22.27	
				17.09	22.18	

Man erkennt hieraus, wie sich die Anfangsglieder der Reihen in sehr verdünnten wässrigen Lösungen verhalten werden. Die Differenzen werden alsdann ein vermuthlich ebenso gesetzmässiges Verhalten zeigen, wie beim Molekularvolumen. Dass die Differenz für gelöste Ameisensäure und Essigsäure noch etwas zu klein gefunden wurde, liegt nur an der Ionisation der Ameisensäure, welche auf die Molekularrefraction vergrössernd einwirkt.

Brühl<sup>3)</sup> berechnet nun mit Hilfe des Werthes  $\text{CH}_2$  zunächst den Werth für Carbonylsauerstoff = 2.328. Von der Molekularrefraction von 8 Aldehyden und Ketonen wird der Refractionswerth  $n\text{CH}_2$  subtrahirt. Dasselbe Material — mit Ausnahme der sehr stark associirten Stoffe Acetaldehyd und Aceton — führt aber, wenn  $\text{CH}_2 = 4.64$  gesetzt wird, zu dem Werthe  $O'' = 1.96$ . Dieser Werth nähert sich also sehr beträchtlich den beiden übrigen Werthen des Sauerstoffs.

Ebenso wird der Werth für Aethersauerstoff<sup>4)</sup> 1.57 anstatt 1.655, Auch hier wurden Verbindungen, wie ameisensaures Aethyl und essigsaures Methyl nicht berücksichtigt. Die Werthe für Hydroxyl- und Aether-Sauerstoff werden daher fast identisch. Für Wasserstoff wird aus sämtlichen Werthen Brühl's<sup>5)</sup> (mit Ausnahme von Wasser und Methylalkohol) anstatt des früheren Werthes 1.103 der Werth 0.98 abgeleitet, folglich wird der Werth für Kohlenstoff 2.68 anstatt 2.365.

<sup>1)</sup> Conrady. Zeitsch. Physik. Chem. 3, 211 (1889).

<sup>2)</sup> Le Blanc und Roland, Zeitschr. Physik. Chem. 19, 264 (1896).

<sup>3)</sup> Brühl, Zeitschr. Physik. Chem. 7, 167 (1891).

<sup>4)</sup> Brühl, Zeitschr. Physik. Chem. 7, 172 (1891).

<sup>5)</sup> Brühl, ibid. S. 174.



Die Doppelbindung<sup>1)</sup> wird anstatt 1.836 im Mittel = 1.49, und die dreifache Bindung = 1.82 anstatt 2.22, Chlor wird = 6.00 anstatt 6.014, Brom = 8.79 anstatt 8.863 und Jod<sup>2)</sup> = 13.74 anstatt 13.808.

Man erkennt hieraus, dass ein kleiner, auf den Einfluss der Association zurückführbarer Fehler in dem Werthe für  $\text{CH}_2$  Brühl's Werthe den meinigen ganz erheblich näher führt. Auch die Atomrefractionen für die  $\mu - 1$  und  $\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$ -Formel werden alsdann zwar noch nicht proportional, wie dies der Fall sein sollte, aber die Proportionalität rückt doch in das Bereich der Möglichkeit.

Vorläufig muss ich meine aus dem Volumen berechneten Werthe als die zuverlässigeren ansehen. Wenngleich einige Gründe dafür sprechen, dass mein Werth für Sauerstoff um 0.1 bis 0.2 zu klein sein könnte, so sind doch bis zu weiteren Untersuchungen an verdünnten wässrigen Lösungen derartige Correctionen besser zu unterlassen.

Ich habe mit Hilfe meiner aus dem Volumen abgeleiteten Werthe für C, H, O sowie den von Brühl<sup>3)</sup> festgestellten Molekularrefractionen Cl-, Br-, J-haltiger Verbindungen die Werthe für die Halogene, sowie die Werthe für die Acetylenbindung berechnet, und gebe in folgender Tabelle eine Zusammenstellung der für die  $\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$ -Formel für rothes Wasserstoff- sowie Natrium-Licht gültigen Atomrefractionen.

Für die  $\mu - 1$ -Formel sind die betr. Werthe nur mit den Quotienten  $\frac{3.460}{2.086}$  bzw.  $\frac{3.44}{2.073} = 1.659$  zu multipliciren.

	Linie C.		Linie D.	
	Traube	Brühl-Traube	Traube	Brühl-Traube
C . . . .	2.86	2.68	2.88	2.70
H . . . .	0.90	0.98	0.905	0.99
O' . . . .	1.59	1.51	1.60	1.52
O" . . . .	"	1.96	"	1.97
O <sub>2</sub> . . . .	"	1.57	"	1.58
Cl . . . .	6.07	6.00	6.11	6.04
Br . . . .	8.80	8.79	8.85	8.84
J . . . .	13.76	13.74	13.84	13.82
$\Pi$ . . . .	1.40	1.49	1.41	1.50
$\Xi$ . . . .	1.59	1.82	1.60	1.83

Ueber die Werthe des Stickstoffs siehe die folgende Mittheilung.

<sup>1)</sup> Brühl, Zeitschr. Physik. Chem. 7, S. 180.

<sup>2)</sup> Brühl, ibid. S. 187.

<sup>3)</sup> Brühl, ibid. S. 177.

## 5. J. Traube: Ueber die Atomrefractionen des Stickstoffs.

[XVII. Mittheilung.]

(Eingegangen am 21. December.)

Der Stickstoff nimmt insofern in Bezug auf die Lichtbrechung eine Sonderstellung gegenüber anderen Elementen ein, als seine Refractionswerthe nach den bisherigen Annahmen ausserordentlich von constitutionellen Verschiedenheiten der Körper beeinflusst werden. Wir verdanken hier ein ebenso grosses wie zuverlässiges Material<sup>1)</sup> vor allem den Bemühungen des Hrn. Brühl. Dieses Material habe ich für die Berechnung der Atomrefractionen des Stickstoffs mit Hilfe meiner aus dem Volumen abgeleiteten Atomrefractionen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff etc. verwerthet.

In folgender Tabelle gebe ich zunächst für eine Anzahl typischer Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs, die für die Wasserstofflinie C beobachteten Molekularrefractionen, sowie die in bekannter Weise daraus abgeleiteten Atomrefractionen  $r_z$  des Stickstoffs a) berechnet mit meinen aus dem Volumen abgeleiteten Werthen, b) berechnet mit Hilfe der von Brühl aufgestellten (uncorrigirten) Constanten.

	$\frac{m}{d} \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$	$r_z$ Traube	$r_z$ Brühl
Propylamin, $C_3H_9N$ . . . . .	19.31	2.63	2.29
Isoamylamin, $C_5H_{13}N$ . . . . .	28.53	2.53	2.37
Allylamin, $C_3H_7N$ . . . . .	18.81	2.53	2.16
Aethylendiamin, $C_2H_6N_2$ . . . . .	18.12	2.60	2.28
Hydroxylamin, $H_3ON$ . . . . .	7.19	2.50	2.35
$\beta$ -Aethylhydroxylamin, $CH_5ON$ . . . . .	11.74	2.79	2.33
Anilin, $C_6H_7N$ . . . . .	30.27	2.61	2.85
<i>m</i> -Chloranilin, $C_6H_6ClN$ . . . . .	35.32	2.49	2.99
<i>p</i> -Xylidin, $C_8H_{11}N$ . . . . .	39.57	2.59	3.01
Diäthylamin, $C_4H_{11}N$ . . . . .	24.07	2.73	2.48
Diisoamylamin, $C_{10}H_{23}N$ . . . . .	51.85	2.55	2.83
Hydromethylketol, $C_9H_{11}N$ . . . . .	42.34	2.50	3.41
Triäthylamin, $C_6H_{15}N$ . . . . .	33.50	2.84	2.76
Triisobutylamin, $C_{12}H_{27}N$ . . . . .	61.07	2.45	2.91
<i>r</i> -Aethylpiperidin, $C_7H_{15}N$ . . . . .	36.19	2.67	3.09
Acetonitril, $C_2H_3N$ . . . . .	11.05	2.63	3.01
Capronitril, $C_6H_{11}N$ . . . . .	29.56	2.50	3.24
Milchsäurenitril, $C_3H_5ON$ . . . . .	17.50	2.83	3.38
<i>o</i> -Tolunitril, $C_8H_7N$ . . . . .	36.06	2.68	3.91
Cyaneessigsäurenitril, $C_5H_7O_2N$ . . . . .	26.67	2.89	3.14
Aethylencyanid, $C_4H_4N_2$ . . . . .	20.31	2.64	3.22
Diisoamylecyanamid, $C_{11}H_{22}N_2$ . . . . .	56.34	2.54	3.14
Osootriazol, $C_3H_3N_3$ . . . . .	16.58	2.72	2.85
$\alpha$ -Methylpyridin, $C_6H_7N$ . . . . .	28.98	2.72	3.40
Phenylhydrazin, $C_6H_8N_2$ . . . . .	33.71	2.57	2.60
<i>p</i> -Methyl- <i>p</i> -Phenoxazolin, $C_{10}H_{11}ON$ . . . . .	47.24	2.93	4.29
1-Phenyl-2-4-Dimethylpyrazol, $C_{11}H_{12}N_2$ . . . . .	53.23	2.68	3.31

<sup>1)</sup> Brühl, Zeitschr. Physik. Chem. 16, 193, 226, 497 u. 513, 1895.

Abgesehen von den wenigen weiter unten besprochenen Ausnahmen, liegen sämtliche Werthe, auch der weiteren von Brühl untersuchten hierher gehörigen Stoffe, innerhalb der hier gegebenen Grenzen. Während Brühl ein Ansteigen der Werthe feststellt von primären zu secundären zu tertiären Aminen, von Aminen zu Nitrilen sowie von aliphatischen zu aromatischen Körpern, verschwinden bei meinen Constanten diese Unterschiede fast vollständig. Die Atomrefraction des 3-werthigen Stickstoffs in den Aminen, Nitrilen und ähnlichen Verbindungen wird nahezu constant, im Mittel aus 50 Verbindungen berechnet = 2.63 für die Wasserstofflinie C, und 2.65 für die D-Linie des Natriums. Diese Constanz ist geradezu auffallend, wenn man bedenkt, dass die Summe aller Fehler der übrigen Constanten in dem für den Stickstoff berechneten Refractionswerthe enthalten ist.

Scheinbare Ausnahmen sind zunächst das Chinolin und einige Derivate desselben, (Isochinolin,  $\alpha$ -Methylchinolin etc.) sowie die tertiär substituirt aromatischen Amine (Dimethylanilin, Diamylanilin, Methyl-diphenylamin etc.). Die Atomrefractionen des Stickstoffs liegen hier — scheinbar — zwischen den Grenzen 2.81 und 4.20. Wir dürfen aber nicht vergessen, dass es sich hier um ausserordentlich stark dispergirende Stoffe<sup>1)</sup> handelt; der Werth der Doppelbindung ist bei solchen Stoffen ebenso wie bei Naphtalin- und Zimmtsäure-Derivaten mindestens = 1.60 zu setzen. Setzt man diesen Werth ein, so werden die Atomrefractionen des Stickstoffs<sup>2)</sup> normal.

Zu kleine Werthe werden gefunden bei den Homologen des Piperidins, so ist  $r_z$  für Piperidin = 2.32 für  $\alpha$ -Isobutylpiperidin = 1.92, ferner für Pyrrol  $r_z$  = 2.03 und Pyridin  $r_z$  = 2.30. Gerade diese Verbindungen sind aber sehr stark associirt. Auch würde selbst hier die beobachtete und mit  $r_z$  = 2.63 berechnete Molekularrefraction nur einen Maximalunterschied von 0.71 ergeben. Räthselhaft bleiben einstweilen die niedrigen Atomrefractionen des Stickstoffs bei Benzolderivaten, welche den Stickstoff in der Seitenkette enthalten. So ist für Benzylamin  $r_z$  = 1.80 für Benzylecyanid  $r_z$  = 1.56.

In Folgendem sind die Atomrefractionen des Stickstoffs zusammengestellt, wie dieselben sich — für Natriumlicht — aus einigen Gasen berechnen. Die Werthe sind der Zusammenstellung Brühl's, Zeitschr. Physik. Chem. 7, 25 [1891], entnommen.

<sup>1)</sup> vgl. Brühl, l. c.

<sup>2)</sup> Wesentlich zu grosse Werthe geben ferner das Isoamylchloramin  $r_z$  = 3.77, das  $\beta$ -aminocrotonsäure Aethyl  $r_z$  = 5.16 und das Dipropylcarbinid  $r_z$  = 3.60. Vielleicht ist bei den letzten beiden Verbindungen die Constitution noch nicht hinreichend aufgeklärt. Siehe weiter unten.



$r_D$	$r_D$
Stickstoff . . . 2.20 u. 2.22	Cyan . . . . . 2.96 u. 3.24 u. 3.26
Ammoniak . . . 2.84 u. 2.94	Cyanwasserstoff 2.74
Stickoxydul 3.04	Cyanmethyl . . 3.10
Stickoxyd . . . 2.81	

Diese Werthe führen zu dem Mittelwerth  $r_D = 2.85$ , ein Werth, welcher von dem obigen Mittelwerthe 2.65 nicht sehr verschieden ist.

Einen zweiten wesentlich höheren Werth für die Atomrefraction des Stickstoffs erhalten wir:

1. aus Nitro- und Nitrosoverbindungen
2. aus Azoverbindungen
3. aus Oximen
4. aus Isocyanaten
5. aus Ammoniumverbindungen.

Die folgende Tabelle, welche eine Anzahl typischer Verbindungen aus Brühl's Werthen enthält, möge hier den Beweis liefern

	$\frac{m}{d} \cdot \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$	$r_a$ Traube	$r_a$ Brühl
Nitrosodimethylin, $C_2H_6ON_2$ . . . . .	19.16	3.82	2.85
Nitrosodisobutylin, $C_8H_{18}ON_2$ . . . . .	46.80	3.50	3.07
Nitrosomethylanilin, $C_7H_9ON_2$ . . . . .	39.70	4.06	3.85
Nitrosopiperidin <sup>1)</sup> , $C_5H_{10}ON_2$ . . . . .	30.97	3.47	3.16
Nitromethan, $CH_3O_2N$ . . . . .	12.41	3.67	2.07
Nitroisopentan <sup>2)</sup> , $C_5H_{11}O_2N$ . . . . .	30.57	3.19	1.96
<i>o</i> -Nitrotoluol, $C_7H_7O_2N$ . . . . .	37.03	3.33	2.59
Aethylnitrat, $C_2H_5O_3N$ . . . . .	19.19	4.20	2.63
Isoamylnitrat, $C_5H_{11}O_3N$ . . . . .	33.07	4.10	2.80
Propylnitrit, $C_3H_7O_2N$ . . . . .	22.10	4.04	3.30
Isoamylnitrit, $C_5H_{11}O_2N$ . . . . .	31.44	4.06	3.50
Diazobenzolimid, $C_6H_5N_3$ . . . . .	35.58	3.54	3.48
Diazoessigsäures Aethyl, $C_4H_6O_2N_2$ . . . . .	28.47	4.22	4.20
Azoxybenzol, $C_{12}H_{10}ON_2$ . . . . .	62.39	4.53	4.82
Phenylisocyanat, $C_7H_5ON$ . . . . .	33.62	3.31	4.39
Acetaldoxim, $C_2H_5ON$ . . . . .	15.60	3.79	3.82
Isoraleraldoxim, $C_5H_{11}ON$ . . . . .	29.65	3.86	4.00
Methyläthylketoxim, $C_4H_9ON$ . . . . .	24.83	3.70	3.91
Dipropylketoxim, $C_7H_{15}ON$ . . . . .	38.54	3.43	3.91
Methylhexylketoxim, $C_8H_{17}ON$ . . . . .	43.31	3.54	4.10
Oenanoximinethyläther, $C_8H_{17}ON$ . . . . .	43.34	3.57	4.13
$\alpha$ -Benzaldoxim, $C_7H_7ON$ . . . . .	36.19	4.08	4.87
Mesityloxim, $C_6H_{11}ON$ . . . . .	34.49	4.44	4.80
Campheroximäthyläther <sup>3)</sup> , $C_{12}H_{21}ON$ . . . . .	58.03	3.22	4.95

<sup>1)</sup> Der Werth für das mit Kohlenstoff verkettete Stickstoffatom wurde in den ersten 4 Verbindungen = 2.63 gesetzt.

<sup>2)</sup> Die Nitrokohlenwasserstoffe sind sehr stark associirt.

<sup>3)</sup> Die Campherderivate geben mit meinen Constanten etwas zu kleine Werthe.

Man erkennt, dass die mit meinen Werthen berechneten Refractionen auch hier wesentlich constanter sind, als diejenigen Brühl's.

Aus 40 Verbindungen berechne ich den Mittelwerth  $r_a = 3.75$  für rothes Wasserstofflicht, und somit  $r_D = 3.77$  für Natriumlicht.

Aus Arbeiten von Bach<sup>1)</sup> sowie Le Blanc und Roland<sup>2)</sup> habe ich die Werthe  $r_D$  für den Stickstoff<sup>3)</sup> berechnet aus den Refractionen wässriger Lösungen der folgenden Salze:

$N_2H_5Cl = 3.22$ ,  $NH_4Cl = 3.54$ ,  $NH_4OCl = 3.89$ ,  $CH_3NH_3Cl = 3.14$ ,  
 $C_2H_5NH_3Cl = 3.25$ ,  $(CH_3)_2NH_2Cl = 3.10$ ,  $(C_2H_5)_2NH_2Cl = 3.07$ ,  
 $C_4H_9NH_2Cl = 3.27$ ,  $C_5H_{11}NH_2Cl = 3.02$ .

Der Mittelwerth ist  $r_D = 3.28$ .

Wenn diese Werthe auch mit obigen nicht unmittelbar vergleichbar sind, so ergibt sich doch aus einem Vergleich mit der wesentlich geringeren Constanten des wässrigen Ammoniaks<sup>4)</sup> ( $r_D = 2.70$ ), Hydroxylamins<sup>4)</sup> ( $r_D = 2.90$ ) und Hydrazins<sup>4)</sup> ( $r_D = 2.71$ ), dass dem 5-werthigen Ammoniumstickstoff eine erheblich grössere Atomrefraction zukommt, als dem 3-werthigen Ammoniakstickstoff.

Die Frage liegt nahe, ob nicht allgemein in obigen Verbindungsklassen der Stickstoff als 5-werthig anzunehmen ist, d. h. also auch für die Nitroverbindungen, Azokörper, sowie die Oxime. Ich möchte diese Frage weder bejahen noch verneinen.

Dagegen halte ich es für nicht wahrscheinlich, dass in den Oximen, weder in den stabilen noch labilen Formen, der Sauerstoff als Hydroxylsauerstoff enthalten ist. Die Oxime stehen in Bezug auf die hohe Refraction des Stickstoffs neben den Nitro- und Nitroso-Verbindungen, nicht aber neben Hydroxylamin und seinen Homologen.

Für die gleiche Annahme sprechen ferner die molekularen Lösungsvolumina der von mir in wässriger Lösung untersuchten 3 Oxime: Acetaldoxim, Furfuraldoxim und das Oxim der Brenztraubensäure. Wird der Stickstoff 3-werthig angenommen, so stimmt Beobachtung und Berechnung hier nur überein, wenn für Sauerstoff der Werth im

<sup>1)</sup> Bach, Zeitschr. Phys. Chem. 9, 258.

<sup>2)</sup> Le Blanc und Roland, Zeitschr. Phys. Chem. 19, 272.

<sup>3)</sup> Für Chlor wurde der Werth 6.11 gesetzt. Dass das Chlorion, wie Le Blanc und Roland annehmen (vgl. S. 273), einen grösseren Werth hat als das nicht ionisirte Chloratom, scheint mir höchst zweifelhaft. Die loc. cit. gegebenen Beweise sind wenig stichhaltig. Man vergleiche damit die gleichen Molekularrefractionen der substituirten Ammoniumchloride in Alkohol und Wasser (Arbeit von Bach), sowie von Jodkalium in Wasser, Alkohol und Aceton (Arbeit von Le Blanc und Roland S. 284).

<sup>4)</sup> Vergl. Bach, loc. cit.

Mittel = 5.5 (anstatt Hydroxylsauerstoff = 2.3) eingeführt wird, also etwa die Atomverkettung  $R_1R_2C \cdots NH$  angenommen würde <sup>1)</sup>).

O

Brühl nimmt an, dass die doppelte Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff die hohen Refraktionswerthe der Oxime bedinge. Hierfür kann geltend gemacht werden, dass auch das aminocrotonsaure Aethyl und das Dipropylcarbimid zu sehr hohen Refraktionswerthen des Stickstoffs führen.

Diese Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff müsste dann auch die Volumwerthe in wässriger Lösung erhöhen.

Es wäre aber bei dieser Annahme nicht recht einzusehen, weshalb nicht die 3-fache Cyan-Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff einen noch grösseren Einfluss auf die Refraktionswerthe ausübt. Nach meinen Berechnungen ist aber dieser Einfluss überhaupt nicht vorhanden.

Ich möchte daher vorläufig glauben, dass die Hantzsch- und Werner'sche Theorie der Oxime doch wohl einer erneuten Prüfung bedarf.

Zum Schluss möchte ich in Bezug auf die hier gegebenen Atomrefractionen nochmals bemerken, dass nach meiner Ueberzeugung Aenderungen der Werthe eintreten werden, sobald man exactere Messungen an wässrigen Lösungen vornimmt.

Vorläufig scheinen mir aber die neueren Werthe den älteren überlegen zu sein, insofern die Beziehungen besonders auf dem Stickstoffgebiete sich einfacher gestalten, auch nur mit einem einzigen Werthe für den Sauerstoff gerechnet wird <sup>2)</sup>).

Berlin. Organ. Labor. Techn. Hochschule.

<sup>1)</sup> vergl. Béhal, Sur la stérochimie de l'azote. Actualités chimiques Paris 1896.

<sup>2)</sup> Anmerkung betr. das Argon. Da es anscheinend noch immer Fachgenossen giebt, welche sich von dem Gedanken nicht trennen können, dass die Argonmolekel aus 3 Stickstoffatomen besteht, so sei auch hier auf den niedrigen Brechungsindex des Argons = 0.961 gegen Luft hingewiesen (R. u. Z. physik. Chem. 19, 368, 1896). Der Brechungsindex des Stickstoffs ist = 1.00030. Die Atomrefraction des »Argonstickstoffs« würde hiernach so klein werden, dass jeder Gedanke an eine nahe verwandtschaftliche Beziehung dieser beiden Elemente ausgeschlossen erscheint.



**6. H. N. Morse: Die Reduction von Uebermangansäure durch Mangansuperoxyd.**

(Eingegangen am 17. December.)

In Heft 15 dieser Berichte, S. 2549 beschreiben die HHrn. V. Meyer und von Recklinghausen die Entwicklung von Sauerstoff, welche nach der Absorption von Wasserstoff oder Kohlenoxyd durch angesäuerte Lösungen von Kaliumpermanganat auftritt. Sie lassen jedoch die Ursache dieser Reduction der Uebermangansäure zweifelhaft.

Meiner Ansicht nach besteht die Ursache in der Anwesenheit von Mangansuperoxyd in der Lösung, welches während der Oxydation des Wasserstoffs oder des Kohlenoxyds erzeugt wird. Alle Reductionsmittel, und selbst das Hinzufügen von gefällttem Mangansuperoxyd zu der angesäuerten Lösung des Permanganats rufen genau dieselbe Wirkung hervor.

Es ist nur nothwendig, dass eine minimale Quantität des Oxydes zu der Lösung Zutritt erhält, um das Freiwerden von Sauerstoff einzuleiten, welches dann weiter fortschreitet, bis drei Fünftel des activen Sauerstoffs der Uebermangansäure ausgeschieden sind. Die Geschwindigkeit, mit der sich der Sauerstoff entwickelt, ist wesentlich abhängig von der Temperatur und ferner auch von der Menge des Oxydes und von dem Grade der Acidität der Lösung.

Die Frage nach der Reduction der Uebermangansäure und des Kaliumpermanganates durch gefällttes Manganoxyd ist im hiesigen Laboratorium seit mehreren Jahren erforscht worden, und ein Theil der bereits gemachten Beobachtungen wurde von mir in Gemeinschaft mit zweien meiner Schüler, den HHrn. Hopkins und Walker, im American Chemical Journal, XVIII, No. 5 veröffentlicht. Da die dort gezogenen Schlussfolgerungen sowohl den HHrn. Meyer und von Recklinghausen als auch anderen, welche deren Arbeit kannten, unbekannt geblieben sind<sup>1)</sup>, so will ich hier die Zusammenfassung, welche unserer Abhandlung im American Chemical Journal beigegeben war, nochmals wiederholen:

1. »Uebermangansäure und Kaliumpermanganat werden durch gefällttes Mangansuperoxyd unter Freiwerden von drei Fünfteln des activen Sauerstoffs der Uebermangansäure reducirt.

2. »Dieser Ursache ist die beobachtete Unbeständigkeit von Kaliumpermanganatlösungen von bekanntem Gehalt zuzuschreiben. Solche Lösungen sollten daher sorgfältig durch Asbest filtrirt und dann verschlossen werden.

<sup>1)</sup> Die Abhandlung, in welcher die Herren Hirtz u. V. Meyer die Arbeit der Herren Morse, Hopkins u. Walker berücksichtigen (diese Ber. 29, S. 2828) konnte Herrn Morse bei Absendung seiner obigen Mittheilung noch nicht bekannt sein.

3. »Lösungen von Kaliumpermanganat, welche frei sind von suspendirtem Oxyd, zeigen einen hohen Grad von Beständigkeit, sei es dass sie im Dunkeln oder im zerstreuten Tageslicht stehen. Im directen Sonnenlicht dagegen werden auch reine Lösungen zersetzt.«

4. »Das durch die vollständige Reduction einer neutralen Kaliumpermanganatlösung entstehende Oxyd enthält sämmtliches Kalium des ursprünglichen Salzes, und die darüberstehende Flüssigkeit ist mit hin neutral.«

5. »Gleichgültig, ob das gefällte Superoxyd durch die langsame Zersetzung einer neutralen Kaliumpermanganatlösung oder durch Hinzufügen von Mangansulfat zu einer angesäuerten Lösung von Uebermangansäure gebildet ist, das Verhältniss von Sauerstoff zu Mangan bleibt darin nur so lange normal (d. h. 2 : 1), als noch nicht reducirtes Permanganat oder Uebermangansäure vorhanden ist. Bei Abwesenheit von Uebermangansäure oder ihren Salzen verliert das Oxyd selbst bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff.«

6. »Bei Gegenwart von Permanganat oder Uebermangansäure wird der verlorene Sauerstoff wieder aufgenommen.«

Die Experimentaluntersuchung, welche zu den obigen Schlussfolgerungen führte, wurde im Mai 1894 vollendet. Die seitdem weiter geführte Untersuchung hatte die Lösung der folgenden Fragen zum Gegenstand:

1. In welcher Weise beeinflusst die Menge der in der Lösung vorhandenen Säure die Geschwindigkeit der Reduction der Uebermangansäure durch Mangansuperoxyd?

2. In welcher Weise beeinflusst die Menge der Säure die Quantität des Kaliums, welches mit dem bei der Reduction entstehenden Oxyd zusammen niedergeschlagen wird?

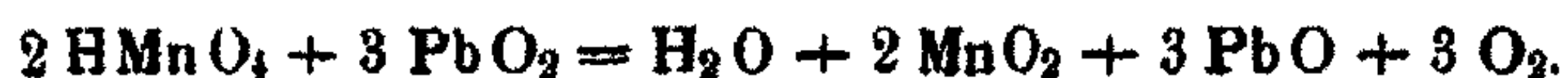
3. Wenn das bei der Reduction entstehende Oxyd Sauerstoff verliert, was es thatsächlich spontan selbst bei gewöhnlicher Temperatur thut, welches sind dann die niederen Oxyde, welche dabei entstehen?

Die Resultate dieser letzteren Arbeit werden in einiger Zeit im American Chemical Journal zur Veröffentlichung gelangen, doch will ich der dortigen Publication in sofern vorgreifen, als ich mittheilen möchte, dass bei der spontanen Abgabe von Sauerstoff durch das gefällte Superoxyd — gleichgültig ob das Oxyd Kalium enthält oder nicht — ein deutliches Bestreben zur Bildung einer Anzahl von Substanzen hervortritt, welche, was das Verhältniss zwischen Sauerstoff und Mangan betrifft, die Glieder einer homologen Reihe von Oxyden darstellen, die sich um  $5 \text{ MnO}_2$  von einander unterscheiden. Diese Reihe lässt sich in folgender Weise darstellen:  $\text{MnO} \cdot 5 \text{ MnO}_2$ ;  $\text{MnO} \cdot 10 \text{ MnO}_2$ ;  $\text{MnO} \cdot 15 \text{ MnO}_2$ ;  $\text{MnO} \cdot 20 \text{ MnO}_2$  etc.

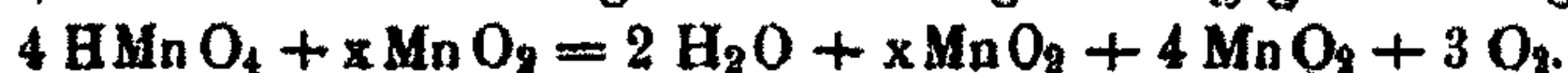
Ich will hier auch erwähnen, dass die gegenseitige Reduction von Bleisuperoxyd und Uebermangansäure von einem meiner Schüler, E. F. Allen, und mir während der Jahre 1891–1892 theilweise



studirt worden ist. Es wurde damals festgestellt, dass die Reaction bei Gegenwart von Salpetersäure gemäss der folgenden Gleichung verläuft:



Die Resultate wurden, ausser in Form einer Doctordissertation, nicht veröffentlicht, weil wir hofften, die Arbeit später wieder aufnehmen zu können, um aufzuklären, in wie weit die Entwicklung von Sauerstoff von einer Reaction zwischen dem Mangansuperoxyd und der Uebermangansäure herrührt. Der Fall ist offenbar viel complicirter, als der durch die folgende Gleichung wiedergegebene Vorgang:



Wir hielten es daher für das Beste, die letztere Reaction zu untersuchen, ehe wir uns weiter mit der ersteren beschäftigten. Immerhin kann man behaupten, dass die Reaction zwischen Bleisuperoxyd und Uebermangansäure bei Gegenwart von Salpetersäure eine Methode zur Sauerstoffdarstellung bietet, welche anderen Methoden gegenüber den Vorzug hat, dass sich der Gasstrom durch Controllirung der Temperatur, auf welche man die Mischung erwärmt, oder durch eine geeignete Regulirung des Stromes, in welchem man das Permanganat in die Mischung von Bleisuperoxyd und Salpetersäure einführt, recht gut reguliren lässt.

**7. L. Gattermann und H. Schulze: Zur Kenntniss der von den Sulfosäuren des  $\alpha$ -Naphtols bzw.  $\alpha$ -Naphtylamins sich ableitenden Azofarbstoffe.**

(Eingegangen am 29. December).

Bezüglich der Bildung von Azofarbstoffen aus den Sulfosäuren des  $\alpha$ -Naphtols bzw.  $\alpha$ -Naphtylamins sind in der wissenschaftlichen Literatur die folgenden zwei Gesetze aufgestellt:

1. Ist die Parastellung zur Hydroxyl- bzw. Amido-Gruppe frei, so wird diese durch den Diazoest ersetzt.
2. Ist die Parastellung durch eine Sulfogruppe besetzt, jedoch die Orthostellung frei, so tritt der Diazoest an letztere.

Betrachtet man nun die Constitutionsformeln, welche in neuerer Zeit in der Patentliteratur von technischer Seite für Azofarbstoffe der  $\alpha$ -Reihe aufgestellt sind (vergl. G. Schultz und Julius, Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe, dritte Auflage), so findet man, dass bei freier Parastellung sich häufig Farbstoffe der Orthoreihe bilden sollen. Man erkennt leicht, dass dies in allen den Fällen angenommen wird, wo zu der freien Parastellung entweder in dem gleichen Benzolring in Orthostellung, oder in dem zweiten Benzolring in Peristellung eine Sulfogruppe sich befindet.



Da dieses den technischen Chemikern schon lange bekannte Gesetz von wissenschaftlicher Seite bislang noch nicht geprüft worden ist, so haben wir uns dieser Aufgabe unterzogen und wollen in Nachfolgendem die Gültigkeit für die einfachsten Fälle erweisen.

1. 1-Oxynaphalin-5-Monosulfosäure und Diazobenzol.

5 g naphtholsulfosaures Natron werden in einer Lösung von 4 g Natron in 100 ccm Wasser gelöst und unter guter Kühlung mit der äquivalenten Menge von Diazobenzolchlorid versetzt. Letzteres wurde erhalten, indem 1.5 g Anilin in einer Mischung von 5 g concentrirter Salzsäure und 50 ccm Wasser gelöst und in bekannter Weise mit einer Lösung von 1.15 g Natriumnitrit in 20 Theilen Wasser diazotirt wurde. Es bildete sich bei der Combination eine intensiv scharlachrothe Lösung (der Farbstoff kommt unter dem Namen Cochenillescharlach G in den Handel), welche mit verdünnter Salzsäure versetzt wurde. Das hierdurch abgeschiedene saure Natriumsalz krystallisirt aus Wasser in Form rother Blättchen. Eine Analyse ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_5(OH)(N_2C_6H_5)(SO_3Na)$ .

Procente: N 8.00, S 9.14.

Gef. » » 8.39, » 9.66.

Um die Constitution des Körpers aufzuklären wurde derselbe einer Reduction durch Zinnchlorür unterworfen. Zu diesem Zwecke wurden 1.5 g der Farbsäure solange mit einer Lösung von 4 g Zinnchlorür in 10 g concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis vollständige Entfärbung eingetreten war. Verdünnt man nun mit Wasser, so scheidet sich die in kaltem Wasser fast unlösliche Amidonaphtholsulfosäure ab. Zur Reinigung wurde dieselbe in neutralem schwefligsaurem Natron gelöst und die so erhaltene Lösung des Natriumsalzes siedend heiss mit Salzsäure versetzt. Hat man zur Lösung genügend Wasser verwendet, so findet in der Wärme keine Ausscheidung der Säure statt, dieselbe krystallisirt vielmehr erst beim Erkalten in grossen, farblosen Blättchen oder langen Nadeln aus.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_5(OH)(NH_2)(SO_3H)$ .

Procente: N 5.85, S 13.38.

Gef. » » 5.69, « 13.48.

Zur weiteren Ermittlung der Constitution wurde nach den Angaben Friedländer's (diese Berichte 26, 3028) durch Behandlung mit Natriumamalgam die Sulfogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Zweckmässig verfahren wir hierbei etwas anders, als von Friedländer angegeben und zwar in der folgenden Weise: Die Säure wurde in neutralem schwefligsaurem Natron gelöst und dann unter fortdauerndem Durchleiten von schwefliger Säure allmählich mit überschüssigem vierprocentigem Natriumamalgam versetzt. Nach beendigter Reduction konnte ein Theil des entstandenen Amidonaphthols direct durch Abfiltriren, eine weitere Menge durch mehrfaches Ausäthern des Filtrates

gewonnen werden. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem Wasser löslich und wurde aus diesem unter Zusatz von etwas schwefliger Säure umkrystallisirt. Wir erhielten so farblose Nadeln, deren Analyse ergab:

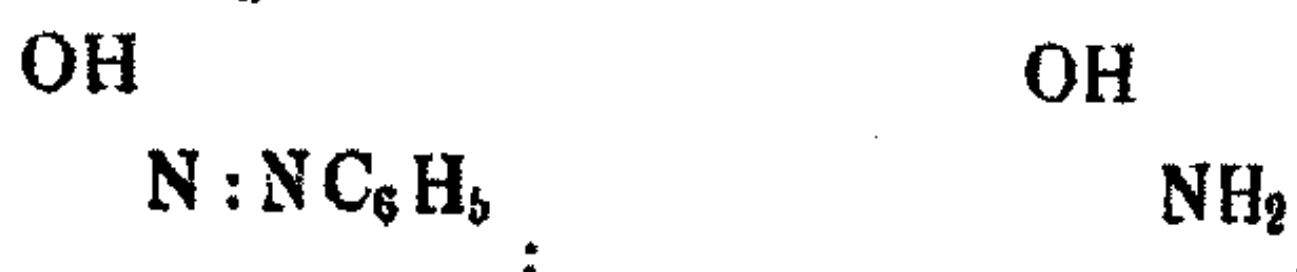
Ber. für  $C_{10}H_8(OH)(NH_2)$ .

Procente: N 8.80, C 75.47, H 5.66.

Gef. » » 8.34, » 75.23, » 5.90.

Eine nähere Untersuchung ergab, dass in dem Körper 1.2-Amidonaphtol und nicht etwa, wie nach den alten Gesetzmässigkeiten zu erwarten war, 1.4-Amidonaphtol vorlag. Derselbe gab nämlich beim Erhitzen mit Eisenchlorid kein  $\alpha$ -Naphtochinon, wohl aber schied er in ammoniakalischer Lösung mit Luft geschüttelt nach vorübergehender Grünfärbung violette Häute ab, welche sich in Alkohol und Aether mit schön blauer Farbe lösten; eine Reaction, welche von Liebermann und Jacobson als für das 1.2-Amidonaphtol charakteristisch angegeben wird (vergl. Ann. d. Chem. 211, 55).

Aus diesem Befunde folgt für den Farbstoff bzw. die Amidonaphtolsulfosäure die folgende Constitution:



HO<sub>3</sub>S

HO<sub>3</sub>S

Dass aus der 1.5-Naphtolsulfosäure sich vorwiegend Azofarbstoffe der Orthoreihe bilden, ist bereits von Friedländer (Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 1, 393) angegeben worden; allein ein scharfer wissenschaftlicher Beweis ist unseres Wissens für diese Behauptung nicht erbracht.

## 2. 1-Naphtylamin-5-sulfosäure (Laurent'sche Säure) und Diazobenzol.

Die Combination wurde in diesem Falle bei Gegenwart von Natriumacetat ausgeführt. 2.5 g  $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäure wurden mit einer gesättigten wässrigen Lösung von 20 g Natriumacetat zum Sieden erhitzt und darauf schnell abgekühlt. Hierzu wurde dann unter Umrühren die Diazolösung fliessen gelassen, welche in folgender Weise hergestellt war: 0.9 g Anilin wurden in einer Mischung von 2.5 g concentrirter Salzsäure und 50 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.65 g Natriumnitrit in 15 g Wasser diazotirt. Zu der so erhaltenen Diazolösung wurde dann so lange eine concentrirte wässrige Lösung von Natriumacetat gesetzt, bis die Diazolösung Congo-papier nicht mehr bläute. Beim Zusammenbringen der Diazolösung mit der Laurent'schen Säure schied sich der Farbstoff als Natriumsalz in Form eines rothen Niederschlages ab, welcher aus Wasser in schönen, rothen Blättern krystallisirte.



Analyse: Ber. für  $C_{10}H_5(NH_2)(N_2C_6H_5)(SO_3Na)$ .

Procente: N 12.03, S 9.17.

Gef. » » 12.12, » 9.50.

Die freie Farbsäure ist in Wasser unlöslich. Als gelegentlich eines Spaltungsversuches der Farbstoff mit Salzsäure im Bombenrohr erhitzt wurde, erhielten wir sie zufällig in Form dunkler, metallisch glänzender Blättchen.

Um festzustellen, ob der Farbstoff der Ortho- oder Parareihe angehört, benutzten wir die von H. Goldschmidt (diese Berichte 23, 497 und 24, 1000) für die Entscheidung einer derartigen Frage angegebene Methode.

0.5 g des Farbstoffes wurden mit 5 ccm Alkohol und 0.6 g Benzaldehyd im Bombenrohr 3 Stunden auf  $140^\circ$  erhitzt. Das Reactionsproduct wurde sodann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich das entstandene Benzylidenderivat in Form eines weissen krystallinischen Niederschlages abschied.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{17}SN_3O_3$ .

Procente: N 10.14.

Gef. » » 9.62.

Das Minus von  $\frac{1}{2}$  pCt. hat in der Schwerverbrennlichkeit des Körpers seinen Grund.

Wie Goldschmidt gefunden hat, spalten die Benzylidenderivate der Paraamidoazofarbstoffe beim Erhitzen mit Salzsäure leicht wieder Benzaldehyd ab, während die der Orthoreihe unter diesen Umständen nicht wieder gespalten werden.

Als wir unser Benzylidenderivat mit Salzsäure 2 Stunden unter Druck auf  $150^\circ$  erwärmten, war dasselbe vollkommen unverändert geblieben und kein abgespaltenes Benzaldehyd nachzuweisen, woraus folgt, dass der Diazorest trotz freier Parastellung in die Orthostellung zur Amidogruppe eingetreten ist.

Einen weiteren Beweis hierfür erbrachten wir in folgender Weise: Wie oben beschrieben, wurde der Farbstoff mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, wobei wir eine Naphtylendiaminsulfosäure erhielten, die aus einer heissen verdünnten Lösung in Soda mit Salzsäure ausgefällt, sich in Form glänzender, farbloser Blättchen abschied.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_5(NH_2)(NH_2).SO_3H$ .

Procente: N 11.75, S 13.45.

Gef. » » 11.35, » 13.4.

Die so erhaltene Säure wurde dann, wie oben beschrieben, mit Natriumamalgam behandelt. Nachdem das Reactionsgemisch mit Soda alkalisch gemacht worden war, wurde dasselbe mehrfach mit Aether ausgeschüttelt, wodurch wir ein Naphtylendiamin erhielten, welches sich durch seinen Schmelzpunkt von  $95^\circ$ , durch die smaragdgrüne Färbung mit Eisenchlorid und andere Reactionen als Orthonaphtylendiamin (1.2) erwies. Es ist dadurch wiederum bewiesen, dass



dem Farbstoff bzw. der Naphtylendiaminsulfosäure die Constitution 1, 2, 5 zukommt. Die beschriebene Naphtylendiaminsulfosäure ist identisch mit derjenigen, welche Witt (diese Berichte 21, 3486) durch spaltende Reduction des Azofarbstoffes aus Diazobenzolchlorid und 2-Amidonaphtalin-5-monosulfosäure erhalten hat.

3) 1-Naphtol-3-Monosulfosäure und Diazobenzolchlorid.

Da uns die 1-Naphtol-3-Sulfosäure nicht zur Verfügung stand, wohl aber die entsprechende Amidosäure, so stellten wir uns erstere her, indem wir letztere diazotirten und die sich hierbei bildende sehr schwer lösliche und sich in schönen citronengelben Krystallen abscheidende Diazoverbindung mit Wasser verkochten. Die so erhaltene wässrige Lösung der Naphtolsulfosäure wurde dann alkalisch gemacht und wie oben mit Diazobenzolchlorid combinirt, wobei sich der Farbstoff als rother Niederschlag abschied. Aus Wasser krystallisirte derselbe in Form metallglänzender, rother, dem freien Eosin ähnlicher Blättchen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_7(OH)(N_2C_6H_5)(SO_3Na)$

Procente: N 8.0, S 9.14.

Gef. » » 7.9, » 9.04.

Bei der Reduction mit Zinnchlorür wurde eine Amidonaphtol-sulfosäure erhalten, welche aus ihrer Lösung in neutralem schweflig-saurem Natron auf Zusatz von Salzsäure sich in Form schöner, breiter Nadeln, die sich an der Luft leicht röthlich färben, abschied.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_7(OH)(NH_2)(SO_3H)$

Procente: N 5.85, S 13.38.

Gef. » » 5.63, » 13.76.

Mit Natriumamalgam erhielten wir daraus in der oben beschriebenen Weise (unter Erwärmen) ein Amidonaphtol, welches sich durch die oben erwähnten charakteristischen Reactionen als 1.2-Amidonaphtol erwies. Die Ausbeute hierbei ist eine wesentlich geringere, als bei den bislang beschriebenen Versuchen; wie ja denn Friedländer auch schon beobachtet hat, dass  $\beta$ -Sulfogruppen bei weitem schwieriger eliminirt werden, als solche in  $\alpha$ -Stellung.

4) 1-Naphtylamin-3-Sulfosäure und *p*-Nitrodiazobenzolchlorid.

Merkwürdiger Weise ist es uns unter den verschiedensten Bedingungen nicht gelungen, obige Säure mit Diazobenzolchlorid zu combiniren. Die Kuppelung gelingt jedoch leicht und glatt mit *p*-Nitrodiazobenzolchlorid bei Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat. Der sich hierbei abscheidende violetrothe Farbstoff krystallisirt aus Wasser in Form langer, breiter Nadeln. Derselbe wurde ohne weitere Reinigung mit Zinnchlorür reducirt, wobei eine Naphtylendiaminsulfosäure erhalten wurde, die, aus ihrer Lösung in neutralem schweflig-

saurem Natrium durch Salzsäure ausgefällt, sich in Form breiter Nadeln abscheidet. Mit Eisenchlorid giebt dieselbe eine intensiv smaragdgrüne Färbung.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_5(NH_2)_2(SO_3H)$ .

Procente: N 11.75, S 13.45.

Gef. » » 11.27, » 13.7.

Bei der Reduction mit Natriumamalgam bei Wasserbadtemperatur erhält man daraus, wenngleich mit nicht sehr guter Ausbeute, 1.2-Naphtylendiamin vom Schmp.  $95^{\circ}$ . Da überdies die Naphtylendiaminsulfosäure mit Dioxyweinsäure, Benzil und Phenanthrenchinon die für die Orthodiamine charakteristischen Condensationsprodukte giebt, so ist auch für diesen Fall sicher erwiesen, dass die Kuppelung an der Orthostellung zur Amidogruppe eingetreten ist.

Aus den beschriebenen Versuchen folgt demnach, dass für die Bildung von Azofarbstoffen aus  $\alpha$ -Naphtol- bzw.  $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäuren die folgenden 2 Gesetze bestimmend sind:

1. Ist zu der OH- bzw.  $NH_2$ -Gruppe die Parastellung frei, und befindet sich zu dieser weder in Orthostellung in dem gleichen Benzolring noch in Peristellung in dem zweiten Benzolring eine Sulfo-Gruppe, so bilden sich Farbstoffe der Parareihe.

2. Ist die Parastellung besetzt, oder ist sie frei und befindet sich im letzten Falle zu ihr in Ortho- oder Peri-Stellung eine Sulfo-Gruppe, so bilden sich Azofarbstoffe der Orthoreihe.

Hierbei ist natürlich vorausgesetzt, dass die Orthostellung überhaupt frei ist<sup>1)</sup>.

Als weiterer Beweis für die Richtigkeit obiger 2 Gesetze möchten wir noch anführen, dass, wie uns von technischer Seite freundlichst mitgetheilt wird, die 1-Naphtol-2.5-disulfosäure sich mit Diazoverbindungen trotz freier Parastellung nicht combinirt.

Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, den Beweis für die Richtigkeit obiger Regel noch für weitere Fälle zu erbringen.

Den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld sprechen wir für die freundliche Ueberlassung der Ausgangsmaterialien auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aus.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

<sup>1)</sup> Bezüglich der Bildung von Ortho-Derivaten vergl. auch: diese Berichte 28, 848, 1124, 1888.



8. C. Willgerodt: Einwirkung des Phenyljodidchlorides auf Quecksilberdiphenyl: Darstellung des Diphenylchlorjodes und anderer Körper.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. Januar.)

Die Darstellung des Dichloräthylphenyljodiniumchlorides<sup>1)</sup> mit Phenyljodidchlorid und Acetylsilbersilberchlorid in Gegenwart von Wasser war es, die mich auf den Gedanken führte, das Acetylsilber durch andere und zwar solche metallorganische Verbindungen zu ersetzen, die sich unter den gewöhnlichen Bedingungen mit Luft und Wasser nicht umsetzen. — Nach den von mir erzielten Erfolgen mit den Acetylsilberverbindungen war die Hoffnung berechtigt, dass sich auch die Quecksilberalkyle zur Darstellung neuer organischer Jodverbindungen mit mehrwerthigem Jod eignen würden. — Bei der Einwirkung von Phenyljodidchlorid auf Quecksilberdiphenyl ist die Bildung einer ganzen Reihe von Körpern möglich. Mit Sicherheit ist von mir bis jetzt nachgewiesen worden, dass Diphenyljodiniumchlorid und Phenylquecksilberchlorid neben andern Verbindungen entstehen, wenn man die in Rede stehenden Ausgangsmaterialien in Gegenwart von Wasser auf einander reagiren lässt. Ueber die Ausführung und die Resultate meiner diesbezüglichen Versuche sei Folgendes mitgetheilt: Quecksilberdiphenyl und Phenyljodidchlorid wurden stets im Verhältniss 1.3 : 1 in fein zerriebenem Zustande und in Gegenwart von Wasser auf zweierlei Weise zur gegenseitigen Einwirkung gebracht:

1. Das Reactionsgemisch wurde ungefähr  $\frac{1}{4}$  Stunde geschüttelt und darauf ganz allmählich bis zum Kochen des Wassers erhitzt. Beim Erwärmen der Mischung verschwindet die gelbliche Farbe des Phenyljodidchlorids gänzlich, und nach dem Abfiltriren der kochenden Lösung vom festen Rückstande scheiden sich aus derselben beim Erkalten lange weisse Nadeln aus, deren Schmelzpunkt fast immer bei  $205^{\circ}$  liegt; dennoch repräsentiren sie keine einheitliche Substanz, denn ihr Schmelzpunkt sinkt beim Umkrystallisiren auf ungefähr  $200^{\circ}$ . Von den Eigenschaften des gereinigten Körpers sei erwähnt, dass er sich ziemlich schwer in heissem Wasser löst, dass er chlorhaltig ist, dass er mit wässriger Jodkaliumlösung einen weissen Niederschlag liefert, der nach dem Trocknen keinen einheitlichen Zersetzungspunkt zeigt, und dass er mit Platinchlorid keine Fällung giebt. Diese Eigenschaften deuten darauf hin, dass in dieser bei  $200^{\circ}$  schmelzenden Verbindung höchst wahrscheinlich das Doppelchlorid  $(C_6H_5)_2J \cdot Cl$ ,  $ClHgC_6H_5$  vorliegt; die Erforschung derselben behalte ich mir vor.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28. 2110.



Das von den bei 205° schmelzenden Nadeln erhaltene Filtrat wurde auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne eingedampft, und die weisse rückständige Masse in kochendem Alkohol aufgenommen. Beim Verdunsten desselben wurden Nadeln und Prismen ausgeschieden, die einen Schmelzpunkt von 213—215° zeigten. Der höchste Schmelzpunkt, der durch weiteres Umkrystallisiren des Körpers bis jetzt erhalten worden ist, betrug 225°. Die so weit gereinigte Verbindung besteht zum grössten Theil aus Diphenyljodiniumchlorid; ihre wässrige Lösung giebt mit Jodkalium ein weisses Diphenyljodiniumjodid vom Schmelz-, resp. Zersetzungs-Punkt 182°, und mit Platinchlorid ein orangefarbiges, in sehr kleinen, aber wohl ausgebildeten Prismen krystallisirendes Doppelsalz der Formel  $[(C_6H_5)_2J \cdot Cl]_2PtCl_4$ , das bei langsamem Erhitzen bei 193—195°, bei raschem Erhitzen dagegen bei 198° unter Zersetzung schmilzt. Beim Analysiren des Doppelsalzes wurden 20.08 pCt. statt 20.06 pCt. Platin gefunden; es entwickelten sich beim Abglühen dieser Verbindung viel Joddämpfe.

Ausser den oben gedachten Körpern bildet sich bei der Einwirkung von Phenyljodidchlorid auf Quecksilberdiphenyl Phenylquecksilberchlorid  $H_5C_6 \cdot Hg \cdot Cl$ ; der Schmelzpunkt des von mir erhaltenen Produktes lag genau bei 250—251°.

2. Phenyljodidchlorid und Quecksilberdiphenyl wurden mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 4 Stunden im Rührapparate behandelt. Nach dieser Zeit enthielt das wässrige Filtrat vorzüglich Diphenyljodiniumchlorid; der feste Rückstand dagegen enthielt ausser den unter 1 beschriebenen Körpern Jodobenzol, sein Hauptbestandtheil war Phenylquecksilberchlorid. — Es hat diese Methode 2 der Darstellung des Diphenyljodiniumchlorids keine Vorzüge vor der Methode 1.

Da ausser dem Quecksilberdiphenyl noch eine Reihe anderer aromatischer Quecksilberverbindungen und überdies auch Quecksilberalkyle der Fettreihe bekannt sind, so berechtigen die vorstehenden Resultate meiner Arbeit zu der Hoffnung, dass sich nunmehr mit Leichtigkeit eine grosse Anzahl einfacher und gemischter rein- und fett-aromatischer Jodiniumverbindungen mit Hülfe der Jodidchloride und Quecksilberalkyle jeglicher Art darstellen lassen wird<sup>1)</sup>. Methyl-

<sup>1)</sup> Uberschichtet man 4 g des flüssigen Quecksilberdiäthyls mit Wasser und fügt alsdann die berechnete Menge Phenyljodidchlorid hinzu, so erfolgt selbst bei vorsichtigem Erhitzen mit der Flamme eine plötzliche, so heftige Reaction, dass der grösste Theil des Inhalts des Gefässes ausgeschleudert wird. Die bei der Umsetzung entstehende wässrige Lösung enthält geringe Mengen eines salzsauren Salzes, das mit Platinchlorid und auch mit Jodkalium Niederschläge giebt; die überdies resultirende feste weisse Masse krystallisirt aus Alkohol in grossen, dünnen Blättern, die bei 193—194° ohne Zersetzung schmelzen.

äthyl-, propyl- etc. aromatische Jodiniumverbindungen dürfte man kaum auf einem andern als dem vorgezeichneten Wege erhalten — bis jetzt ist mir zum wenigsten die Ueberführung des Dichloräthylphenyljodiniumchlorides in das Aethylphenyljodchlorid durch Behandlung mit Reductionsmitteln nicht gelungen.

Mit dieser vorläufigen Mittheilung bezwecke ich, mir die Darstellung von Jodiniumverbindungen vermittelt der Jodidchloride und Quecksilberalkyle vorzubehalten.

Freiburg i. B., den 28. December 1896.

9. C. Paal und H. Poller: Ueber die Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf Hydroxylamin.

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

(Eingegangen am 4. Januar.)

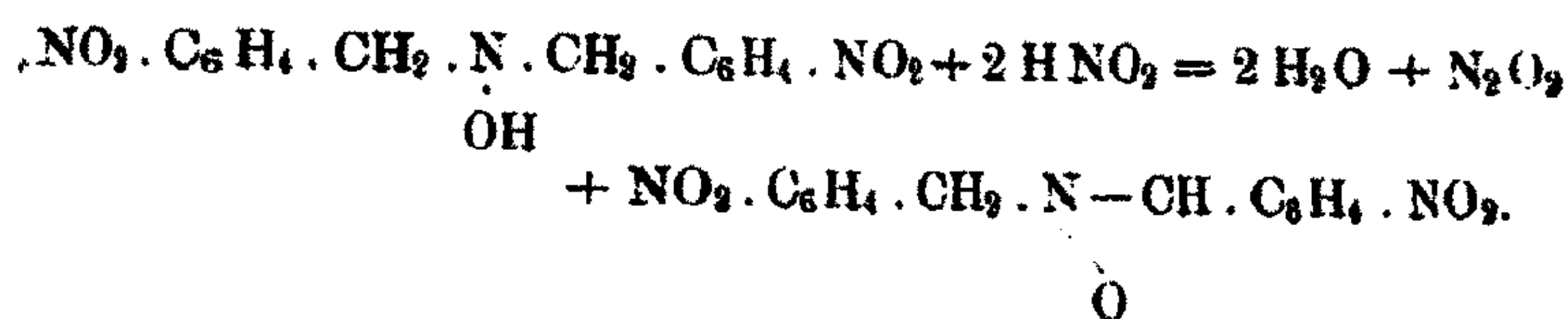
Die grosse Reactionsfähigkeit des *o*-Nitrobenzylchlorides gegen Ammoniak, primäre und secundäre Amine berechtigte zu der Annahme, dass es auch mit Hydroxylamin reagiren würde, und zwar konnten je nach Umständen ein, zwei oder drei *o*-Nitrobenzylreste in das Molekül des Hydroxylamins eintreten. Von derartigen Verbindungen resp. deren Reductionsproducten, welche in Orthostellung eine Nitro- bzw. Amidogruppe enthalten, liess sich erwarten, dass sie ein zu ring-synthetischen Versuchen besonders geeignetes Ausgangsmaterial abgeben würden. Unsere Beobachtungen ergaben, dass auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses an Hydroxylamin als Hauptproduct stets Bis-*o*-Nitrobenzylhydroxylamin entsteht. Auf Grund der Untersuchungen von Walder<sup>1)</sup>, welcher feststellte, dass bei Einwirkung von Benzylchlorid auf Hydroxylamin die beiden Amidwasserstoffe des letzteren durch Benzylreste ersetzt werden, kommt der von uns dargestellten Verbindung die Formel:  $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 : \text{N} \cdot \text{OH}$  zu; sie ist daher als  $\beta$ -Bis-*o*-Nitrobenzylhydroxylamin zu bezeichnen. Essigsäureanhydrid führt den Körper in die Acetylverbindung  $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3$  über.

Durch vorsichtige Reduction der Nitrobase erhielten wir das Bis-*o*-Amidobenzylhydroxylamin  $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 : \text{N} \cdot \text{OH}$ . Salpetrige Säure wirkt oxydirend auf die *o*-Nitrobenzylverbindung ein und erzeugt aus derselben *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitroisobenzaldoxim<sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> Diese Berichte, 19, 1626, 3287.

<sup>2)</sup> Behrend und König, Ann. d. Chemie, 263, 188.





Mit dem Studium der Spaltungs- und Condensationsproducte der angeführten Verbindungen sind wir noch beschäftigt und hoffen bald darüber berichten zu können.

**Bis-*o*-Nitrobenzylhydroxylamin** ( $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$ )<sub>2</sub> : N . OH.

Salzsaures Hydroxylamin (1 Mol.) wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, die zur Bindung der Salzsäure nöthige Menge Kaliumcarbonat ( $\frac{1}{2}$  Mol.) und *o*-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.), in soviel absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben, dass die Mischung beim Erhitzen auf dem Wasserbade klar blieb. Schon nach kurzem Erhitzen beginnt die Abscheidung der neuen Verbindung in kleinen Kryställchen, die sich stetig vermehren. Nach 3–4 stündigem, rückfliessendem Kochen ist die Umsetzung eine vollständige. Man giesst hierauf die Masse in das vierfache Volum Wasser und krystallisirt die Fällung aus verdünntem Alkohol um. Wir erhielten so die Base in gelben, gerippten Krystallen vom Schmp. 124°, welche sich in Wasser und Ligroin fast gar nicht, mässig in Aether, leichter in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig lösen. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man bei langsamer Abscheidung die Base in derben, gelben, durchsichtigen Tafeln. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$ .

Procente: C 55.44. H 4.29

Gef. „ „ 54.82, 55.26 4.79, 4.66.

Die Base giebt mit Salzsäure ein in Alkohol schwer lösliches, in weissen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat, welches durch Wasser in seine Componenten zerlegt wird.

Auch bei Einwirkung eines grossen Ueberschusses von Hydroxylamin auf *o*-Nitrobenzylchlorid entsteht als Hauptproduct die Bis-Verbindung. In der alkoholischen Mutterlauge findet sich ein gelbes basisches Oel, welches voraussichtlich das Mononitrobenzylhydroxylamin enthält, dessen Untersuchung noch aussteht.

Die Acetylverbindung, ( $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$ )<sub>2</sub> : NO . CO . CH<sub>3</sub>, wurde durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Der nach dem Zerlegen des überschüssigen Anhydrides mit Wasser erhaltene krystallinische Rückstand lieferte, aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt, fast farblose gezähnte Krystalle. Die Substanz ist wenig in Aether, leichter in heissem Alkohol, Chloroform und Benzol löslich und schmilzt bei 134°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$ .

Procente: C 55.65, H 4.35.

Gef. „ „ 55.92, „ 4.56.



Bis-*o*-Amidobenzylhydroxylamin,  $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$ .

Die Reduction der Nitroverbindung geschah in alkoholischer Lösung mittels Zinkstaub und Salzsäure bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur. Der Process ist beendet, wenn eine Probe der Lösung auf Zusatz stark verdünnter Salzsäure klar bleibt. Die neue Base wurde der vom unangegriffenen Zinkstaub befreiten Flüssigkeit nach Zusatz überschüssiger Natronlauge durch Ausschüttern mit Aether entzogen. Sie hinterbleibt nach dem Verdunsten des letzteren als krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und so in schwach gefärbten flachen Nadeln vom Schmp. 142° erhalten wurde, welche leicht von den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin aufgenommen werden. Die Amidoverbindung löst sich leicht in verdünnten Säuren und bildet damit beständige Salze.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ .

Procente: C 69.13. H 6.99.

Gef. « « 68.85, 69.27, 69.32, 7.92, 7.11, 7.09.

*o*-Nitrobenzyl-*o*-nitroisobenzaldoxim,

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} - \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ .

O

Wie Eingangs bemerkt, wirkt salpetrige Säure auf das Bis-*o*-Nitrobenzylhydroxylamin oxydirend ein unter Bildung der in der Ueberschrift genannten Verbindung. Zu ihrer Darstellung wurde die Nitrobase in Alkohol gelöst, durch Zusatz von Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt und conc. Natriumnitritlösung im Ueberschuss zugegeben. Das in Alkohol nur mässig lösliche Oxydationsproduct scheidet sich zum Theil schon während der Reaction aus, der in Lösung verbliebene Rest wird durch Wasser gefällt. Durch Krystallisation aus Alkohol erhielten wir die Verbindung in gelben glänzenden Nadeln vom Schmp. 150°. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$ .

Procente: C 55.81, H 3.65, N 13.95,

Gef. 56.35, 55.90, 3.96, 4.22, 14.31, 14.17.

10. C. Paal und H. Sprenger: Ueber *p*-Nitrobenzylbasen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. Januar.)

Während in den letzten Jahren zahlreiche Derivate des *o*-Nitro- und *o*-Amido-Benzylamins dargestellt wurden, welche fast ausschliesslich als Ausgangsmaterialien zur Synthese ringförmiger Verbindungen dienten, sind die entsprechenden Abkömmlinge der *p*-Reihe noch wenig bekannt. Strakosch<sup>1)</sup> studirte zuerst die Einwirkung des *p*-Nitrobenzylchlorids auf Ammoniak und Anilin und gelangte so zum Di- und Tri-*p*-nitrobenzylamin und zum *p*-Nitrobenzylanilin. Durch Reduction des letzteren mit Schwefelammon erhielt er eine bei 88° schmelzende Base, welche ein in Alkohol leicht lösliches Chlorhydrat lieferte und die er für *p*-Amidobenzylanilin ansah. Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften der Base weisen jedoch darauf hin, dass in ihr nicht die *p*- sondern die *o*-Verbindung vorliegt, die ihre Entstehung einer Verunreinigung des *p*-Nitrobenzylchlorids mit dem *o*-Chlorid verdankt.

Auf dem von Strakosch eingeschlagenen Wege wurden von Lellmann und Nelson Mayer<sup>2)</sup> *p*-Nitrobenzyl-*o*- und *p*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin und Bis-*p*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin dargestellt. Gelegentlich dieser Untersuchung stellten die genannten Chemiker fest, dass bei Einwirkung von *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid auf *o*-Toluidin nur die mononitrobenzylirte Base entsteht, während die Bis-Verbindung gar nicht oder nur in ganz geringer Menge gebildet wird.

Ueber die Reduction der *p*-Nitrobenzylbasen<sup>3)</sup> finden sich nur in der Patentliteratur einige Angaben, denen zufolge diejenigen *p*-Amidobenzylaniline, deren *p*-Stelle im Anilinrest nicht substituiert ist, beim Erhitzen mit Salzsäure in *p*-Diamidodiphenylmethane umgelagert werden<sup>4)</sup>.

Es schien uns von Interesse, diese Reactionen genauer zu verfolgen und auch die noch ganz unbekanntem *p*-nitrobenzylirten aliphatischen Amine und deren Reductionsproducte in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Wir berichten vorläufig über Darstellung und Eigenschaften einer Reihe von aliphatischen *p*-Nitrobenzylbasen und über die Darstellung des *p*-Amidobenzylanilins, da aus äusseren Gründen eine gemeinsame Fortführung der Untersuchung nicht möglich ist.

Die Einwirkung des *p*-Nitrobenzylchlorides auf primäre aliphatische Amine geht in concentrirter, alkoholischer Lösung glatt vor

<sup>1)</sup> Diese Berichte 6, 1056 u. f.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3581.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, Ref. 684, D. R.-P. No. 56908.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, Ref. 504, D. R.-P. No. 55848.

sich, wobei jedoch nicht nur die betreffende secundäre, sondern stets auch die tertiäre Base entsteht. Während beim Anilin und den höher molekularen aliphatischen Aminen als Hauptproduct die secundäre Base gebildet wird, tritt dieser Vorgang mit abnehmendem Molekulargewicht der Amine mehr und mehr zurück, bis schliesslich beim Methylamin sich als Hauptproduct das tertiäre Bis-*p*-Nitrobenzylmethylamin bemerklich macht. Die secundären aliphatischen *p*-Nitrobenzylamine konnten in freiem Zustande nur in Form dickflüssiger, gelblicher Oele erhalten werden, welche beständige, gut krystallisierende Salze liefern. Die entsprechenden tertiären Amine krystallisieren sämmtlich gut und zeigen nur ganz schwache basische Eigenschaften. Sie lösen sich zwar in concentrirten Mineralsäuren, durch Wasser werden aber die Salze vollständig in ihre Componenten zerlegt. Auf Grund ihrer verschiedenen Basicität bietet die Trennung der secundären von den gleichzeitig auftretenden tertiären Basen keine Schwierigkeiten.

*p*-Nitrobenzylchlorid und Methylamin.

*p*-Nitrobenzylmethylamin,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ .

Zur Darstellung des Mono- und Bis-*p*-Nitrobenzylmethylamins wurde die alkoholische Lösung des *p*-Nitrobenzylchlorides (1 Mol.) mit 33-procentiger Methylaminlösung (2 Mol.) im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden auf 110–120° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich reichliche Mengen der Bis-Verbindung (s. u.) in langen, orange gefärbten Nadeln abgeschieden, welche von der Lösung durch scharfes Absaugen getrennt wurden. Das Filtrat wurde zur Wiedergewinnung des unangegriffenen Methylamins zur Hälfte auf dem Wasserbade abdestillirt, und das Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Der mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuerte Destillationsrückstand lieferte noch etwas Bis-Verbindung. Dem Filtrat wurde das *p*-Nitrobenzylmethylamin nach Zusatz von Natronlauge durch Ausschütteln mit Aether entzogen und nach dem Trocknen und Abdestilliren des Lösungsmittels als gelbes, dickflüssiges Oel gewonnen, das leicht von den meisten organischen Lösungsmitteln aufgenommen wird, aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die Ausbeute an secundärer Base ist bei Anwendung obiger Mengenverhältnisse nur gering. Als Hauptproduct entsteht die Bis-Verbindung. Bei Einwirkung von 9 g *p*-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) auf die 2 Mol. entsprechende Menge Methylamin wurde nur etwas über 1 g secundäre Base und 8.5 g der tertiären Verbindung erhalten.

Durch Anwendung eines grösseren Ueberschusses von Methylamin lässt sich jedoch die Ausbeute an *p*-Nitrobenzylmethylamin erheblich steigern. So können z. B. bei Anwendung von 6 g Chlorid auf 10 g der 33-procentigen Methylaminlösung (1 Mol. : 3 Mol.) 4.8 g Mono- und



2-g Bis-Verbindung in reinem Zustande isolirt werden. Das *p*-Nitrobenzylmethylamin liefert gut krystallisirende Salze, von denen folgende dargestellt wurden:

**Chlorhydrat**,  $C_8H_{10}N_2O_2 \cdot HCl$ . Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure und hierauf mit Aether, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem aus Nadeln bestehenden Krystallbrei. Bei langsamer Krystallisation aus Alkohol wurde das Salz in prächtigen, bei  $219^\circ$  schmelzenden, langen, farblosen Nadeln oder Spiessen erhalten, die sich in Wasser leicht lösen. Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_2O_2 \cdot HCl$ .

Procente: C 47.41, H 5.43, N 18.83, HCl 18.02.

Gef. » » 47.65, » 5.88, » 14.05, » 18.10.

**Platindoppelsalz**,  $(C_8H_{10}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Chlorhydrat und Platinchlorid krystallinisch ab. Zusatz von Aether vervollständigt die Fällung. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Doppelsalz in kleinen, bei  $220^\circ$  schmelzenden, gelbrothen Tafelchen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{22}N_4O_4PtCl_6$ .

Procente: Pt 26.28.

Gef. » » 26.55.

**Oxalat**,  $C_8H_{10}N_2O_2 \cdot C_2H_2O_4$ . Das Salz ist in kaltem Alkohol nur wenig löslich; es krystallisirt daher aus, wenn die alkoholische Lösung der Nitrobenzylbase in überschüssige alkoholische Oxalsäurelösung eingetragen wird. Das Oxalat ist leicht löslich in heissem Wasser, weniger in verdünntem Alkohol, aus welchem es in Gestalt weisser Nadeln vom Schmp.  $188^\circ$  erhalten wird.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}N_2O_6$ .

Procente: N 10.94.

Gef. » » 11.24.

**Bis-*p*-Nitrobenzylmethylamin**,  $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$ .

Die Darstellung desselben wurde schon erwähnt. Die Substanz ist leicht in heissem, mässig in kaltem Alkohol löslich und krystallisirt daraus in prächtigen, gelben, bei  $104^\circ$  schmelzenden langen Nadeln, welche Mineralsäuren gegenüber nur schwache Basicität zeigen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}N_3O_4$ .

Procente: C 59.80, H 4.98, N 13.95.

Gef. » » 60.28, » 5.35, » 14.49.

***p*-Nitrobenzylchlorid und Aethylamin.**

***p*-Nitrobenzyläthylamin**,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ .

Bei Einwirkung des *p*-Nitrobenzylchlorides auf Aethylamin entsteht ebenfalls in überwiegender Menge die Bis-Verbindung, selbst wenn ein erheblicher Ueberschuss der Base zur Anwendung kommt.

Letztere wurde in 33-procentiger Lösung mit der alkoholischen Lösung des Chlorides im zugeschmolzenen Rohr  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden auf  $110$ — $120^{\circ}$  erhitzt. Nach vollendeter Reaction bestand der Röhreninhalt aus zwei Schichten, einem schweren, dunkelrothen Oel und der darüber stehenden, heller gefärbten, wässrig-alkoholischen Lösung. Nach dem Abdestilliren der nicht in Reaction getretenen Base und eines Theiles des Alkohols wurde mit Wasser verdünnt, mit Natriumacetat und Essigsäure versetzt und die nicht in Lösung gegangene tertiäre Base mit Aether extrahirt. Aus der essigsäuren Lösung gewannen wir das *p*-Nitrobenzyläthylamin nach Zusatz von Natronlauge durch Ausschütteln mit Aether. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterblieb die secundäre Base als gelbes, dickes Oel, das nicht zum Krystallisiren zu bringen war und sich mit den meisten organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen, in jedem Verhältnisse mischbar erwies. Bei Anwendung von 1 Mol. Chlorid auf 3 Mol. Aethylamin wurden 30 pCt. der theoretisch geforderten Menge an secundärer und 60 pCt. an tertiärer Base (s. u.) gewonnen.

Das Chlorhydrat,  $C_9H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$ , fällt auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure zur alkoholisch-ätherischen Lösung der Base in weissen Nadeln aus, welche sich nur wenig in Alkohol, leicht in Wasser lösen. Aus verdünntem Alkohol wurde das Salz in langen, farblosen Spiessen vom Schmp.  $226^{\circ}$  erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$ .

Procente: C 49.88, H 6.00, N 12.93, HCl 16.85.

Gef. „ „ 50.43, 6.53, „ 13.18, „ 16.94.

Das Platindoppelsalz,  $(C_9H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , wurde wie dasjenige der Methylaminbase dargestellt. Glänzende, rothgelbe, kleine Krystalle aus verdünntem Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{24}N_4O_4PtCl_4$ .

Procente: Pt 25.32.

Gef. „ „ 25.15.

Oxalat,  $C_9H_{12}N_2O_2 \cdot C_2H_2O_4$ . Das in kaltem Alkohol schwerlösliche Salz scheidet sich beim Eintragen der alkoholischen Lösung der Base in alkoholische Oxalsäurelösung, diese im Ueberschuss, als weisses Krystallpulver ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in schönen, weissen, bei  $207^{\circ}$  schmelzenden, wasserlöslichen Tafeln.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{14}N_2O_6$ .

Procente: N 10.37.

Gef. „ „ 10.43.

Bis-*p*-Nitrobenzyläthylamin,  $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot C_2H_5$ , wird bei Einwirkung des Chlorides auf Aethylamin (s. o.) als schweres, rothes Oel erhalten, welches mit Aether extrahirt wurde. Bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels scheidet sich die Verbindung in grossen, durchsichtigen, orangerothern, rhomboëderähnlichen Kry-

stallen ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in gelben Tafeln vom Schmp.  $68^{\circ}$ , die nur schwache Basicität besitzen, sich zwar in Mineralsäuren lösen, beim Verdünnen mit Wasser aber unverändert ausgeschieden werden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}N_3O_4$ .

Procente: C 60.95, H 5.43, N 13.33,  
Gef. " " 60.86, " 5.85, " 13.81.

*p*-Nitrobenzylchlorid und Propylamin.

*p*-Nitrobenzylpropylamin,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_3H_7$ .

Die Einwirkung des Chlorides auf die Base vollzog sich in der schon angegebenen Weise, ebenso die Trennung und Reindarstellung der secundären und tertiären Base, welche letztere sich wie die entsprechende Aethylaminverbindung in der Reactionsflüssigkeit als rothes Oel vorfand.

Das *p*-Nitrobenzylpropylamin erhielten wir als nicht krystallisirbares, schwer bewegliches, gelbes Oel, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Ausbeute betrug ungefähr 30 pCt. der theoretischen Menge (1 Mol. Chlorid auf 2 Mol. Propylamin).

Chlorhydrat  $C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$ , schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp.  $225^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$ .

Procente: C 52.06, H 6.51, N 12.14, HCl 15.84,  
Gef. " " 52.30, " 6.85, " 12.11, " 16.43.

Platindoppelsalz,  $(C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Feine gelbe, bei  $177^{\circ}$  schmelzende Nadeln aus verd. Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{30}N_4O_4PtCl_6$ .

Procente: Pt 24.44,  
Gef. " " 24.59.

Oxalat,  $C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot C_2H_2O_4$ , wurde durch Vermischen der Componenten in alkoholischer Lösung dargestellt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Salz in weissen, glänzenden, bei  $228^{\circ}$  schmelzenden Blättchen, die sich schwer in Alkohol, leicht in heissem Wasser lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}N_2O_6$ .

Procente: N 9.86,  
Gef. " " 10.00.

Bis-*p*-Nitrobenzylpropylamin,  $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot C_3H_7$ .

Aus ätherischer Lösung krystallisirt die zuerst ölig abgeschiedene Verbindung in rothen Krystallkrusten, die durch Aufstreichen an porösen Thon von flüssigen Beimengungen befreit werden. Aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt, bekamen wir die Substanz in schwach bräunlich gelb gefärbten, tafelförmig geschichteten, derben



Nadeln vom Schmp. 77°. Die Ausbeute betrug annähernd 50 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{19}N_3O_4$ .

Procente: C 62.01, H 5.77, N 12.76,  
Gef.           « 62.02, « 6.20, « 12.77.

*p*-Nitrobenzylchlorid und *i*-Amylamin.

*p*-Nitrobenzyl-*i*-amylamin,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NHC_5H_{11}$ .

*p*-Nitrobenzylchlorid wurde in wenig Alkohol gelöst (1 Th.) und dazu *i*-Amylamin (2 Th. = 2 Mol.) gegeben und die Lösung 6–7 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Umsetzung beendet. Die Reactionslösung wird dann auf dem Wasserbade im luftverdünnten Raum destillirt, und so das Lösungsmittel und unangegriffenes Amylamin entfernt. Der Rückstand enthält als Hauptproduct *p*-Nitrobenzylamylamin neben der tertiären Base und etwas salzsaurem Amylamin. Zur Beseitigung der Bis-Verbindung (s. u.) behandelt man die Masse mit sehr verdünnter Salzsäure, von welcher sie nicht gelöst wird. Die im sauren Filtrat enthaltene secundäre Base schüttelt man nach Zusatz von Natronlauge mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung, destillirt den Aether ab und erhitzt den Rückstand kurze Zeit in vacuo auf 70–80°, wodurch man die Base von den letzten Resten anhängenden Amylamins befreit. Zur Reinigung wurde die Nitrobenzylbase in das Chlorhydrat übergeführt. Es gelang jedoch nicht, die Base, auch aus ganz reinem Salz, in krystallisirtem Zustand zu gewinnen. Wir bekamen sie stets in Form eines dicklichen, gelben Oels. Die Ausbeute betrug über 60 pCt. der theoretischen Menge.

Das Chlorhydrat,  $C_{17}H_{19}N_3O_4 \cdot HCl$ , fällt auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure zur alkoholisch-ätherischen Lösung der Base krystallinisch aus. Von kaltem Alkohol wird es nur wenig gelöst. Aus Alkohol-Aether krystallisirt das Salz in grossen, farblosen, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 204°.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{19}N_3O_4 \cdot HCl$ .

Procente: C 55.72, H 7.35, N 10.83, HCl 14.12.

Gef.           » 56.03, » 7.57, » 10.79, » 14.09.

Das Platindoppelsalz,  $(C_{17}H_{19}N_3O_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , wurde wie die schon erwähnten Doppelsalze dargestellt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in orange gefärbten, bei 206° schmelzenden Tafeln.

Analyse: Ber. für  $C_{34}H_{38}N_6O_8PtCl_6$ .

Procente: Pt 22.83.

Gef.           »           » 22.75.

Das Oxalat,  $C_{17}H_{19}N_3O_4 \cdot C_2H_2O_4$ , fällt beim Vermischen der Componenten in alkoholischer Lösung krystallinisch aus. Schwer in absolutem Alkohol, leicht in Wasser löslich; krystallisirt aus ver-

dünntem Alkohol in glänzenden, weissen, bei  $223^{\circ}$  schmelzenden Blättchen.

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

Procente: C 53.85, H 6.41, N 8.97.

Gef. » 54.07, » 6.81, » 9.31.

Pikrat,  $C_{12}H_{19}N_2O_9 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ , wurde wie das vorstehend erwähnte Salz dargestellt. Mässig löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt  $144^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{21}N_5O_9$ .

Procente: C 47.89, H 4.65, N 15.66.

Gef. » 47.76, » 5.02, » 15.52.

*p*-Amidobenzyl-*i*-amylamin,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_5H_{11}$ .

*p*-Nitrobenzylamylamin wurde bei einer  $30^{\circ}$  nicht übersteigenden Temperatur in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub behandelt, wobei die ursprünglich gelbe Lösung nahezu farblos wurde. Die vom Zinkstaub befreite Flüssigkeit wurde vorsichtig mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt und das Reductionsproduct mit Aether extrahirt. Nach dem Trocknen der Lösung und Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein gelbes, stark basisches, sehr leicht veränderliches Oel, welches auch in der Kälte nicht fest wurde. Eine Reinigung desselben durch Destillation erwies sich nicht ausführbar, da die Base selbst im Vacuum unter Abspaltung von Amylamin in eine amorphe Masse umgewandelt wird.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{20}N_2$ .

Procente: C 75.00, H 10.41.

Gef. » » 74.46, » 9.61.

Das *p*-Amidobenzylamylamin oxydirt sich sehr rasch beim Liegen an der Luft. Versetzt man seine alkoholische Lösung mit alkoholischer Salzsäure, so fällt ein intensiv gelb gefärbtes, anscheinend amorphes Chlorhydrat in Flocken aus, das sich ebenfalls als sehr leicht zersetzlich und hygroskopisch erwies. Das frisch bereitete Salz löst sich leicht in Wasser; bei längerem Aufbewahren verwandelt es sich in eine gelbe, wasserunlösliche Substanz.

Bis-*p*-Nitrobenzyl-*i*-amylamin,  $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2 N \cdot C_5H_{11}$ , bildet sich, wie schon erwähnt, als Nebenproduct bei der Darstellung der secundären Base. In fast quantitativer Ausbeute entsteht es, wenn man, die relativen Mengenverhältnisse ändernd, auf 2 Mol. *p*-Nitrobenzylchlorid etwas mehr als 1 Mol. Amylamin in siedender alkoholischer Lösung einige Stunden einwirken lässt. Nachdem der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, behandelt man den Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure, welcher die tertiäre Base ungelöst lässt. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol wurde die Ver-

bindung bei langsamer Ausscheidung in prächtigen gelben Prismen, aus absolutem Alkohol in flachen, orangeröthen Nadeln erhalten, welche bei  $57^{\circ}$  schmelzen und sich in den meisten organischen Lösungsmitteln ausser Ligroin leicht lösen. Die Substanz zeigt nur sehr schwache Basicität. Aus alkoholischer Lösung wird sie durch alkoholische Salzsäure und Aether nicht gefällt.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{23}N_3O_4$ .

Procente: C 63.86, H 6.44, N 11.76.  
Gef. » 63.82, » 6.54, » 11.88.

*p*-Nitrobenzylchlorid und Allylamin.

*p*-Nitrobenzylallylamin,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_3H_5$ , wurde wie die entsprechende Amylbase dargestellt. Die Trennung von der als Nebenproduct auftretenden tertiären Base geschah ebenfalls in schon angegebener Weise. Das *p*-Nitrobenzylallylamin wurde als gelbes Oel erhalten. Ausbeute circa 60 pCt. der Theorie.

Chlorhydrat,  $C_{10}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$ , krystallisirt aus Alkohol-Aether in weissen flachen Nadeln vom Schmelzpunkt  $226^{\circ}$ , leicht löslich in Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$ .

Procente: C 52.51, H 5.69, N 12.25, HCl 15.97.  
Gef. » 51.95, » 5.86, » 12.16, » 16.24.

Platindoppelsalz,  $(C_{10}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ , aus alkoholischer Lösung rothgelbe Prismen vom Schmelzpunkt  $174^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{24}N_4O_4 \cdot PtCl_6$ .

Procente: Pt 24.56.  
Gef. » 24.57.

Oxalat,  $C_{10}H_{12}N_2O_2 \cdot C_2H_2O_4$ , fällt beim Vermischen der Componenten in alkoholischer Lösung krystallinisch aus, schwer in absolutem Alkohol, leicht in Wasser löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisiren weisse, durchscheinende, bei  $224^{\circ}$  schmelzende Blättchen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{14}N_2O_6$ .

Procente: N 9.92.  
Gef. » 10.01.

Pikrat,  $C_{10}H_{12}N_2O_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ , gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol, Schmp.  $146^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}N_4O_8$ .

Procente: N 16.63.  
Gef. » 16.69.

Durch Reduction des *p*-Nitrobenzylallylamins mit Zinkstaub und Essigsäure wurde die Amidobase als leicht veränderliches gelbes Oel erhalten, welches bei der Destillation Allylamin abspaltet.

Bis-*p*-Nitrobenzylallylamin,  $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2 N \cdot C_3H_5$ , wurde als Nebenproduct bei der Darstellung der secundären Base gewonnen. Es löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen



Lösungsmitteln. Aus Ligroin, von welchem die Substanz auch in der Wärme nur wenig aufgenommen wird, krystallisirt sie in gelblichen, bei 46° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{17}N_3O_4$ .

Procente: N 12.84.

Gef. » » 12.96.

*p*-Nitrobenzylchlorid und Anilin.

*p*-Nitrobenzylanilin,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ ,

wurde, wie schon erwähnt, von Strakosch (loc. cit.) durch Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf überschüssiges Anilin erhalten. Wir stellten die Verbindung durch sechsstündiges, rückfließendes Kochen von *p*-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) und Anilin (2 Mol.) in conc. alkoholischer Lösung dar. Nach beendigter Umsetzung wurde in Wasser gegossen, wobei sich das Reactionsproduct als rasch krystallinisch erstarrendes Oel abschied, welches sich als ein Gemisch zweier Verbindungen erwies, die sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol leicht von einander trennen liessen. Die in diesem Lösungsmittel leicht lösliche, in überwiegender Menge vorhandene Substanz war *p*-Nitrobenzylanilin, der schwerer lösliche Körper wurde als Bis-*p*-Nitrobenzylanilin (s. u.) erkannt. Erstere Verbindung krystallisirt aus verd. Alkohol in orangegefärbten Prismen vom Schmp. 72°. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 pCt der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{13}N_2O_2$

Procente: C 68.42, H 5.26, N 12.29,

Gef. » » 68.82, » 4.90, » 12.36.

Bis-*p*-Nitrobenzylanilin,  $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_5$ .

Diese als Nebenproduct erhaltene Substanz unterscheidet sich durch ihre Schwerlöslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln von der vorstehend angeführten secundären Base.

Am leichtesten wird die Bis-Verbindung von heissem Eisessig aufgenommen, aus welchem sie beim Erkalten in grünlich gelben gerippten Tafeln vom Schmp. 169° krystallisirt. Sie besitzt keinerlei basische Eigenschaften.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{17}N_3O_4$

Procente: C 66.12, H 4.68, N 11.57.

Gef. » » 66.38, » 5.10, » 11.55.

*p*-Amidobenzylanilin,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ .

Die Reduction des *p*-Nitrobenzylanilins in alkoholischer Lösung mittels Zinn und Salzsäure führt zu einem Gemisch von Reductionsproducten, aus welchem die in der Ueberschrift genannte Amidobase in reiner Form bis jetzt nicht isolirt werden konnte. In sehr guter

Ausbeute erhielten wir sie durch Reduction mit Eisenfeile und Essigsäure. Wir verfahren dabei genau nach einer kürzlich von A. Claus angegebenen Vorschrift.<sup>1)</sup> Die Base wurde aus der Reductionsmasse mit Soda frei gemacht und mit Aether extrahirt. Nach dem Trocknen und Abdestilliren des Lösungsmittels hinterblieb das *p*-Amidobenzylanilin als schwach gelb gefärbtes dickflüssiges Oel, das keine Neigung zum Krystallisiren zeigte. Durch Reduction der Nitroverbindung mit Aluminium-Amalgam in wässrig-alkoholischer Lösung lässt sich *p*-Amidobenzylanilin ebenfalls darstellen. Wir erhielten es auch nach diesem Verfahren als Oel, das aber nach längerem Stehen Krystalle in geringer Menge absetzte, welche sich in Aether, Alkohol, Benzol und verdünnten Mineralsäuren leicht lösten. Ihr Schmp. liegt bei 49–50°. Der Analyse zufolge ist die Substanz als *p*-Amidobenzylanilin anzusehen. Dass die Hauptmenge der Base flüssig bleibt, dürfte wohl auf die Anwesenheit einer schwer abtrennbaren Beimengung zurückzuführen sein. Eine Reinigung der öligen Base durch Destillation in vacuo gelingt nicht. Sie wird dabei fast quantitativ in Anilin und eine nicht flüchtige amorphe Substanz gespalten, die noch nicht näher untersucht wurde. Sie ist wahrscheinlich mit dem bei der Destillation des *p*-Amidobenzylamylamins erhaltenen Spaltungsproduct (s. o.) identisch.

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

Procents: C 78.78, H 7.07,

Gef. „ 79.03, „ 7.19.

In neuester Zeit wurde *p*-Amidobenzylanilin durch Condensation von Anilin und salzsaurem Anilin mit Formaldehyd dargestellt.<sup>2)</sup> Auch die nach diesem Verfahren gewonnene Base konnte nur in öliger Form erhalten werden.

Das Chlorhydrat,  $C_{13}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ , wurde aus der durch Reduction mit Eisenfeile erhaltenen Base dargestellt. Es fällt beim Vermischen ihrer alkoholischen Lösung mit alkoholischer Salzsäure als gelbe, körnige, amorphe Masse aus, die sich nur wenig in heissem Alkohol, leicht in Wasser löst.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ .

Procents: HCl 26.94,

Gef. „ 26.84, 26.12.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 53, 113.

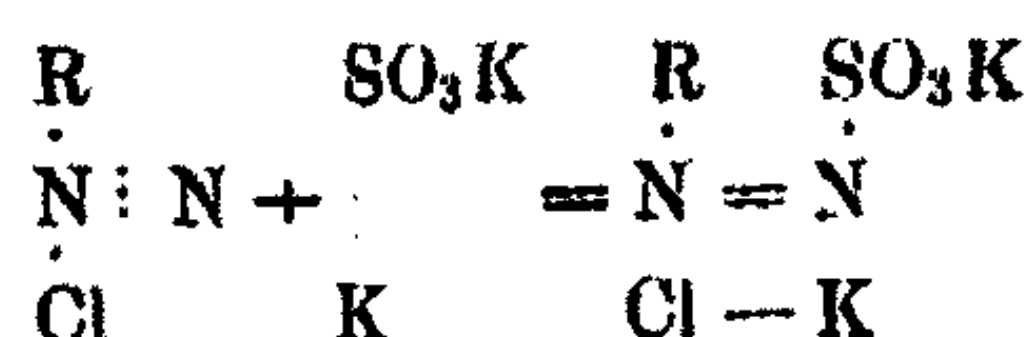
<sup>2)</sup> Chemiker-Zeitg. 1896, 668; D. R.-P. No. 87, 934. (Höchster Farbworke) und diese Berichte 29, Ref. 746.

11. A. Hantzsch und M. Schmiedel: Weiteres über Diazosulfonate und über freie Diazosulfonsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. December.)

Wie bekannt, entstehen durch Einwirkung von Kaliumsulfit auf Diazoniumsalze zuerst im Sinne der Gleichung:



Syndiazosulfonate als primäre, labile, direct kuppelnde Formen, die meist leicht zersetzlich sind und entweder intramolekular zerfallen oder isomerisirt werden zu den stereoisomeren Antidiazosulfonaten

$\text{N} = \text{N}$  ; letztere sind mit den schon längst bekannten Diazosulfonaten identisch, und gegenüber der neu entdeckten Reihe stabil; sie kuppeln nicht, oder wenigstens nicht leicht, und zeichnen sich auch sonst durch grössere Beständigkeit aus.

In Fortsetzung unserer früheren Versuche<sup>1)</sup> haben wir zunächst den Einfluss der Natur und Stellung der in den Benzolkern eingeführten Substituenten sowie des Naphthalinrestes auf die Eigenschaften und die Beständigkeit namentlich der Synreihe eingehend studirt, sodann den Isomerisationsvorgang von Syn- zu Anti-Diazosulfonaten genauer verfolgt und endlich einige Repräsentanten der bisher noch nicht bekannten freien Diazosulfonsäure gewonnen.

A. Einfluss der Constitution auf die Configuration der Diazosulfonate.

Alkoholradicale haben nach Untersuchung der Syn-Diazosulfonate des *p*- und *m*-Toluidins, *p*-Xylidins, Pseudo-Cumidins und Mesidins keinen besonders prägnanten Einfluss, machen aber anscheinend die Synconfiguration im Allgemeinen noch labiler; denn die oben genannten Synsalze konnten stets nur mit mehr oder minder grösserem Gehalt an Antisalz gewonnen werden und gehen noch leichter und glatter als das einfache Benzolsynsalz in die Antiform über. Sie zeigen verhältnissmässig nur geringe Beständigkeit und explodiren fast stets von selbst. Erhebliche Unterschiede in Bezug auf Stellung und Anzahl der Alkoholradicale treten nicht hervor, doch scheint die *m*-Stellung den ungünstigsten Einfluss auszuüben. Merkwürdigerweise hat auch zufolge der grossen Labilität des Diazoanisolsulfonates die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3530.



Methoxylgruppe gegen Erwartung keinen günstigen Einfluss auf die Beständigkeit der labilen Synconfiguration. Viel prägnanter wirken Halogene, weniger allerdings hinsichtlich ihrer Natur: denn zwischen *p*-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Jod-Salzen ist kein besonderer Unterschied zu merken; indess ist 2.4-Dijodsynsalz erheblich stabiler als das 2.4-Dibromsalz, so dass unter Berücksichtigung der bei den Diazo-cyaniden gemachten, später zu publicirenden Erfahrungen das Jod die Synconfiguration etwas mehr vor Zersetzung zu schützen scheint.

Weit bedeutender ist der Einfluss hinsichtlich der Stellung der Halogene.

*o*-halogenisirte Salze sind, wie schon früher erwähnt, im Allgemeinen die beständigsten der ganzen Synreihe. Sie lassen sich, wie am *o*-Chlorsalz inzwischen constatirt wurde, ohne besondere Vorsicht fast beliebig lange intact im Exsiccator aufbewahren. Dieser Umstand scheint noch deshalb beachtenswerth, weil er zeigt, dass stereoisomere Diazokörper einander auch hinsichtlich der Stabilitätsverhältnisse bisweilen ähnlich sein können.

*p*-halogenisirte Salze sind schon erheblich weniger beständig, immerhin aber noch viel stabiler als das einfache Benzolsalz. Sie halten sich unter gewissen Bedingungen einige Stunden im Exsiccator über Schwefelsäure. Nach dieser Zeit trat — mit Ausnahme eines einzigen Falles — jedesmal von selbst Zersetzung unter Explosion ein.

*m*-halogenisirte Salze endlich sind von den monohalogenisirten Verbindungen am unbeständigsten und mehr oder minder schnell explodirend, daher nicht analysirbar.

Sind neben den Halogenen gleichzeitig auch Alkoholradicale vorhanden, so wird der günstige Einfluss der Halogene durch den ungünstigen Einfluss der Alkyle paralytirt. Solche Syn-Salze sind, wie Dibrom-*p*- und Dibrom-*o*-Toluoldiazosulfonate zeigen, unbeständig.

Der Einfluss einer im Benzolkern vorhandenen Sulfogruppe ist nicht besonders charakteristisch; wenigstens ist das nur in Lösung nachweisbare Syn-Salz leicht isomerisirbar. Dasselbe gilt, nach der folgenden Abhandlung, auch von der Nitrogruppe, die im Gegensatz zu den Halogenen, weder in *p*-, *m*-, noch in *o*-Stellung die Synconfiguration vor Isomerisation bewahrt. Auffallend ist endlich ein Zusammenhang zwischen der Farbe und Beständigkeit der halogenisirten Syn-Salze. Das beständige *o*-Chlorsalz und das ähnlich stabile *o-p*-Dijodsalz sind hellorange; das schnell explodirende *m*-Salz ist dunkelorange; die mässig beständigen *p*-Salze haben einen mittleren Farbenton. Demnach scheint mit der Dunkelheit des Farbentones auch die Unbeständigkeit zuzunehmen.

Die diesen Syn-Salzen isomeren Anti-Salze sind durch Stehenlassen oder Erwärmen der Syn-Salze in wässriger Lösung, bezw. Suspension, erhältlich; immerhin aber müssen gerade bei den halo-

genisirten Syn-Salzen doch besondere Bedingungen ziemlich genau eingehalten werden, da sich sonst diese an sich beständigen Syn-Salze leicht total zersetzen, ohne sich zu isomerisiren.

Abnorme Verhältnisse zeigen das Tribrombenzoldiazosulfonat und die Diazosulfonate der Naphtalin-Reihe. Ersteres Salz konnte bisher nur in einer einzigen Form erhalten werden, und zeigt in dieser Eigenschaften, die es gleichsam in die Mitte zwischen Syn- und Anti-Reihe stellen. Als primär gebildetes und spontan explodirendes Salz, ebenso durch die Unbeständigkeit seines löslichen Silbersalzes, ist es wohl der Synreihe zuzuweisen; dagegen kuppelt es sehr langsam und entfärbt nicht wie die anderen Syn-Salze sofort Jodlösung. Wahrscheinlich liegt aber doch hier nur ein relativ beständiges Syn-Salz vor, zu welchem die stereoisomere Antiform fehlt. Aehnlich eigen thümlich verhalten sich die Diazosulfonate der Naphtalin-Reihe.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalindiazoniumchloride erzeugen leicht labile Syn-Salze, von denen dasjenige des  $\alpha$ -Naphtalins ziemlich beständig ist; allein beide Naphtalinsalze konnten nicht in die isomeren Anti-Salze umgewandelt werden. Statt sich zu isomerisiren, zerfallen sie vielmehr unter Abspaltung von Schwefeldioxyd und Stickstoff in  $\alpha\alpha$ - und  $\beta\beta$ -Azonaphtalin. Diese auffallende Reaction vollzieht sich vielleicht nach der Gleichung



Dieser Zerfall tritt namentlich beim  $\beta$ -Naphtalindiazosulfonat so rasch ein, dass es nicht analysirt werden konnte.

Der Umstand, dass nach diesen Verhältnissen in der Naphtalinreihe und beim Tribrombenzolsalz nur die Syn-sulfonate, nicht aber die zugehörigen Antisulfonate isolirbar sind, ist für die Isomerieverhältnisse der Diazokörper bemerkenswerth.

Man wird danach, wenn statt der zwei möglichen Stereoisomeren nur eine einzige Form bekannt ist, dieselbe zwar wie bisher in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle der Anti-Reihe zuzuweisen haben — aber doch nicht unbedingt. Die letzt erwähnten Beispiele zeigen, dass ausnahmsweise doch ein nur in einer einzigen Form nachweisbarer Diazokörper zufolge seiner Eigenschaften der Synreihe zugehören kann, sei es, weil die betreffende Synverbindung leichter zerfällt, als sich isomerisirt, sei es, weil sich das isomere Anti-Salz als solches leicht zersetzt; natürlich in anderer Richtung und in andere Producte als die Synverbindung.

#### B. Isomerisation von Syn-Diazosulfonaten zu Anti-Diazosulfonaten.

Diese Isomerisation ist im festen Zustande auch bei den relativ beständigen Halogenderivaten kaum zu verfolgen, besonders da hier wie in analogen Fällen die Zersetzung durch geringfügige,



kaum genau anzugebende Nebenumstände sehr stark beeinflusst wird. Günstiger gestalten sich die Verhältnisse in wässriger Lösung. Qualitativ ist zunächst hier die Isomerisation, d. i. Umlagerung durch das Abnehmen resp. Verschwinden der Kupplung und quantitativ durch Titration mit Jodlösung nachzuweisen, da sich hierbei nur die Syndiazosulfonate ähnlich den Quecksilbersulfonaten  $\text{Hg}(\text{SO}_3\text{K})_2$  mit Jod glatt und quantitativ nach der Gleichung:



also scheinbar wie echte Sulfito titrieren lassen.

a) Durch die mehr qualitative Methode der Kupplung wurde constatirt, dass Alkoholradicale und die Methoxygruppe im Benzolkern die Isomerisation der Synsalze zu Anti-Salzen mehr oder minder beschleunigen, Halogene derselben entgegenwirken; denn die Syndiazosulfonate von *p*-, *m*- und *o*-Toluidin, *p*-Xylidin, Mesidin, Pseudo-Cumidin, sowie auch das Diazoanisolderivat lassen sich in wässriger Lösung noch weniger lange als das gewöhnliche Benzoldiazosulfonat conserviren; sie isomerisiren sich so rasch, dass das Verschwinden der Kupplung regelmässig nach 10–25 Minuten nachzuweisen war. Die Zahl und Stellung der Alkyle hat hierauf keinen direct nachweisbaren Einfluss.

Dagegen isomerisiren sich namentlich *o*-Chlor- und *o-p*-Dijod-diazosulfonat in wässriger Lösung so langsam, dass die Fähigkeit zur Farbstoffbildung Tage lang bestehen bleibt; beim *p*-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Jod-Salz verschwindet das Kupplungsvermögen schon erheblich rascher und beim *m*-Brom-Salz fast ebenso schnell wie beim gewöhnlichen Benzolsalz. Bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd, nicht aber in merklicher Weise bei Gegenwart von Ammoniak und Kaliumcarbonat, bleibt die Kupplungsfähigkeit länger vorhanden. Hydroxylionen hemmen also die Isomerisation bei den Diazosulfonaten ebenso wie bei den Diazotaten (Diazometallsalzen).

b) Durch die quantitative jodometrische Methode, wonach Synsalze, nicht aber Antisalze, Jodlösung entfärben, kann man, wie früher mitgetheilt, zunächst viel schärfer als durch directe Analyse nachweisen, dass die Synsalze trotz ihrer Zersetzlichkeit unter gewissen Bedingungen völlig rein und namentlich fast vollständig frei von ihren isomeren Anti-Salzen erhalten werden können. Durch dieselbe Methode lässt sich auch die Isomerisationsgeschwindigkeit zeitlich quantitativ verfolgen. Von diesen Verhältnissen geben die später folgenden Tabellen ein übersichtliches Bild. Hier sei noch hervorgehoben, dass auffallender Weise diese Isomerisation nicht im Sinne der für monomolekulare Reactionen geltenden Formel

$$\log \frac{a}{a-x} \cdot \frac{1}{t} = C$$

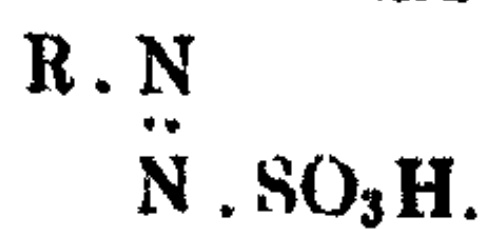
sich vollzieht, da sich nach dieser Gleichung keine Constante



berechnet, sondern vielmehr die Werthe der Geschwindigkeit mit zunehmender Zeit stets kleiner werden. Diese Umwandlung verläuft also nicht als Process erster Ordnung. Dass das bei der Isomerisation gebildete Anti-Salz, oder überhaupt andere Salze, nicht merklich hemmend auf die Umlagerung wirken, wurde festgestellt. Als wahrscheinlichste Erklärung dieser Unregelmässigkeiten dürfte der Umstand gelten, dass es sich hier um intramolekulare Umlagerung eines Elektrolyten handelt, der also in wässriger Lösung partiell in seine Ionen gespalten ist und deshalb kein wirklich homogenes System darstellt. Die Umlagerung könnte sich erstens an dem undissocürten Salz, zweitens an seinen Ionen abspielen, also vielleicht als eine Summe von zwei Vorgängen erscheinen, deren jeder eine verschiedene Geschwindigkeit besitzt. Es muss künftigen Versuchen vorbehalten bleiben, diese Vermuthung auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

#### C. Freie Diazosulfonsäuren.

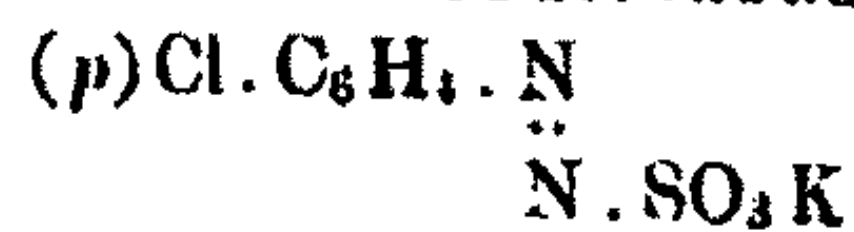
Die Kaliumsalze der Antidiazosulfonate geben mit Silbernitrat stabile, sogar unverändert aus heissem Wasser umkrystallisirbare Silber-Salze. Aus diesen kann man durch Zersetzen mit der berechneten Menge Salzsäure einige Diazosulfonsäuren in reinem Zustand isoliren, allerdings nicht die einfache Benzoldiazosulfonsäure, welche, wie bereits Paa<sup>1)</sup> constatirte, zu leicht zersetzlich ist. Aber auch hier üben Halogenatome ihren günstigen Einfluss aus. So wurden *p*-Brom- und *o*-*p*-Dibrombenzoldiazosulfonsäure analysenrein gewonnen; etwas unrein und schon ein wenig zersetzt, aber ebenfalls noch in festem Zustand, die *p*-Toluoldiazosulfonsäure. Diese Säuren sind gelb gefärbt, krystallinisch, leicht löslich in Wasser und hier wenigstens bei 0° einige Zeit haltbar. In reinem Zustande kuppeln sie nicht und sind deshalb wohl, wie die stabilen Salze, Anti-Verbindungen der Formel



#### Experimentelles.

Die *p*-Brom-, *μ*- und *o*-Chlor-Syndiazosulfonate sind bereits in der früheren Abhandlung beschrieben worden. Anschliessend daran sei zunächst die Darstellung der ihnen entsprechenden Antisalze erwähnt, da letztere ohne genaues Einhalten der angegebenen Bedingungen leicht in nur sehr geringer Ausbeute und stark verunreinigt erhalten werden.

*p*-Chlorbenzol-Antidiazosulfonsaures Kalium,



entsteht aus dem Syn-Salz am besten in folgender Weise. Das Syn-Salz wird in etwa der 30-fachen Menge Wasser suspendirt und bei

<sup>1)</sup> Ber. 27. 1246.

gewöhnlicher Temperatur ungefähr eine Stunde stehen gelassen. Alsdann erwärmt man und kocht bis zur vollständigen Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das Anti-Salz in gelben Nadeln aus, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4ClN_2SO_3K$   
 Proc. K 15.08, S 12.37, Cl 13.70,  
 Gef. » » 14.95, » 12.31, » 13.82.

*p*-Brombenzol-Antidiazosulfonsaures Kalium,  
 $(p)Br \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot SO_3K$ .

Das aus 5 g *p*-Bromanilin gewonnene Syn-Salz wird in 150 g heissem Wasser, dem etwas Kalilauge zugesetzt ist, suspendirt, öfters umgeschüttelt und etwa 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; alsdann fügt man noch 200 g Wasser hinzu und verfährt weiter wie beim *p*-Chlor-Anti-Salz angegeben. So erhält man aus 5 g *p*-Bromanilin 7.9 g Anti-Salz = 87.5 pCt der Theorie.

Analyse: Ber. Procente: K 12.87,  
 Gef. » » 12.74.

Das Anti-Silbersalz,  $Br \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot SO_3Ag$ , wird aus dem Anti-Kaliumsalz durch Silbernitrat in nicht zu verdünnter Lösung gefällt und durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus heissem Wasser in rothgelben Blättern vom Zersetzungspunkt 173° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: Ag 29.03,  
 Gef. » » 28.88.

Das Meta-Brom-Syn-Salz, analog den bisherigen Salzen aus diazotirtem *m*-Bromanilin erhalten, bildet dunkelroth-orange Blätter und ist eines der unbeständigsten aller Syn-Salze. Vom Filter auf die Thonplatte gebracht, explodirt es schon nach etwa 5—10 Minuten ziemlich heftig von selbst, ebenso auch im Exsiccator. Im feuchten Zustande löst es sich äusserst leicht in Wasser zu einer rothorangen Flüssigkeit, die mit alkalischem *p*-Naphtol intensiv, aber bereits nach ca. 10 Minuten nicht mehr kuppelt, also sehr rasch isomerisirt wird. Analysen konnten wegen der geringen Beständigkeit des Syn-Salzes nicht ausgeführt werden.

Das Anti-Salz bildet gelbe, blättrig aneinander gereihte Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: K 12.87,  
 Gef. » » 12.82.

2.4-Dijodbenzoldiazosulfonate.

a) Syn-Salz,  $J_2 \cdot C_6H_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot KSO_3 \cdot N$ .

Dieses gleich dem *o*-Chlorderivat relativ recht beständige Syn-Salz entsteht am besten folgendermaassen: 0.5 g fein geriebenes Dijodanilin werden in 17 g Wasser und 1.4 g conc. Salzsäure suspendirt,

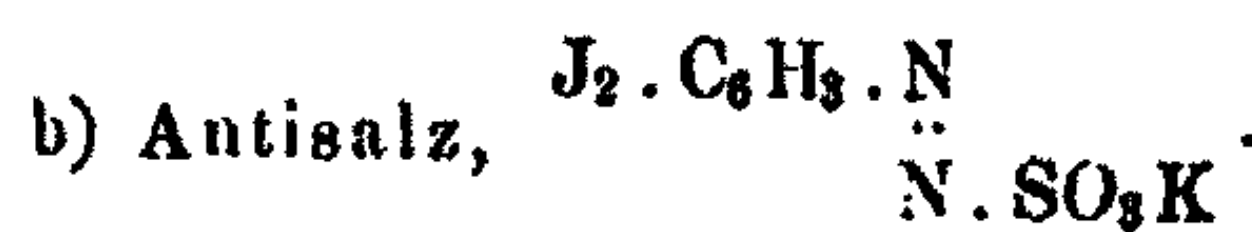
gut gekühlt und mit 0.32 g Natriumnitrit langsam und unter Umschütteln versetzt; die von etwa ungelöstem Dijodanilin abgegossene schwach grünliche Lösung von Dijoddiazoniumchlorid scheidet wie die des *o*-Chlorderivates beim Eintragen in die Sulfidlösung nicht momentan, sondern erst nach wenigen Sekunden das hellorange Syn-Sulfonat ab. Letzteres hält sich auf dem Thonteller und bei Lichtabschluss über Phosphorperoxyd aufbewahrt ohne Zersetzung oder Verfärbung etwa 1–2 Tage. Am Lichte aber wird es namentlich an der Oberfläche zuerst roth, hierauf wieder gelb und löst sich alsdann nicht mehr klar und vollständig in Wasser. Auch an der Luft zersetzt es sich ziemlich rasch, jedoch ohne von selbst zu explodiren. In Wasser löst es sich schwerer als die vorhergehenden Salze zu einer orangefarbenen Flüssigkeit, die sich bei gewöhnlicher Temperatur bald trübt, nur bei 0° klar bleibt und anfangs sehr stark, aber nach einiger Zeit und auch nach kurz anhaltendem Kochen nicht mehr kuppelt. Gegen Bariumchlorid und Silbernitrat, gegen verdünnte und concentrirte Säuren, verhält sich das Salz wie die anderen Syn-Salze.

Analyse: Ber. Procente: K 8.19, S 6.71.  
Gef. » » 8.18, 8.12, » 6.68.

Die Gehaltsbestimmung des Syn-Salzes wurde durch Eintragen des festen Syn-Salzes in eine auf 0° abgekühlte überschüssige Jodlösung und Rücktitriren des unverbrauchten Jods, wie schon früher angegeben, ausgeführt.

1. 0.0341 g Substanz brauchten 14.0 ccm  $\frac{1}{100}$  norm. Jodlösung, was 97.7 pCt. an reinem Syn-Salz entspricht.

2. 0.0367 g Substanz brauchten 15.2 ccm  $\frac{1}{100}$  norm. Jodlösung, was 97.5 pCt. an reinem Syn-Salz entspricht.



aus dem Syn-Salz nach der beim *p*-Bromsalz angegebenen Methode erhalten, bildet gelbe Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: K 8.19,  
Gef. » » 8.10.

2.4-Dibrombenzol-Diazosulfonate,  $\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ .

a) Syn-Salz, durch Diazotiren von Dibromanilin auf dieselbe Weise wie das Dijodsalz dargestellt, ist viel unbeständiger als dieses. Auf den Thonteller gestrichen, zersetzt es sich schon nach etwa 10 Minuten von selbst, so dass es nicht analysirt werden konnte. Lässt man seine wässrige Lösung mit der alkalischen Sulfitmutterlauge kurze Zeit stehen, so scheidet sich, was bei den anderen Salzen nicht zu beobachten war, schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch ein weisses Hydrazinsalz ab, ausgezeichnet durch seine stark reducirende Wirkung gegen Fehling'sche Lösung.



Das durch Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol erhaltene Dibrombenzolazona-  
naphthol,  $\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})$ , vom Schmelzpunkt  $197^\circ$ ,  
und das mit alkalischem Phenol erhaltene Dibrombenzolazophenol,  
 $\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ , vom Schmelzpunkt  $137^\circ$  sind mit  
den aus Dibromdiazoniumchlorid erhaltenen Farbstoffen vollkommen  
identisch.

b) Anti-Kaliumsalz, wie üblich gewonnen, bildet gelbe  
Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: K 10.20.  
Gef. » 10.11.

Das Anti-Silbersalz krystallisirt aus heissem Wasser in roth-  
gelben Prismen und zersetzt sich bei  $165-166^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: Ag 23.94.  
Gef. » » 23.89.

Tribrombenzoldiazosulfonsaures Kalium,  
 $\text{Br}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ .

Zur Darstellung dieses Sulfonates muss man das sehr schwierig  
zu erhaltende und veränderliche Tribromdiazoniumchlorid durch das  
Bromid oder Sulfat ersetzen, wobei ersteres wegen seiner sehr grossen  
Explosibilität in feuchtem Zustande anzuwenden ist. Die mit Kalium-  
sulfid vermischte Diazoniumlösung wird zwar sofort rothgelb, scheidet  
aber erst nach einigen Minuten die gelben Blätter des Sulfonates ab.

Dasselbe ist im festen Zustand wenig beständig, denn es zersetzt  
sich jedesmal in der Kälte, wie bei Zimmertemperatur, im Exsiccator,  
wie an der Luft, nach etwa 3 Stunden von selbst. Vorher wurde es  
jedoch gewichtsconstant erhalten; alsdann ergab die

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{N}_2\text{SO}_3\text{K}$ .  
Procente: K 8.46, S 6.94.  
Gef. » » 8.43, » 6.89.

Tribrombenzoldiazosulfonat ist in Wasser mit gelber Farbe lös-  
lich und giebt als Syn-Salz weder mit Bariumchlorid noch mit Silber-  
nitrat direct eine Fällung, sondern scheidet erst nach einiger Zeit die  
durch Zersetzung hervorgegangenen Sulfite ab. Beim Kochen ent-  
wickelt sich, jedoch auch erst nach einiger Zeit, lebhaft Stickstoff.  
Schon hierdurch erweist es sich in Lösung als relativ recht stabil.  
Aber auch die übrigen Reactionen der Syndiazosulfonate treten lang-  
sam ein. Es kuppelt mit alkalischem  $\beta$ -Naphthol erst nach mehreren  
Minuten, entfärbt Jodlösung nicht augenblicklich und entwickelt mit  
verdünnter Schwefelsäure kein Schwefeldioxyd. Auch kann die wäss-  
rige Lösung des Salzes bei Anwesenheit von Kaliumcarbonat Tage  
lang stehen bleiben, ohne ihre typischen Reactionen einzubüssen, d. i.  
ohne sich zu isomerisiren. Es liegt hier also anscheinend ein sehr  
stabiles Syn-Salz vor.

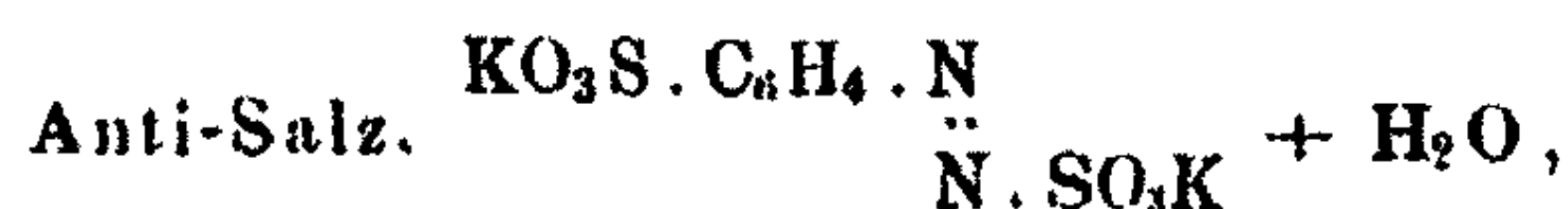
Das gleiche Salz wird auch erhalten, wenn man statt alkalischer neutrale, und statt überschüssiger die berechnete Menge Sulfidlösung anwendet.

Auch alle anderen Versuche, aus diesem eigenthümlichen Salz ein solches mit ausgeprägten Anti-Eigenschaften zu erhalten, blieben ohne Erfolg.

Es liegt also hier der bemerkenswerthe Fall vor, dass, im Gegensatz zu den übrigen Benzoldiazosulfonaten, in der Tribromreihe nur das Synsalz zu existiren scheint, und dass sich dasselbe eher zersetzt als isomerisirt.

#### Diazosulfonate aus Sulfanilsäure.

Das Synsalz wurde in festem Zustande nicht erhalten. Bringt man nämlich diazotirte Sulfanilsäure in Kalilauge gelöst unter Abkühlung mit Kaliumsulfidlösung zusammen, so entsteht selbst in grösstmöglicher Concentration nur eine rothgefärbte Flüssigkeit. Dieselbe enthält das Synsalz, denn sie kuppelt sofort mit alkalischem  $\beta$ -Naphthol intensiv und behält diese Fähigkeit auch bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit. Beim Kochen dagegen verliert sie dieselbe rasch; gleichzeitig wird die rothe Lösung gelb. Dasselbe geschieht auch nach mehreren Tagen bei gewöhnlicher Temperatur.



bereits von v. Pechmann <sup>1)</sup>, aber ohne Krystallwasser beschrieben, scheidet sich aus der concentrirten Lösung des Synsalzes allmählich in langen gelben Nadeln ab. Das eine Molekül Krystallwasser wird theilweise schon beim Liegen an der Luft, vollständig beim Erhitzen ausgetrieben.

Analyse: Ber. Procente: H<sub>2</sub>O 5.00, K 22.80.  
Gef. » » 4.88, » 22.72.

#### Alkylierte Diazosulfonate.

##### *p*-Toluol-Diazosulfonate.

Das Synsalz, aus *p*-Toluoldiazoniumchlorid und alkalischem Kaliumsulfid als rothgelbe blätterige Masse sofort ausfallend, ist so wenig beständig, dass es nicht analysirt werden konnte. Auf dem Thonteller, wie auf dem Uhrglase, an der Luft, wie im Exsiccator, explodirte es jedesmal nach etwa 10–15 Minuten von selbst. In Wasser löst es sich leicht mit oranger Farbe und zeigt hier sofortige intensive Kuppelung. Während bei den halogenisirten labilen Synsalzen mit Ausnahme des *m*-Bromsalzes in wässriger Lösung mindestens nach einigen Stunden noch deutliche Kuppelung vorhanden ist, geht hier

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 867.

die Umlagerung in die Antiform so rasch vor sich, dass verdünnte Lösungen nach etwa 10 Minuten, concentrirte nach 20–25 Minuten, gegen alkalisches  $\beta$ -Naphtol indifferent, also isomerisirt waren. Schon beim Auswaschen des festen Salzes färben sich die obersten, direct mit dem Wasser in Berührung kommenden Partien deutlich gelb und bilden alsdann keinen Farbstoff mehr, während die unteren Schichten noch intact sind.

Der aus dem Synsalz mit alkalischem  $\beta$ -Naphtol hergestellte Farbstoff  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})$ , vom Schmp. 133–134°, stimmt mit dem direct aus  $p$ -Toluoldiazoniumchlorid erhaltenen vollkommen überein.

Das Antisalz,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ , von allen Antidiazosulfonaten am leichtesten darstellbar, bildet glänzende Blätter.

Analyse: Ber. Procente: K 16.38.  
Gef. „ „ 16.23.

Das durch Doppelzersetzung erhaltene Silbersalz lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, bildet schöne gelbe Blätter und zersetzt sich bei 172°.

Analyse: Ber. Procente: Ag 35.17.  
Gef. „ „ 35.07.

Ganz analog dem  $p$ -Toluidin liefern  $m$ -Toluidin,  $p$ -Xylidin, Pseudo-Cumidin, Mesidin und  $o$ -Anisidin ebenfalls Syndiazosulfonate von geringer Beständigkeit, die namentlich rasch und glatt in wässriger Lösung in die Antisalze übergehen.

Alkoholradicale sind also der Existenz der Synform der Diazosulfonate nicht günstig.

Aber auch Dibrom- $p$ - und  $o$ -Toluol-syn-diazosulfonate sind wenig beständig. Auf dem Thonteller verschmieren beide ziemlich schnell und in wässriger Lösung gehen sie rasch in ihre gelben Antisalze über. Der die Synconfiguration begünstigende Einfluss der Halogene wird also durch das Alkyl ebenfalls paralysirt.

#### Naphtalin-Diazosulfonate.

$\alpha$ -Naphtalin-Syndiazosulfonat,  $(\alpha) \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{KO}_3\text{S}$

1 g reines  $\alpha$ -Naphthylamin in 40 g Wasser und 2 g concentrirter Salzsäure suspendirt, wird mit 0.6 g Natriumnitrit in der Kälte diazotirt. Man trägt die filtrirte, meist dunkelrothe Diazoniumlösung unter Kühlung in ebenfalls gekühlte alkalische Kaliumsulfatlösung ein, worauf sofort, ohne Gasentwicklung, ein intensiv dunkelorange Salz ausfällt, das rasch abfiltrirt und ein Mal mit eiskaltem Wasser ausgewaschen wurde. Bei öfterem Auswaschen verwandelt es unter Zersetzung seine orange Farbe in Braunroth. Es ist ein echtes Syn-



salz, kuppelt augenblicklich, entfärbt Jodlösung momentan, entwickelt mit Säuren sofort Schwefeldioxyd und wird durch Bariumchlorid und Silbernitrat nicht sofort gefällt. In festem Zustande lässt sich das Salz in der Kälte etwa einen Tag lang aufbewahren, während es sich bei gewöhnlicher Temperatur bald unter Abspaltung von Schwefeldioxyd und Stickstoff zersetzt. In der Flamme explodirt es nur schwach. In Wasser ist es schwerer als die Symsalze der Benzolreihe löslich, aber auch in diesem Zustande sehr zersetzlich.

Analyse des lufttrockenen Salzes: Ber. für  $C_{10}H_7N_2SO_3K$ .

Procente: K 14.23, S 11.67.

Gef. " " 14.33, " 11.58, 11.63.

Alle Versuche, dieses Symsalz in sein isomeres Antisalz umzuwandeln, scheiterten. Beim Behandeln mit Wasser, mit Lösungen von Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat, sowohl in der Wärme wie in der Kälte, zersetzt es sich zu einer braunen Masse, die sich nicht mehr in Wasser löst. Dieselbe besteht im Wesentlichen aus

#### $\alpha$ - $\alpha$ -Azonaphthalin.

Am besten erhält man dieses Zersetzungsproduct, wenn man das Symsalz im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage stehen lässt, den Rückstand mit heissem Chloroform auszieht und das Filtrat verdunsten lässt; alsdann hinterbleibt eine rothbraune Krystallmasse, die nochmals aus Eisessig umkrystallisirt alizarinrothe, grünlich schimmernde Nadeln bildet. Diese schmelzen bei 188—189°, sind ziemlich schwer in Alkohol, leicht dagegen in Benzol und Eisessig löslich, und geben mit concentrirter Schwefelsäure übergossen Blaufärbung, die nach einiger Zeit, namentlich am Rande, in Violet übergeht. Nach alldem ist die Substanz mit dem bei 190° schmelzenden  $\alpha$ - $\alpha$ -Azonaphthalin identisch. Von einer Analyse wurde jedoch nach den sogleich beim  $\beta$ - $\beta$ -Azonaphthalin anzugebenden Erfahrungen abgesehen. Beiden aus den Diazosulfonaten entstandenen Azonaphthalinen haftet nämlich eine geringe Menge einer Schwefelverbindung als Verunreinigung an, die auf keine Weise entfernt werden konnte.

#### $\beta$ -Naphthalin-Syndiazosulfonat.

$\beta$ -Naphthylamin in gleicher Weise diazotirt wie das  $\alpha$ -Naphthylamin, liefert eine klare hellrothe Lösung. Wird diese Diazoniumlösung in eine alkalische Sulfidlösung eingetragen, so fällt sofort ein sehr schönes und rein roth oranges Salz aus, welches kuppelt, mithin Symsalz ist. Es ist aber auch bei Anwesenheit des sonst schützend wirkenden Alkalis so unbeständig, dass es nicht einmal in trockenem Zustande erhalten, geschweige denn analysirt werden konnte. Kaum ausgefällt verliert es schon, auch wenn man in der Kälte rasch zu filtriren und auszuwaschen sucht, seine orange Farbe und verwandelt

sich unter Entwicklung von Stickstoff, anscheinend aber ohne Entwicklung von Schwefeldioxyd, in das noch nicht beschriebene

$\beta$ - $\beta$ -Azonaphthalin,  $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_{10}H_7$ .

Behandelt man nämlich die zurückbleibende rothbraune Masse, wie beim  $\alpha$ -Naphthalin angegeben, mit heissem Chloroform, so erhält man beim Verdunsten des Filtrates dunkelrothe Prismen vom Schmelzpunkt  $204^\circ$ . Aus Alkohol, in welchem sie schwer löslich sind, sowie aus Benzol, scheiden sie sich in rothgelben Blättchen von demselben Schmelzpunkt ab; ebenso sublimiren sie bei etwa  $210^\circ$  theils in hellgelben Nadeln, theils in röthlich-gelben Schüppchen mit dem gleichen Schmelzpunkt.

Die Analyse ergab trotz mehrfacher Wiederholung und Reinigung des Präparates, welches bereits Hr. Hildebrand erhalten und analysirt hatte, stets für Kohlenstoff einen Fehlbetrag von reichlich einem Procent.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{14}N_2$ .			
Procente: C 85.1,	H 4.96,	N 9.93,	
Gef. 83.46, 83.70, 83.60,	5.03, 5.15, 5.06,	10.32, 10.11,	

Eine genaue Untersuchung liess als Ursache dieser Abweichung einen geringen Schwefelgehalt erkennen, der zufolge einer quantitativen Analyse etwa 0.3 pCr. betrug. Diese schwefelhaltige Verunreinigung war weder durch Umkrystallisiren aus Chloroform, Benzol oder Eisessig, noch durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol, noch durch Sublimation u. s. w. zu entfernen.

$\beta$ - $\beta$ -Hydrazonaphthalin,  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ .

Man trägt fein gepulvertes  $\beta$ - $\beta$ -Azonaphthalin in ein Gemisch von Eisessig und Zinkstaub langsam und unter stetem Umschütteln ein, wobei dasselbe allmählich unter Entfärbung gelöst wird. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich der Hydrazokörper in weissen Flocken ab. Derselbe ist in Aether und Benzol leicht löslich, schwer in Alkohol, nicht in Ligroin, und schmilzt bei  $162-165^\circ$ .

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2$ .		
Procente: C 84.5,	H 5.63,	
Gef. 84.8, 84.8,	5.26, 5.37,	

Ganz rein ist das Hydrazoderivat ebenfalls nicht, denn der dem Azonaphthalin hartnäckig anhaftende schwefelhaltige Begleiter war auch in diesem Reductionsproducte nachzuweisen.

Isomerisationsgeschwindigkeit der Syn-Diazosulfonate.

Um die Umwandlung der Syn-Diazosulfonate in Anti-Diazosulfonate in wässriger Lösung zeitlich quantitativ zu verfolgen, wurde zunächst eine abgewogene Menge des oben lufttrockenen Synsalzes in

einem bestimmten Volumen (250 oder 500 ccm) Eiswasser gelöst; von dieser auf 0° gehaltenen Lösung wurden zu bestimmten Zeiten bestimmte Volumina, je 20 oder 25 ccm, in überschüssige  $\frac{1}{10}$ -normal Jodlösung eingetragen, und das unverbrauchte Jod zurücktitriert. Nach diesem Verfahren konnte natürlich niemals der Anfangsgehalt von 100 pCt. erreicht, d. i. von völlig intactem Synsalz ausgegangen werden, weil die Synsalze eine gewisse, je nach ihrer Löslichkeit wechselnde Zeit (5–15 Minuten) zu ihrer Lösung beanspruchten, während welcher natürlich der bereits gelöste Theil des Synsalzes sich schon zu isomerisiren begonnen hatte.

Der Verlauf der Isomerisation des *p*-Bromsalzes ist bereits in der früheren Abhandlung erwähnt. Zum Vergleich mit den folgenden Zahlen werde wiederholt, dass nach eingetretener Lösung — 7 Minuten — rund noch 75 pCt., nach insgesamt 20 Minuten ca. 47 pCt., nach 40 Minuten ca. 32 pCt., nach 60 Minuten ca. 23 pCt. und nach 155 Minuten noch ca. 6 pCt. nicht isomerisirtes Synsalz vorhanden waren.

#### Isomerisation des *o*-Chlorsalzes.

I. Versuch. Angewendet 0.5716 g Synsalz gelöst in 500 ccm Eiswasser. Bis zur Lösung und ersten Titration waren, wegen verhältnissmässiger Leichtlöslichkeit des *o*-Chlorsalzes, nur 5 Minuten verlaufen. So ergab sich zu Anfang d. i.

nach 5 Minuten	88.2 pCt. Synsalz	nach 12 Minuten	82.5 pCt. Synsalz
6	87.1	13	81.9
7	86.5	14	81.4
» 8	85.4	» 15	80.3
9	84.2	» 16	79.7
10	83.6	» 17	78.6
» 11	83.1		

II. Versuch. Angewendet 0.2205 g frisch bereitetes Synsalz, gelöst in 250 ccm Wasser von 0°. Bis zur ersten Titration waren wie oben 5 Minuten verlaufen. So ergab sich zu Anfang d. i.

nach 5 Minuten	82.2 pCt. Synsalz	nach 30 Minuten	69.2 pCt. Synsalz
10	78.5	35	67.4
15	75.6	40	65.6
» 20	73.9	45	64.5
» 25	71.5		

Diese zwei Versuche stimmen zwar bei gleichen Zeiten nur annähernd, indess doch genügend überein, um zu zeigen, dass entsprechend der grossen Beständigkeit des festen *o*-Chlorsalzes auch seine Isomerisation in Lösung sehr viel langsamer als die des *p*-Bromsalzes verläuft.



### Isomerisation des 2.4-Dijod-Synsalzes.

I. Versuch. 0.5170 g Synsalz, gelöst in 500 ccm Eiswasser, hatten bis zur ersten Titration, da das Salz ziemlich schwer löslich ist, 15 Minuten verbraucht. So ergab sich zu Anfang d. i.

nach 15 Minuten	83.8 pCt. Synsalz	nach 125 Minuten	64.4 pCt. Synsalz
» 25 »	79.2 » »	» 165 »	60.7 » »
» 35 »	75.5 » »	» 205 »	55.2 » »
» 45 »	72.7 » »	» 245 »	49.7 » »
» 65 »	70.9 » »	» 285 »	46.0 » »
» 85 »	68.6 » »	» 340 »	42.3 » »
» 105 »	66.3 » »	» 400 »	38.7 » »

II. Versuch. 0.5210 g frisch bereitetes Salz, gelöst in 500 ccm Wasser bei 0°, hatten bis zur ersten Titration nur 12 Minuten verbraucht. So ergab sich zu Anfang d. i.

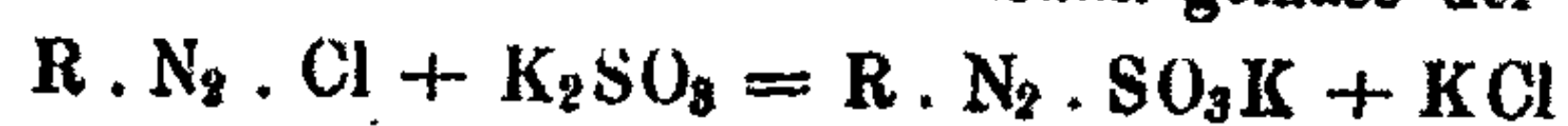
nach 12 Minuten	86.0 pCt. Synsalz	nach 342 Minuten	42.0 pCt. Synsalz
» 42 »	74.9 » »	» 402 »	38.4 » »
» 72 »	69.5 » »	» 20 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Stunden	15.5 » »
» 102 »	65.8 » »	» 21 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> »	14.6 » »
» 162 »	58.5 » »	» 24 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> »	12.8 » »
» 222 »	50.3 » »	» 27 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> »	11.9 » »
» 282 »	45.7 » »		

Auch hier stimmen die beiden Versuche innerhalb gleicher Zeiten genügend überein und zeigen, dass die Isomerisation ähnlich derjenigen des *o*-Chlorsalzes ziemlich langsam verläuft.

Weiterhin wurde geprüft, ob diese Isomerisation als Process erster Ordnung nach Art monomolekularer Reactionen sich vollzieht. Alsdann hätte bekanntlich die Gleichung:

$$\log \frac{a}{(a-x)} \cdot \frac{1}{t} = C,$$

wobei *a* die ursprünglich vorhandene Menge Synsalz, (*a* - *x*) die zur Zeit *t* noch vorhandene Menge Synsalz, und *C* eine Constante bedeutet, bestehen müssen. Bei diesen Bestimmungen konnte natürlich nicht das feste Synsalz erst isolirt und dann gelöst werden, weil alsdann bis zur Zeit der vollständigen Lösung sich die active Menge des Stoffes und die Concentration stets ändern würde. Es wurde daher durch Vermischen gleich molekularer Lösungen von reinem Diazoniumsalz mit reinem Kaliumsulfid gemäss der Gleichung:



eine Lösung des Syndiazosulfonates, die allerdings noch Kaliumchlorid enthielt, dargestellt, wobei nur die Annahme gemacht werden muss, dass sich diese Umsetzung in unmessbarer Zeit vollzieht; eine Annahme, die aber auch durch die fast momentane Ausscheidung der Synsalze aus concentrirten Lösungen gestützt wird.

**Isomerisation des gewöhnlichen Syndiazobenzol-  
sulfonates.**

Frisch bereitetes neutrales Diazoniumchlorid — durch Titration des Chlors als 100.2 pCt. bestimmt — wurde in einem Literkolben in etwa 600 ccm ausgekochtem und wieder auf 0° abgekühltem Wasser gelöst, die genau berechnete auf 0° gekühlte Menge Sulfidlösung — frei von Sulfat — hinzugefügt, rasch mit ausgekochtem Wasser von 0° bis zu einem Liter aufgefüllt, umgeschüttelt und stets auf 0° gehalten; im Uebrigen wurde mit Jod in der schon angegebenen Weise titirt. Vom Eingiessen der Kaliumsulfid-Lösung bis zur ersten Titration waren 1 Minute 20 Secunden verlaufen. Der Anfangstiter der Lösung ergab 89.42 pCt. Synsalz; es waren also schon während dieses nicht zu vermeidenden Zeitintervalles von dem bekanntlich besonders labilen Salz bereits etwa 10 pCt. isomerisirt. Allein wie bereits in der Einleitung gesagt ist, wurde, abgesehen von den durch die grosse Isomerisationsgeschwindigkeit des gewöhnlichen Synsalzes bedingten unvermeidlichen Zeitfehlern, durch verschiedene Versuche wenigstens mit Sicherheit das auffallende Resultat constatirt, dass C nicht constant ist, sondern fortwährend kleiner wird; die Umlagerung vollzieht sich also im Anfang viel rascher und verlangsamt sich mit der Zeit immer mehr. Es werde deshalb auf die Wiedergabe dieser Bestimmungen verzichtet, und nur einige aus zwei Versuchsreihen berechnete Werthe von C angeführt, bei welchen anfangs von Minute zu Minute, später in etwas grösseren Zeitintervallen titirt wurde.

1. Versuch. Nach 1° 20' C = 0.03655	Nach 15° 20' C = 0.01802
" 2° " " 0.03222	" 20° " " 0.01491
" 3° " " 0.03199	" 25° " " 0.01343
" 4° " " 0.03119	" 30° " " 0.01212
" 5° " " 0.02946	" 35° " " 0.01051
" 6° " " 0.02753	" 45° " " 0.00861
" 7° " " 0.02623	" 55° " " 0.00732
" 8° " " 0.02495	" 65° " " 0.00643
" 9° " " 0.02400	" 85° " " 0.00543
" 10° " " 0.02265	" 125° " " 0.00388

2. Versuch (aus welchem nur einige Werthe herausgegriffen sind).

Nach 1° 30' C = 0.04347	Nach 45° 30' C = 0.00869
" 5° " " 0.03116	" 55° " " 0.00748
" 10° " " 0.02392	" 85° " " 0.00529
" 20° " " 0.01608	" 125° " " 0.00383

Wie man sieht, sind die Differenzen zwischen beiden Versuchen schon anfangs nicht sehr erheblich, werden aber mit zunehmender Zeit, also mit abnehmender Menge des sich isomerisirenden Stoffes immer geringer, so dass gegen Ende gute Uebereinstimmung besteht. Die anfangs rapide Abnahme der Isomerisationsgeschwindigkeit mit der Zeit

die allmählich geringer wird, ist zufolge weiterer, hier nicht angeführter Versuche weder durch die zunehmende Menge des möglicherweise hemmend wirkenden Antisalzes, noch durch Alkalicarbonat zu paralysiren.

Freie Diazosulfonsäuren.

*o-p*-Dibrombenzol-Anti-Diazosulfonsäure,



Wird Dibrombenzol-Anti-diazosulfonsaures Silber in wenig kaltem Wasser suspendirt und mit der berechneten Menge Salzsäure langsam unter stetem Umschütteln und Abkühlen versetzt, so erhält man ohne jede Gasentwicklung eine klare goldgelbe Flüssigkeit, die vom Chlorsilber abfiltrirt und bei niederer Temperatur über Schwefelsäure verdunstet, schliesslich gelbe Prismen der freien Säure abscheidet. Zur Analyse wurde die Substanz über Phosphorpentoxyd in der Kälte bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, was nach 2 Stunden eintrat.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}_2\text{SO}_3\text{H}$ .

Procente: Br 46.51 S 9.30.

Gef. » » 46.24 » 9.35, 9.22.

Dibrombenzol-Antidiazosulfonsäure ist zerfliesslich und bildet frisch bereitet eine völlig klare, gelbe Flüssigkeit von stark saurer Reaction, welche wie die ursprünglich aus dem Silbersalz bereitete, mit Silbernitrat das Silbersalz vom Zersetzungspunkt  $166^\circ$  regenerirt, in concentrirter Lösung ein gelbes Bariumsalz erzeugt und weder mit alkalischem noch mit freiem  $\beta$ -Naphthol kuppelt. Sie ist also eine echte Antiverbindung. Die feste Säure ist jedoch selbst in der Kälte sehr wenig haltbar. Schon nach einem Tag Aufbewahrens über Phosphorpentoxyd löst sie sich nicht mehr völlig klar in Wasser; ebenso trüben sich ihre Lösungen beim Verdunsten schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch. Bei dieser Zersetzung wird schweflige Säure abgespalten bzw. in Schwefelsäure verwandelt, und Diazoniumsalz, (wohl Diazoniumsulfat) gebildet, denn derartige Lösungen kuppeln alsdann mehr oder minder deutlich mit alkalischem  $\beta$ -Naphthol.

*p*-Brombenzol-Anti-Diazosulfonsäure.  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$



auf die oben beschriebene Weise aus *p*-Brom-Antisilbersalz gewonnen, verhält sich in allen wesentlichen Eigenschaften wie die Dibromsäure, namentlich auch in Bezug ihres Nichtkuppelns. Sie bildet rothgelbe Prismen, hält sich im Exsiccator auch in der Kälte aufbewahrt nur verhältnissmässig kurze Zeit und beginnt dann sich ebenso wie die Dibromsäure zu zersetzen. Mit Salzsäure und Bromwasser erhitzt,



spaltet sie glatt und quantitativ allen Stickstoff ab, was bei der Dibromsäure nur schwierig gelingt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4BrN_2SO_2H$ .

Procente: N 10.56, S 12.07.

Gef. » » 10.16, 10.25 » 11.71.

*p*-Toluol-Anti-Diazosulfonsäure konnte auf die oben angegebene Weise zwar noch in festem Zustande, indess nur bereits theilweise zersetzt, isolirt werden. Man erhält nämlich beim Abdunsten der Lösung des durch Salzsäure zersetzten Silbersalzes bei  $0^\circ$  zwar allmählich die feste Säure in strahlenförmig angeordneten Blättchen, allein noch ehe man dieselbe vollständig trocknen kann, zersetzt sie sich etwas unter Abspaltung von Schwefeldioxyd, das am Geruch deutlich zu erkennen ist. Die so erhaltene Säure ist zerfliesslich, schmilzt bei  $112-114^\circ$ , löst sich in Wasser zwar auch völlig klar und regenerirt das ursprüngliche Silbersalz wieder, kuppelt aber mehr oder minder stark, während die Säurelösung vor dem Verdunsten keine Spur von Kuppelung zeigt.

Zufolge der Titration mit  $\frac{1}{10}$  norm. Kalilauge enthielt die feste Substanz 92 pCt. Säure, während die frisch aus Silbersalz bereitete nicht kuppelnde Lösung 99.34 pCt. Säure ergab, also nahezu völlig rein war.

Zur Theorie der Diazosulfonate nur noch in Kürze Folgendes: Von derselben Seite, von welcher anfangs für die labilen Salze die Sulfidformel  $R \cdot N_2 \cdot O \cdot SO \cdot OK$  befürwortet wurde, ist nach deren Widerlegung die Diazoniumsulfonat-Formel  $R \cdot \overset{\dots}{N} \cdot SO_3K$  aufgestellt

N

worden. Nachdem inzwischen die zahlreichen im hiesigen Institut angestellten Versuche das Diazonium als ein im statischen Zustand vollkommen normales Ammonium erwiesen haben, ist wohl folgende Schlussfolgerung unangreifbar:

Keine einzige der zahlreichen, einfachen oder complicirten Ammoniumbasen, vom Ammonium bis zum Tetrazolium u. a., bildet ein Sulfonat, sondern stets, wie die Alkalien, ein echtes, in drei Ionen zerfallendes Sulfid; ja, kein Ion eines Ammoniums oder eines Alkalimetalls bildet, soweit bekannt, überhaupt komplexe Ionen. Schon deshalb wird Diazoniumsulfonat nicht existiren. Aber selbst wenn man für das Diazonium, gegen jede Analogie mit seinen Verwandten, annehmen wollte, dass es wie gewisse Schwermetalle (z. B. Silber oder Quecksilber) ein Sulfonat erzeugen könnte, so widerspricht dem die farbige Natur der labilen Diazosulfonate: Denn alle an sich farblosen Ionen bilden mit dem Ion  $SO_3$  stets nur farblose komplexe Metallsulfonsäure-Ionen. Also müsste auch ein Diazoniumsulfonat farblos sein. Die farbige Beschaffenheit des Ions

der labilen Salze kann also nur auf dieselbe Weise wie die des Ions der stabilen Salze erklärt werden: durch Vorhandensein des structuridentischen, azoähnlich gebauten Ions  $R \cdot N = N \cdot SO_3$ .

Betreffs der Stereoisomerie der beiden Salzreihen ist als Ergebnis der vorliegenden Arbeit zu betonen, dass die Unterschiede zwischen den normalen labilen Synsalzen und den isomeren stabilen Antisalzen ganz ähnlicher Art sind wie die zwischen den labilen Cis- und den stabilen Trans-Kohlenstoffverbindungen, wobei nur der begriffliche Unterschied qualitativer Art besteht, dass die fast stets erheblich grössere Labilität und Zersetzlichkeit der Syn-Doppelstickstoffverbindungen im Vergleich zu der grösseren Beständigkeit der Cis-Doppelkohlenstoffverbindungen dem allgemein beobachteten Unterschied zwischen den sehr reactionsfähigen Stickstoff- und den wenig reactionsfähigen Kohlenstoff-Körpern entspricht. Uebrigens giebt es, wie gezeigt worden ist, doch einige recht beständige Syndiazosulfonate. Ferner, wie ausnahmsweise manche Doppelkohlenstoff-Verbindungen nur in der Cis-Configuration bestehen (z. B. die Dimethylmaleinsäure) und sich als solche eher intramolekular anhydrosiren, als isomerisiren, so hat es sich durch diese Untersuchung auch gezeigt, dass, im Gegensatz zu der sonstigen grossen Isomerisationstendenz der labilen Diazosulfonate, doch auch hier einige Formen nur in der Synconfiguration zu bestehen scheinen, in welcher sie, analog der oben angeführten Kohlenstoffverbindung, eher intramolekular zerfallen, als dass sie sich zu isomerisiren vermöchten.

Hinsichtlich der Umlagerungstendenz tritt die Parallele zwischen stereoisomeren Oximen und stereoisomeren Diazokörpern besonders hervor. Denn wie dieselbe z. B. bei den stereoisomeren Benzophenonoximen  $X \cdot C_6H_4 \cdot CNOH \cdot C_6H_5$  durch die Natur und Stellung der Substituenten recht wesentlich beeinflusst wird, so ist zufolge der vorliegenden Untersuchung auch die Beständigkeit und namentlich die Leichtigkeit der Umwandlung der labilen Synsalze in die stabilen Antisalze ganz wesentlich durch dieselben, scheinbar geringfügigen Aenderungen beträchtlich modificirt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Im neuesten Hefte des Journ. prakt. Chem. (54, 305—339) befindet sich ein Beitrag Blomstrand's »Zur Diazofrage«. Ich mache bei dieser Gelegenheit zunächst darauf aufmerksam, dass ich seit einiger Zeit (vergl. diese Berichte 26, 931) die in diesem Journal auch jetzt noch geradezu periodisch wiederkehrenden Artikel gegen die Stereochemie des Stickstoffs (seitdem sind mehr als zehn erschienen) principiell nicht mehr beachtet habe, gleichviel ob sie rein polemisch sind oder ob sie ohne weiteres widerlegbare und deshalb auch allseitig unbeachtet gebliebene neue Structurformeln für Diazokörper in Vorschlag bringen. Gegenüber Blomstrand's Abhandlung, so sehr sie sich auch über das Niveau der anderen erhebt, werde ich mich



12. A. Hantzsch und H. Borghaus: Ueber die Einwirkung von Kaliumsulfid auf Nitrodiazoniumsalze.

(Eingegangen am 31. December.)

Die vorliegenden Versuche bezweckten, den Einfluss der Nitrogruppe in *o*-, *m*- und *p*-Stellung auf die Eigenschaften und gegenseitigen Beziehungen von Syn- und Antidiazosulfonaten festzustellen. Da nach der vorangehenden Arbeit Halogenatome wenigstens in *o*- und *p*-Stellung die Synconfiguration der Diazosulfonate vor der Umdrehung in die Anticonfiguration erheblich schützen, so war die gleiche Wirkung eigentlich in noch höherem Grade von der Nitrogruppe zu erwarten. Dies ist jedoch nicht der Fall; denn alle bisher untersuchten Nitro-Syndiazosulfonate sind viel labiler, als die halogenisirten Sulfonate, und ziemlich leicht zu den Antikörpern isomerisierbar. Die Nitrogruppe begünstigt also die Umwandlung in derselben Weise bei den Diazosulfonaten, wie bei den Diazotaten (Diazometallsalzen), wenngleich nicht mit gleicher Intensität. Denn während das normale Syndiazotat der *p*-Nitroreihe wegen spontaner Isomerisation zum Antidiazotat (sogen. Nitrophenylnitrosaminsalz) noch nicht isolirt werden können, sind die entsprechenden nitrirten Syn-sulfonate wenigstens isolirbar, wenn auch nicht analysirbar.

Es muss bei dieser Gelegenheit indess darauf aufmerksam gemacht werden, dass analog constituirte Diazotate und Diazosulfonate sich nicht immer hinsichtlich der Isomerisationsneigung analog verhalten: so gehen bekanntlich *o*- und *p*-halogenisirte Syndiazotate leicht in Antidiazotate über, *o*- und *p*-halogenisirte Syndiazosulfonate isomerisiren sich nur schwierig.

Bei der Beschreibung unserer Versuche können die Paraderivate mit Rücksicht auf die inzwischen erschienene Publication von Bamberger und Kraus<sup>1)</sup> ganz kurz behandelt werden. Hinzuzufügen ist hier nur die freie Nitrobenzoldiazosulfonsäure. Auch die

darauf beschränken, demnächst einige sachliche Irrthümer experimentell zu widerlegen. Für jetzt bognüge ich mich mit der folgenden Bemerkung:

Im Journ. prakt. Chem. ist seiner Zeit die Structurchemie, dann die Theorie der optischen Activität, dann die der stereoisomeren Kohlenstoffverbindungen, dann die der stereoisomeren Kohlenstickstoffverbindungen (im neuesten Hefte wiederum in Form eines Angriffes gegen van't Hoff) bis zuletzt bekämpft und angeblich widerlegt worden. Wenn der Stereochemie der Doppelstickstoffverbindungen in dieser Zeitschrift jetzt dasselbe Geschick widerfährt, so ist diese Erscheinung nur normal. Dass dadurch die Entwicklung der Stereochemie des Stickstoffs ebenso wenig verhindert werden dürfte, wie die der Stereochemie des Kohlenstoffs verhindert worden ist, wird die Zukunft lehren.

Hantzsch.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29. 1829.



noch nicht beschriebenen Ortho- und Meta-Nitrokörper verhalten sich nicht wesentlich verschieden. Alle drei Nitrodiazoniumsalze (von denen nicht nur die Nitrate, sondern auch die Chloride in trockenem Zustande bisweilen höchst gefährliche Explosionen veranlassen können) erzeugen primär die meist schon im feuchten Zustande explosibel, intensiv farbigen Syn-Salze, aber durch überschüssiges Kaliumsulfid sehr leicht, unter Addition von  $\text{HSO}_3\text{K}$  an das primär gebildete Diazosulfonat, die Salze der *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenylhydrazindisulfonsäuren  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NSO}_3\text{K} \cdot \text{NHSO}_3\text{K}$ . Diese Salze entstehen meist sogar in kleinen Mengen schon aus gleichmolekularen Mengen von Sulfid und Nitrodiazoniumsalzen. Durch Behandeln mit Säuren, und sodann mit Alkalicarbonaten, entstehen die freien *p*-Nitrohydrazine.

*o*-, *p*- und *m*-Nitrobenzoldiazoniumchloride werden in fester Form erhalten durch Lösen von 3 g des betr. Nitranilins in etwa 40 g absolutem Alkohol, Einleiten trocknen Salzsäuregases, Zusatz von etwas überschüssigem Amylnitrit und eventuell absolutem Aether. Diese farblosen Chloride halten sich — abgesehen von langsamer Zersetzung in Nitrochlorbenzole im directen Licht — in einem Exsiccator von braunem Glas meist recht gut, doch ist unter allen Umständen beim Operiren mit ihnen grösste Vorsicht geboten.

1. Paranitrosalze. Das aus *p*-Nitrodiazoniumchlorid und Kaliumsulfid primär ausfallende, alle Eigenschaften der Syn-Salze aufweisende labile Salz und das daraus hervorgehende stabile Anti-Salz (K ber. 14.50, gef. 14.39, S ber. 11.89, gef. 11.96 pCt) ist in citirter Abhandlung bereits beschrieben. Letzteres erzeugt durch Umsetzung mit Silbernitrat das aus warmem Wasser umkrystallisirbare Anti-Silbersalz, goldgelbe Nadeln vom Explosionspunkt 140—141°. Digerirt man dasselbe in wässriger Suspension mit der berechneten Menge Salzsäure, und dunstet das Filtrat bei 0° im Vacuum ab, so krystallisirt die freie



in durchsichtigen, derben rubinrothen Prismen, die an der Luft verwittern, sich dabei aber sehr leicht zersetzen und daher auch nur annähernd stimmende Analysenzahlen ergaben:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{SO}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ :

Procente: C 23.76, S 10.56, Diazo-N 9.24.

Gef. » 22.03, 10.84, 9.47.

Mit Silbernitrat regenerirt die Diazosulfonsäure das ursprüngliche Silbersalz.

*p*-Nitrophenylhydrazindisulfonsaures Kalium,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NSO}_3\text{K} \cdot \text{NHSO}_3\text{K}$ , welches sich durch Kochen mit verdünnter Salzsäure quantitativ (als  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgespaltener Schwefel, ber. 16.5 pCt., gef.

16.2 pCt.) in *p*-Nitrophenylhydrazin übergeht, ist in der citirten Abhandlung, das Nitrohydrazin selbst schon von Purgotti<sup>1)</sup> beschrieben. Doch ist die daselbst befindliche Angabe seiner Unlöslichkeit in Benzol nicht zutreffend; man kann es im Gegentheil aus heissem Benzol gut umkrystallisiren.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert das nitrohydrazindisulfonsaure Salz direct *p*-Phenylendiamin, das der sehr stark alkalisch gemachten wässrigen Lösung direct mit Aether entzogen werden kann.

2. Metanitrosalze. Das Metanitrosynsalz ist, ähnlich dem Metachlorsynsalz, das unbeständigste der drei Isomeren; es explodirt fast stets schon während des Abfiltrirens und Auswaschens mit Eiswasser, manchmal sogar schon in der Kältemischung, in der man es allein darstellen kann. Beim Stehen mit Kaliumcarbonatlösung bei 0° isomerisirt sich das orange Synsalz zum Antisalz,

$$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{SO}_3\text{K}$$

das in gelben Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: K 14.50, S 11.89.

Gef. » » 14.40, » 11.92.

Trägt man Metanitrodiazoniumchlorid bei genügender Verdünnung in die doppelte oder auch noch grössere Menge von Kaliumsulfid ein, so scheidet sich beim Stehen gleichzeitig ein gelbes und ein rothes Salz aus. Ersteres wurde nicht näher untersucht; letzteres ist

Metanitrophenylhydrazindisulfonsaures Kalium,



bildet schöne rhombische Tafeln und lässt sich unter Zusatz von etwas Kaliumsulfid aus heissem Wasser unverändert umkrystallisiren.

Analyse: Ber. Procente: K 18.35, S 15.05, N 10.00, H<sub>2</sub>O 8.47.

Gef. » » 18.34, » 15.06, » 10.39, 8.48.

Beim häufigen Umkrystallisiren aus reinem Wasser verwandelt es sich allmählich in ein gelbes Salz, welches der Analyse zufolge nur noch eine Sulfogruppe und wohl die Formel  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NHSO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$  besitzt. (K ber. 13.49; gef. 13.49 und 13.56 pCt.)

*m*-Nitrophenylhydrazin<sup>2)</sup>, auf dieselbe Weise wie die Paraverbindung aus beiden zuletzt erwähnten Salzen isolirt, bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 93°.

3. Orthonitrosalze; den stellungsisomeren vollständig analog. Das Synsalz ist trocken selbstexplosiv und isomerisirt sich durch Stehenlassen mit Kaliumcarbonat in wässriger Suspension zum Antisalz, (ber. K 14.50, gef. 14.45 pCt.; ber. S 11.89, gef. 12.01 pCt.), das langsam ausgeschieden in dunkelrothen Prismen, beim raschen Abkühlen in gelben Blättchen krystallisirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, Ref. 119.

<sup>2)</sup> Bischler, diese Berichte 22, 2809.



Auch in der Orthoreihe erhält man mit Leichtigkeit durch überschüssiges Kaliumsulfid das Salz der Hydrazindisulfonsäure und daraus durch Kochen mit verdünnter Salzsäure Orthonitrophenylhydrazin, ziegelrothe Nadeln vom Schmp.  $90^{\circ}$  <sup>1)</sup>.

Dinitrodiazophenol (Diazopikraminsäure) giebt mit der berechneten Menge Kaliumsulfid eine tief dunkelrothe Lösung, die alsbald zu einem Brei glänzender rothgelber Nadeln erstarrt. Sie werden beim Auswaschen mit Eiswasser zum Theil gelöst, und im Filtrate durch die Salzlösung wieder, jedoch in Form gelber Blättchen, abgeschieden. Ueberhaupt zeigen sich beide Formen meist neben einander. Zufolge des Metallgehaltes (Blättchen K 19.43, Nadeln K 19.42) sind sie ein Dikaliumsalz, welches wahrscheinlich noch 2 Moleküle

Wasser enthält. Ber. für  $C_6H_4 \begin{matrix} (NO_2)_2 \\ N : N \end{matrix} \cdot SO_3K + 2H_2O$  (K 19.21 pCt.).

Weder dieses Salz, noch die während der Umsetzung zwischen Diazopikraminsäure und Sulfid entstehende Lösung kuppelt. Die Reaction wurde daher nicht weiter untersucht.

Die Sulfonate aus Diazonitrotoluolen, nämlich aus *p*-Nitro-*o*-toluidin (Schmp.  $107^{\circ}$ ) und aus *m*-Nitro-*p*-toluidin (Schmp.  $114^{\circ}$ ) bieten ebenfalls nichts Besonderes dar; die Synsalze sind selbstexplosiv, die Antisalze stabil.

#### 18. A. Hantzsch und H. Borghaus: Ueber Bis-Diazoniumsalze.

(Eingegangen am 31. Dezember.)

Die von uns beabsichtigte Untersuchung der Syn-Diazotate, Sulfonate und Cyanide aus Phenylendiaminen hat uns zur Darstellung der bisher noch nicht bekannten festen Bisdiazoniumchloride und Sulfate geführt. Da jedoch diese schon an sich äusserst empfindlichen Salze weder durch Alkalien, noch durch Sulfite oder durch Cyankalium isolirbare Synverbindungen liefern, sondern völlig zersetzt werden, so beschränken wir uns hiermit auf deren Beschreibung.

Mit den Producten der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylendiamin haben sich bekanntlich zahlreiche Forscher beschäftigt. Beschrieben sind jedoch im festen Zustande nur zwei schwer lösliche Platindoppelsalze; auch Knoevenagel hat nichts über feste Bisdiazosalze berichtet. Suspendirt man 2 g Paraphenylendiaminchlorhydrat in 14 g concentrirter Salzsäure, und leitet im Kältegemisch (bei  $0^{\circ}$  entwickelt sich bereits Stickstoff) Stickstofftrioxyd bis zur Lösung ein, so

<sup>1)</sup> Bischler, diese Berichte 22, 240 und 2801.



wird, eventuell nach Filtriren der mit etwas kaltem Alkohol verdünnten Lösung, durch weiteren Zusatz von Alkohol das *p*-Bisdiazoniumchlorid in gelblichen Nadeln von ausserordentlicher Unbeständigkeit und Explosibilität ausgefällt, die sich schon beim Reiben äusserst heftig zersetzen, und deshalb nicht analysirt werden konnten. Es löst sich selbst in Eiswasser nur unter Stickstoffentwicklung, und wird durch alle alkalisch reagirenden Flüssigkeiten, also auch durch Kaliumsulfid und Kaliumcyanid, unter Schwärzung total zerstört. Viel beständiger ist

*p*-Bisdiazoniumsulfat,  $C_6H_4(N_2SO_4H)_2$ ,

das aus der direct diazotirten Lösung des Chlorids durch Schwefelsäure und Alkohol gefällt wird. Es bildet kleine, weisse Nadeln, ist bei 0° längere Zeit haltbar und verpufft nur schwach beim Erwärmen; die wässrige Lösung ist bei 0° ziemlich beständig, wird aber doch, z. B. während der Fällung mit Chlorbaryum, rasch zersetzt, weshalb der Schwefel zweckmässig erst nach Zerstören der organischen Substanz durch vorsichtiges Schmelzen des angefeuchteten Sulfats mit Soda und Salpeter bestimmt wird.

Ber. Procente: S 19.63.  
Gef. » » 19.35, 19.28.

Das *Meta*-Bisdiazoniumchlorid, wie die *p*-Verbindung, aber unter Anwendung der nur fünffachen Menge concentrirter Salzsäure aus der stets rothgelb bleibenden Lösung isolirt, färbt sich sehr leicht oberflächlich roth, ist aber in Eiswasser ohne Stickstoffentwicklung löslich. An Explosibilität übertrifft es das *p*-Salz, denn es verpufft häufig schon beim Berühren mit einem Platinspatel äusserst heftig.

*Meta*-Bisdiazoniumsulfat, nach obiger Vorschrift gefällt, bildet weisse, viel beständigere Nadeln, die erst beim Erhitzen unter Zurücklassung stark aufgeblähter Kohle verpuffen und sich ohne Stickstoffentwicklung in Wasser mit rother Farbe lösen.

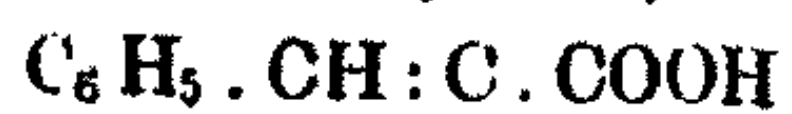
Ber. Procente: S 19.63.  
Gef. » » 20.00, 20.11.

Orthophenylendiamin konnte unter ähnlichen Bedingungen nicht in Bisdiazoniumsalze übergeführt werden.

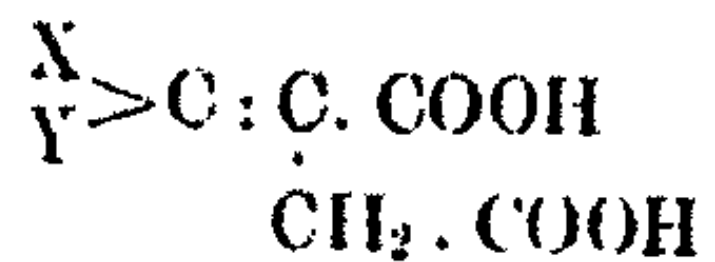
14. Hans Stobbe: Ueber die Condensationen  $\gamma$ -disubstituierter Itaconsäureester mit Aldehyden und Ketonen.

[Eingegangen am 6. Januar.]

In Gemeinschaft mit E. Kloeppe<sup>1)</sup> habe ich nachgewiesen, dass das Hauptproduct der Einwirkung des alkoholfreien Natriumäthylates auf eine ätherische Lösung von 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Bernsteinsäureester die bei 201° unter Zersetzung schmelzende Dibenzylidenbernsteinsäure ( $\alpha$ -Benzyliden- $\gamma$ -Phenyl-Itaconsäure),



ist. Während also in diesem Falle beide Methylene des Bernsteinsäureesters mit den zwei Aldehyd-Molekülen unter Austritt von 2 Mol. Wasser reagiren, habe ich bei den vielen Condensationen des Bernsteinsäureesters mit den verschiedensten Ketonen stets Producte<sup>2)</sup> erhalten, bei deren Entstehung nur 1 Mol. Keton unter Entbindung von 1 Mol. Wasser mitgewirkt hatte, und welchen die allgemeine Formel  $\gamma$ -disubstituierter Itaconsäuren



zugetheilt wurde.

Es war daher von Interesse die verschiedene Wirkungsweise der Aldehyde und Ketone aufzuklären, d. h. entweder durch veränderte Versuchsbedingungen die beiden Methylengruppen des Bernsteinsäureesters mit Ketonen zu condensiren, oder in den Estern der synthetisch gewonnenen Itaconsäuren die noch vorhandene eine Methylengruppe mit Ketonen in Reaction zu bringen.

Die nachfolgenden Versuche, welche in Gemeinschaft mit Hrn. Kohlmann und Hrn. Heun ausgeführt wurden, haben in drei Fällen unsere Erwartungen bestätigt. Sie haben eine neue Stütze für die obige Formel  $\gamma$ -disubstituierter Itaconsäuren geliefert.

$\alpha$ -Benzyliden- $\gamma$ -Diphenyl-Itaconsäure aus Diphenyl-Itaconsäureester und Benzaldehyd.

Der Diphenyl-Itaconsäurediäthylester wurde gewonnen durch Einleiten gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in eine siedende alkoholische Lösung der Diphenyl-Itaconsäure.

Der Ester scheidet sich aus seiner Lösung in niedrig siedendem Petroläther in grossen, stark glänzenden, schiefwinkligen Krystallen aus, welche bei langsamem Erhitzen des Bades bei 44–45° schmelzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2405.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 282, 280: diese Berichte 28, 3191.

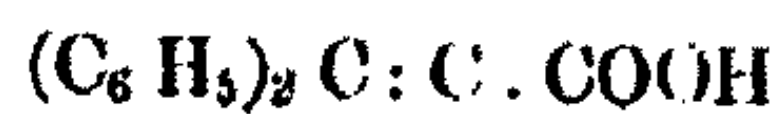
Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{22}O_4$ .

Procente: C 74.56, H 6.51.

Gef. " " 74.32, 6.59.

Er ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Petroläthers.

Zu einer Lösung von 1.4 g Natrium (2 Atome) in 80 g absolutem Alkohol, welche im Eiskochsalzgemisch abgekühlt worden war, wurde ein Gemenge von 10 g Diphenyl-Itaconsäureester (1 Mol.) und 3.2 g Benzaldehyd (1 Mol.) portionenweise hinzugegeben. Beim Erwärmen der Lösung fällt ein krystallinisches Natriumsalz aus, welches aus 90-procentigem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die wässrige Lösung dieses so gereinigten Natriumsalzes scheidet beim Ansäuern die  $\alpha$ -Benzyliden- $\gamma$ -Diphenyl-Itaconsäure.



aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform und Benzol sich unter vorheriger Erweichung und Rothfärbung bei etwa  $207^\circ$  zersetzt.

Analyse Ber. für  $C_{24}H_{18}O_4$ .

Procente: C 77.84, H 4.86.

Gef. 77.67, 77.57, 4.91, 5.04.

Die Säure ist in heissem Wasser und Petroläther sehr schwer löslich, dagegen leichter löslich in Benzol, Chloroform und Aether. Sie scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in farblosen Krystallen ab, welche sich jedoch nach kurzer Zeit citronengelb färben. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe.

Die bei der Titrirung gefundenen Zahlen beweisen ihre Bibasicität.

Das Calciumsalz,  $C_{24}H_{16}O_4Ca + 3H_2O$ , wird erhalten durch Fällen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Chlorcalciumlösung. Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich und verliert beim Erhitzen auf  $110^\circ$  das Krystallwasser.

$\alpha$ -Desylen- $\gamma$ -Methyl-Phenyl-Itaconsäure<sup>1)</sup> aus Methyl-Phenyl-Itaconsäureester und Benzil.

Der Methyl-Phenyl-Itaconsäurediäthylester wird dargestellt durch Einleiten von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in die absolut alkoholische Lösung der Methyl-Phenyl-Itaconsäure oder des neuerdings dargestellten Methyl-Phenyl-Itaconsäuremonoäthylesters (Schmp.  $110$  bis  $112^\circ$ ).

Der Diäthylester siedet bei  $305-307^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{20}O_4$ .

Procente: C 69.56, H 7.25,

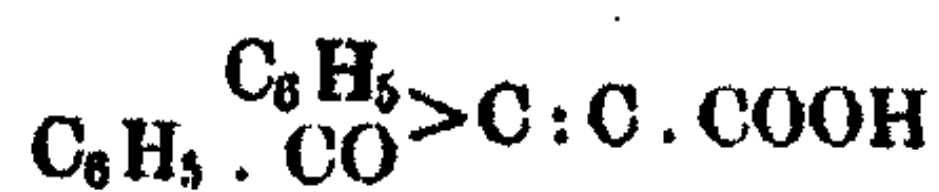
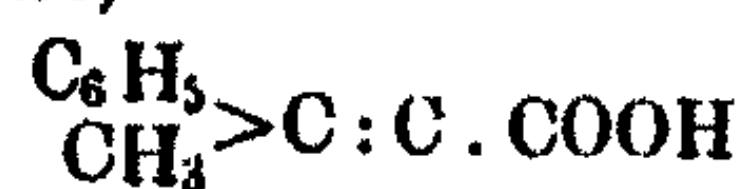
Gef. " " 69.23, 69.21, 7.28, 7.13.

<sup>1)</sup> Ueber die Nomenclatur vergl. V. Meyer, diese Berichte 21, 1349, und Japp und Davidson, Journ. Chem. Soc. 1895, 132.



Werden 20 g dieses Esters (1 Mol.), gemengt mit 19 g Benzil (etwas mehr als 1 Mol.) zu einer stark gekühlten alkoholischen Lösung von 3.5 g Natrium (2 Atome) hinzugegeben, so verwandelt sich das anfangs in reichlicher Menge ausgeschiedene weisse Natriumäthylat in einen hellgelben Salzschlamm, welcher bei zweistündigem Erwärmen unter vorübergehender Violetfärbung in Lösung geht. Beim Erkalten scheidet sich eine dunkelbraune Masse ab, welche sich auf Zusatz von Wasser wiederum löst. Diese dunkelbraune alkalische Flüssigkeit wird so lange im Hagemann'schen Apparat ausgeäthert, bis der Aether farblos abläuft.

Beim Ansäuern der wässrigen Lösung fällt ein Oel aus, welches ein Gemenge von unreiner Benzoësäure, Benzilsäure und  $\alpha$ -Desylen- $\gamma$ -methylphenylitaconsäure,



ist. Die neue Säure wird von den beiden anderen durch Ueberleiten überhitzten Wasserdampfes und durch mehrmaliges Auskochen mit heissem Benzol, welches die Benzilsäure aufnimmt, befreit. Sie bleibt als ein in Benzol und Wasser unlösliches gelbes Krystallpulver zurück, welches in absolutem Alkohol, warmem Aether, Chloroform und Aceton löslich ist.

Ihre alkoholische Lösung liefert auf Zusatz von Kalihydrat ein schwer lösliches Kaliumsalz.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{K}_2$ .

Procente: K 15.98.

Gef. » » 15.83.

Die aus diesem farblosen Salze gewonnene Säure ist wiederum gelb gefärbt und schmilzt unter vorheriger Erweichung und Zersetzung bei 227—230°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_5$ .

Procente: C 75.73, H 4.85.

Gef. » » 75.85, 75.33, » 5.23.

Die Säure hat in Bezug auf die Vertheilung der beiden Doppelbindungen eine ähnliche Structur, wie die von Fiquet<sup>1)</sup> und Bechert<sup>2)</sup> durch Condensation von Zimmtaldehyd und Cyanessigsäure bzw. deren Ester gewonnene Cinnamenyl- $\alpha$ -cyanacrylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{array}$  oder wie die von C. Liebermann<sup>3)</sup> aus Zimmtaldehyd und Malonsäure dargestellte Cinnamylidenmalonsäure, und die aus der letzteren durch Kohlensäureabspaltung ent-

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [6] 29, 433.

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. 50, 13.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1439.

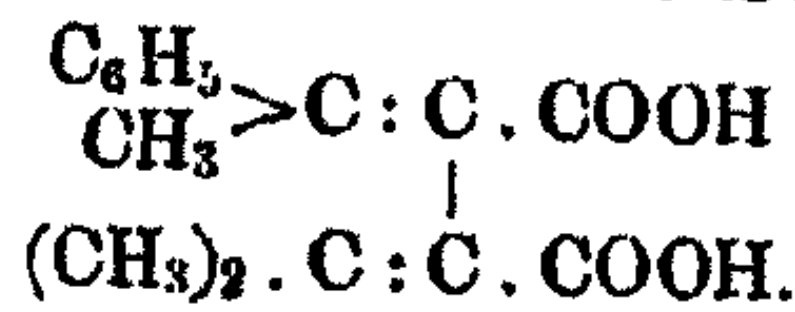
stehenden stereoisomeren Cinnamylidenessigsäuren,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot COOH$ .

Gerade die beiden letzteren Säuren sind von Liebermann eingehend auf ihre gegenseitige Umlagerung durch Belichtung und durch geringe Mengen eines Halogens untersucht worden.

Auch die von uns dargestellten synthetischen Säuren haben eine Constitution, welche die Existenz stereoisomerer Modificationen voraussehen lässt und wir haben bereits bei der Darstellung des Piperidinsalzes der  $\alpha$ -Desylen- $\gamma$ -methylphenylitaconsäure Anzeichen für ähnliche Umlagerungsverhältnisse gewonnen.

Bei dem Vermischen einer frisch bereiteten ätherischen Lösung der  $\alpha$ -Desylen- $\gamma$ -methylphenylitaconsäure mit überschüssiger Piperidinlösung fällt ein schön krystallisirendes Piperidinsalz aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus Benzol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, bei  $100^\circ$  unter starker Zersetzung schmilzt. Als der Versuch mit derselben Aetherlösung, welche einige Tage im Lichte gestanden hatte, in derselben Weise wiederholt wurde, resultirte ein in Benzol leicht lösliches Piperidinsalz, welches sich auf Zusatz von Petroläther in amorpher später krystallinischer Form abscheiden lässt und erst bei  $200^\circ$  unter Zersetzung schmilzt. Die aus beiden Salzen abgeschiedenen Säuren haben einen verschiedenen Schmelzpunkt.

$\alpha$ -Isopropylen- $\gamma$ -methylphenylitaconsäure aus  $\gamma$ -Methylphenylitaconsäure und Aceton.



Diese Säure wurde auf die gleiche Weise gewonnen wie die vorige.

Sie krystallisirt aus Aether in farblosen Krystallen und schmilzt unter Zersetzung bei  $223^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}O_4$ .

Procento: C 69.23, H 6.16.  
Gef. » » 69.02, 69.07. » 5.92, 6.24.

Ich gedenke noch mehrere solcher Synthesen mit den substituirten Itaconsäureestern auszuführen. — Ganz besonderes Interesse beanspruchen auch die Verkettungsproducte der Aldehyde bzw. Ketone mit den Isomeren der substituirten Itaconsäureester, den als Aticonsäureester bezeichneten Verbindungen. Diese Producte entstehen auf die gleiche Weise, wie die oben beschriebenen, zeigen aber ein abweichendes Verhalten, wie bis jetzt an dem Reactionsproduct aus Methyläthylitaconsäureester und Methyläthylketon constatirt werden konnte.

Leipzig, I. chemisches Universitätslaboratorium.



## 15. P. Walden: Ueber die Krystallform optisch-activer Körper.

(Eingegangen am 30. December.)

Vor längerer Zeit hatte ich eine Abhandlung über die Charakteristik optisch-isomerer Verbindungen veröffentlicht<sup>1)</sup>, in welcher ich auch auf Grund eines weitläufigen Thatsachenmaterials die Zulässigkeit und Allgemeingiltigkeit der Pasteur'schen These: »Alle in Lösung optisch-activen Körper krystallisiren in gewendeten Formen« bestritten hatte. Unlängst ist nun von Hrn. H. Traube<sup>2)</sup> eine der meinigen entgegengesetzte Interpretation der vorliegenden krystallographischen Angaben gemacht und die Behauptung aufgestellt worden, »dass in allen Fällen, in denen eine vollständige Bestimmung der krystallographischen Symmetrie ausgeführt werden konnte, der Pasteur'sche Satz durchaus bestätigt worden ist. 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.«

Zu allererst bin ich Hrn. Traube, der selbst umfangreiche Studien über optisch-active Substanzen angestellt hat, dankbar, dass er von seinem Standpunkt als Krystallograph meiner kleinen Arbeit seine Aufmerksamkeit zugewandt hat; dagegen weise ich dankbar und entschieden seine Bemühung zur Berichtigung meiner »Auffassung über die Krystallform dieser Verbindungen« zurück. Es ist mir selbstverständlich bekannt, dass hemiëdrische Krystalle scheinbar holoëdrische Entwicklung haben können, dass ferner das Auffinden der sogen. hemiëdrischen Flächen mit Schwierigkeiten verknüpft gewesen ist, dass schliesslich in letzter Zeit subtilere Methoden herangezogen worden sind, wie z. B. die Aetzmethode, — in meiner Arbeit finden in diesem Sinne sogar die Arbeiten des Hrn. Traube namentliche Erwähnung.

Ich glaubte von der Voraussetzung ausgehen zu müssen, dass den Krystallographen, welche mit dankenswerther Bereitwilligkeit die eingehende Untersuchung der optisch-activen Individuen bewerkstelligen, die volle Bedeutung dieser Messungen klar sei, dass sie sowohl jenen Pasteur'schen Satz, als auch alle modernen Methoden zur Auffindung »gewendeter Formen« kennen und in Anwendung bringen werden. In weiterer Verfolgung dieser meiner Ansicht habe ich behauptet, dass wiederholt nach jenen »gewendeten Formen« gefahndet worden sei, und selbst dann ihr Vorhandensein nicht hätte constatirt werden können. Zur weiteren Stütze dieses für mich sehr wesentlichen Umstandes erlaube ich mir heute, einige Thatsachen neueren Datums hier anzuführen. Von dem Camphersulfonamid, Bromcamphersulfon-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1692.<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2446.



säurechlorid, sowie Chlorcamphersulfonsäurechlorid sagen Kipping und Pope<sup>1)</sup> ausdrücklich, dass die Substanzen in Lösung optisch activ sind, demnach Hemiëdrie besitzen müssen. Trotz alledem liess sich keine Hemiëdrie nachweisen; zur Abschwächung dieser Thatsache führen die Forscher an, dass dies nicht die einzigen Fälle seien, da »der gewöhnliche Campher, Menthol und Patschoulicampher nicht in hemiëdrischen Formen krystallisiren.« Laut inzwischen von mir eingeholten, weiteren Angaben des Herrn W. J. Pope hat das Bromcamphersulfonsäurechlorid bei der Untersuchung durch Aetzmethoden und pyroelektrische Methoden keine positiven Resultate ergeben. Bei dem genauen Studium des  $\pi$ -Monobromcamphers, sowie des  $\alpha$ - $\pi$ -Dichlorcamphers<sup>2)</sup> haben dieselben englischen Gelehrten — unter besonderer Betonung der Activität dieser Stoffe in Lösung — keine Spur von Hemiëdrie entdecken können. Minguin<sup>3)</sup> studirt speciell im krystallographischer Beziehung die activen Benzyliden-, Anisal-, Benzyl-, Anisyl- u. a. Campher und findet keine Hemiëdriëflächen. Die Rechts-Camphersäure krystallisirt nach Pope aus Aceton als Doppelverbindung; »obgleich sie optisch activ ist, konnte kein Anzeichen einer hemiëdrischen Structur bemerkt werden«<sup>4)</sup>. Die Trans-Camphotricarbonsäure ( $[\alpha]_D = +37.2^\circ$  in Alkohol) giebt das Anhydrid  $\text{COOH} \cdot \text{C}_7\text{H}_{11} < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{O}$ ; nach den genauen Untersuchungen Pope's<sup>5)</sup>, sowie nach liebenswürdigst ertheilten brieflichen Angaben konnte an mehreren Krystallen dieses Anhydrids von der Form  $\alpha P \infty \{010\}$  nur die Fläche (010) erwiesen werden, und Pope sagt Folgendes: »The presence of but one face of the form  $b\{010\}$  gives to the crystals a hemimorphic habit, and further evidence of hemimorphism was therefore sought; no evidence of the development of pyro-electricity could be found . . . Further, on etching the form  $a\{100\}$  with water, very distinct etch-lines were obtained; they were, however, always parallel to the trace of the plane of symmetry on the face, so that the only evidence of hemimorphism consists in the constant occurrence of the half-form of  $b\{010\}$ .« —

Bei einer objectiven, von keiner vorgefassten Theorie beeinflussten Betrachtung des bisher vorliegenden Streitmaterials können, wie mir scheint, bei den Krystallen der in Lösung optisch activen Substanzen

<sup>1)</sup> Journ. of Chem. Soc. 63, 569, 579, 596.

<sup>2)</sup> Journ. of Chem. Soc. 67, 386 ff.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 122, 1550; 123, 249.

<sup>4)</sup> Chem.-Zeitung, 1896, p. 997.

<sup>5)</sup> Journ. of Chem. Soc. 69, 958.

folgende vier Möglichkeiten zugegeben werden: 1. es giebt Krystalle, bei welchen äusserlich sowohl, als auch durch Methoden des Aetzens und der Pyroelectricität angewendete Formen nachweisbar sind; 2) solche, bei welchen äusserlich keinerlei, wohl aber und nur durch jene Methoden dieser Nachweis erbracht werden kann; 3. solche, bei denen nur in der äusseren Krystallform Anzeichen für Hemiëdrie (Hemimorphismus) vorliegen, der Gegenbeweis nach den Aetz- und pyroelektrischen Methoden aber nicht eintrifft, und 4. solche, bei denen alle drei Methoden nicht positive Resultate ergeben. — Ich behaupte daher nach wie vor, dass das optische Drehungsvermögen der Stoffe im amorphen Zustande und die Hemiëdrie (Hemimorphie) in Krystallform Phänomene verschiedener Art und ohne causalen Zusammenhang sind, die — unbeschadet dessen — häufig einander parallel gehen. Wenn Hr. Traube trotz des vorliegenden That-sachenmaterials, welches seine oben citirte Behauptung widerlegt, an der Allgemeingiltigkeit des Pasteur'schen Satzes festhält und — um solches zu ermöglichen — Unvollständigkeit und Ungenauigkeit der krystallographischen Messungen und Untersuchungen voraussetzt, so erklärt sich ein solches Verhalten wohl aus unserem beiderseitigen Standpunkt: Er nimmt den Pasteur'schen Satz als unbedingt richtig oder bewiesen an und sucht alle, selbst die entgegengesetzten That-sachen, ihm unterzuordnen; ich dagegen versuchte das enorm angewachsene That-sachenmaterial zu befragen, — die That-sachen selbst sollten mir den Pasteur'schen Satz als Postulat ergeben, und, ich betone es noch einmal, sie haben es nicht gethan.

Durch die fundamentalen Arbeiten Pasteur's ist festgestellt worden, dass oft ein und derselbe optisch active Körper beliebig mit und ohne sichtbare hemiëdrische Ausbildung zum Krystallisiren gebracht werden kann. So erhält man z. B. das saure äpfelsaure Ammon aus reinem Wasser stets holoëdrisch, dagegen nach vorherigem Schmelzen und nachherigem Krystallisiren aus Wasser mit deutlicher Entwicklung hemiëdrischer Flächen; das saure Calciumsalz der Aepfelsäure giebt deutliche Hemiëdrie nur bei Gegenwart von freier Salpetersäure; das aus reinem Wasser fast niemals hemiëdrisch krystallisirende Tartramid giebt deutliche hemiëdrische Flächen bei Zusatz einiger Tropfen Ammoniak<sup>1)</sup>. Diese Erscheinung könnte noch durch weitere neuere Beispiele belegt werden. Desgleichen ist durch Pasteur nachgewiesen worden, dass optisch active Körper auch dimorph auftreten können, wie z. B. das neutrale weinsaure Ammon, das — je nach Wunsch — sowohl in monoklinen, als auch in rhombischen Krystallen erhalten werden kann<sup>2)</sup>. Die erstere Erscheinung verdient Beachtung, weil sie eventuell das Nichtauftreten

<sup>1)</sup> Jahresber. 1852, 176; 1853, 410.

<sup>2)</sup> Jahresber. 1854, 395.



von Hemiedriefflächen — als durch die zufällige Wahl eines ungeeigneten Krystallisationsmittels oder einer besonderen »Umwandlungstemperatur« bedingt — erklären könnte. Andererseits möchte ich hier auch die eigenartigen Verhältnisse in Erinnerung bringen, wie sie Strüver<sup>1)</sup> in mehreren Santoninderivaten constatirt hat, die, auf verschiedenen Wegen dargestellt, mit auffallend verschiedenem, jedoch constantem Krystallhabitus auftreten, so dass es genauer Untersuchung bedürfte, um die jedesmalige Identität der beiden Arten von Krystallen festzustellen; Strüver schliesst seine Discussion dieser Verhältnisse mit folgenden Worten: »Ich bin vielmehr überzeugt, dass wir den Grund der auffallenden Constanz des Habitus so zu sagen in der Geschichte der Substanz zu suchen haben, oder mit anderen Worten, dass die Methode der Darstellung den Krystallen ihren Habitus innerhalb gewisser Grenzen constant aufdrückt.« — All diese Thatsachen können noch zu anderen Ueberlegungen Veranlassung geben. Wenn man zugiebt, dass die Molekularanordnung eine für ein bestimmtes physikalisches Individuum durchaus charakteristische Eigenschaft und mit einer bestimmten Summe von Energie causal verknüpft ist, dass daher Aenderungen der Form gleichzeitig Aenderungen des Energieinhalts — und umgekehrt — bedeuten, dass tatsächlich je nach den Energieverhältnissen (Temperatur, Lösungsmittel, Lösungsgenossen, Gewinnungsart u. a.) sowohl elementare, als auch zusammengesetzte Stoffe in polymeren Formen krystallisiren, dass es ferner verschiedene Modalitäten des Polymorphismus<sup>2)</sup> giebt und geben kann, dass schliesslich auch optisch active Stoffe je nach diesen angegebenen physikalischen Bedingungen bald mit, bald ohne jegliche Zeichen einer hemiedrischen Structur auftreten können, so kann man den Schluss ziehen, dass diese verschiedenen Modificationen ein und desselben optisch activen Körpers verschiedenen physikalischen Molekeln, von verschiedener Stabilität, mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften und mit verschiedenem Symmetriegrad zukommen, mit anderen Worten, eine Art von Polymorphismus darstellen. Wie die Temperatur und die Natur des Lösungsmittels den Werth und das Zeichen der optischen Drehung des gelösten activen Stoffes verändert, demnach den Asymmetriegrad der chemischen Molekel tiefgehend modificirt, so kann und muss auch die physikalische Molekel je nach der Temperatur und dem Lösungsmittel in ihrem Gestehtungsvermögen zu einem Krystallindividuum einschneidende Aenderungen erfahren. Ob und in welchem Grade diese

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Kryst. 2, 621 ff.

<sup>2)</sup> Vergl. namentlich die bahnbrechenden Arbeiten Lehmann's über physikalisch metamere und physikalisch polymere, bezw. enantiotrope und monotrope Modificationen: Molekularphysik I und II.



Änderungen gegebenenfalls eintreten, hängt natürlich von der Natur jedes einzelnen Körpers ab, wie ja auch nicht alle Körper in verschiedenen Solventien einen verschiedenen Drehungswerth zeigen. Die von mir herangezogenen Umstände sind nicht ganz unwahrscheinlich und können unter Umständen zur Deutung bisher unverständlicher und weiter nicht beachteter Anomalien dienen; ich will nur auf einige wenige Fälle hinweisen: für das neutrale Ammonsalz der Links-Weinsäure giebt Pasteur<sup>1)</sup> an, dass es leichter rhombische Krystalle giebt (s. a. oben), als unter denselben Umständen die Rechts-Weinsäure; die *l*-Asparaginsäure krystallisirt nach Grattarola<sup>2)</sup> schlechter, als die *d*-Asparaginsäure; das *d*- $\beta$ -Asparagin besitzt einen andern Geschmack, ein anderes spezifisches Gewicht, sowie ein — wie man wohl annehmen darf, ausserhalb der Fehlergrenzen liegendes — anderes Axenverhältniss, als das *l*- $\beta$ -Asparagin<sup>3)</sup>. Sollten diese »Anomalien« nicht leicht erklärt werden können durch Annahme eines Polymorphismus im obigen Sinne, zumal für jedes Paar all dieser Substanzen jene skizzirten verschiedenen physikalischen Bedingungen der Entstehung thatsächlich vorliegen? Mir scheint, dass bei einem intensiveren Studium, unter Variirung der Temperatur, der Lösungsmittel u. a., die Zahl solcher »Anomalien« wird gesteigert werden können, sowie dass dieses Gebiet wohl eines experimentellen Abbaues werth ist. —

Der Zweck meiner Bemerkungen ist nicht, unsere schon hypothesenreiche Wissenschaft noch mit neuen Hypothesen zu bereichern; es galt mir nur, eine Sichtung des Materials vorzunehmen, um zu erweisen, wie wenig übereinstimmend oder durchgearbeitet das umfangreiche optische Material ist, und wie unvollständig gerade die krystallographischen Angaben sind. Jeder der Stereochemie Nahestehende vermag die fundamentale Bedeutung gerade der Arbeiten Pasteur's zu schätzen, und diese Bedeutung muss noch wachsen, wenn wir die auf organischem Gebiet gewonnenen Einblicke und praktischen Methoden noch mehr, als bisher geschehen, auf die anorganischen Körper übertragen werden; ausserdem ist nicht zu zweifeln, dass die Zahl der Isomeren vermehrt und ihre Art einer immer weitergehenden Verfeinerung unterworfen werden wird, dass aber hierzu immer neue und feinere Unterscheidungsmerkmale aufgebracht und angewandt werden müssen. Um so mehr ist zu bedauern, dass bei dem Studium der organischen Körper so wenig die schon existirenden und leicht zu handhabenden physikalischen Methoden Verwendung finden; leider nur zu oft werden z. B. von neuen Derivaten optisch activer Körper nicht einmal einige wenige Bestimmungen der Drehung, sei es auch nur in einem Lösungsmittel, durchgeführt — und die

<sup>1)</sup> Jahresber. 1854, 395 f.

<sup>2)</sup> Z. f. Kryst. 20, 619 ff.

Kenntniss der Grösse und des Vorzeichens ist doch gewiss gewichtig und berufen genug, um uns über kurz oder lang Einblicke in den wahren Asymmetriegrad der activen Stoffe zu eröffnen; noch trostloser stellt sich das weite Feld der krystallographischen Bestimmungen dar; wohl sind goniometrische Messungen in beängstigender Fülle durchgeführt worden — sie harren aber immer noch eines Ordners, der den todten Winkelangaben Leben einhaucht und die Gesetzmässigkeiten herauschält, — dagegen sind gerade in stereochemischer Beziehung, mit Berücksichtigung der Sätze Pasteur's und der Lehre von der chemischen Asymmetrie der Molekeln, die Daten, wie Hr. Traube als Krystallograph wohl mit vollem Recht selbst einräumt, mangelhaft, unvollkommen, ja ganz unbrauchbar. Wäre es nicht endlich an der Zeit, hier eine Wandlung eintreten zu lassen? Sollten meine Bemerkungen und mein Widerspruch gegen das allgemein als richtig Angenommene die Aufmerksamkeit Berufener auf dieses Bruchfeld physiko-chemischer Forschung lenken und eine systematische und gründliche Bearbeitung desselben zur Folge haben. — ich würde mich aufrichtig freuen, selbst wenn meine Anschauungen sich als irrtümlich, meine Einwendungen sich als unmotivirt erweisen sollten. —

Riga, Polytechnikum, 15./27. December 1896.

16. Th. Salzer: Ueber *o*-äthylbenzoësaures Calcium und meine Krystallwasser-Theorie.

(Eingegangen am 5. Januar.)

Kürzlich hat Giebe eine Arbeit über  $\alpha$ -Methylphtalid und *o*-Aethylbenzoësäure<sup>1)</sup> veröffentlicht und darin mitgetheilt, dass *o*-äthylbenzoësaures Calcium 3 Mol. (13.77 pCt.) Krystallwasser binde. Da *o*-toluylsaures Calcium nur 2 Mol. Wasser enthält, stand diese Angabe in Widerspruch mit der von mir aufgestellten Regel VII<sup>2)</sup>, welche ich hier wiederhole, weil sie nicht in die betr. Berichterstattung übergegangen ist:

Die Calciumsalze jener organischen Säuren, welche die Methylgruppe enthalten, verändern ihren Krystallwassergehalt nicht, wenn das Methyl durch ein andres normales Alkyl ersetzt wird.

Die Angabe stand ausserdem in Widerspruch mit der vielfach beobachteten Thatsache, dass die Calciumsalze der in Orthostellung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2533.    <sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 441.



substituirten Benzoesäuren statt 3 nur 2 Mol. Wasser binden, wie ich dies, wohl befriedigend, zu erklären versucht habe<sup>1)</sup>.

Nachdem Herr Dr. Giebe meiner Bitte um Uebersendung einer Probe der von ihm zu den Salzdarstellungen benutzten Säure freundlichst entsprochen, wofür ich demselben auch hier meinen verbindlichsten Dank sage, hatte auch ich ein Salz mit etwa 13 pCt. Wasser erhalten; es war mir jedoch aufgefallen, dass 0.30 g Säure statt 0.10 g Calciumcarbonat fast 0.13 g zur Neutralisation gebrauchten, was auf eine Verunreinigung mit Säure von niedrigerem Mol.-Gew. schliessen liess (eine Spur Salzsäure und etwas Benzoesäure?) Durch fünfmaliges Umkrystallisiren ist es mir dann gelungen, den Wassergehalt allmählich so weit herunterzudrücken, dass dem chemisch reinen *o*-äthylbenzoesäuren Calcium offenbar die von mir vorausgesehene Formel:  $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  gebührt:

Ber. Proc.:  $\text{H}_2\text{O}$  9.63;  
Gef. » » 9.86.

Die im Exsiccator erhaltenen, wohl noch etwas gelblich gefärbten, aber gleichartigen glänzenden Nadeln verloren ihren Glanz erst bei etwa 60° C. und gaben bei 100° C. rasch all ihr Wasser ab.

Dieses Beispiel zeigt, wie leicht bei Krystallwasserbestimmungen sehr verzeihliche Irrthümer unterlaufen können, und wie wünschenswerth es in Zukunft sein wird, bei der Analyse von Calciumsalzen<sup>2)</sup> die von mir aufgestellten Regeln zu berücksichtigen: es zeigt aber auch, dass man sich bei Beurtheilung von hervortretenden Regelmässigkeiten dieser Art durch einzelne Ausnahmen nicht irre machen lassen darf, weil sonst ein Fortschritt in der Erkenntniss auf diesem Gebiete überhaupt nicht möglich sein wird.

Worms, den 4. Januar 1897.

<sup>1)</sup> Diess Berichte 28, 2035.

<sup>2)</sup> Da Calciumbenzoat ca. 16 pCt. Wasser enthält, ist dessen Gegenwart in dem gegebenen Fall viel leichter durch eine Wasserverlustbestimmung des Salzgemischs als durch Elementaranalyse zu erkennen.



17. William Küster: Ueber Oxydationsproducte  
des Hämatoporphyrins und die Zusammensetzung des nach  
verschiedenen Methoden dargestellten Hämins.

(Eingegangen am 11. Januar.)

Nach den Untersuchungen von Nencki wandelt sich das Hämatin,  $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$ , mit in Eisessig gelöstem Bromwasserstoff behandelt in Hämatoporphyrin,  $C_{16}H_{18}N_2O_3$ , um, indem sich Eisen abspaltet und Wasser aufgenommen wird, welcher Vorgang wohl durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



Ist dieser Process ein glatter, bei dem kein tieferer Eingriff in die Molekel des Hämatins stattfindet, so müssen aus dem Hämatoporphyrin durch Oxydation mittels dichromsauren Natriums in eisessigsaurer Lösung dieselben wohlcharakterisirten sauren Producte wie aus dem Hämatin erhalten werden, d. h. die zwei- und die dreibasische Hämatinsäure,  $C_8H_{10}O_5$  und  $C_8H_{10}O_6$ <sup>1)</sup>. Meine diesbezüglichen Versuche haben in der That die erwarteten Resultate ergeben; ausserdem fand ich, dass die Ausbeute wenigstens an rohem Hämatoporphyrin fast der theoretisch berechneten gleichkommt, daneben werden nur geringe Mengen eines anderen Körpers erhalten, der sein Entstehen jedenfalls dem frei werdenden Wasserstoff verdankt. Die Annahme ist daher wohl durchaus berechtigt, dass das Eisen im Hämatin zwei an Atomen gleich reiche Gruppen zusammenhält, d. h. dass das Hämatin symmetrisch gebaut ist.

Zur Darstellung des Hämatoporphyrins diente reines Hämin aus Rinderblut, das nach den Angaben Nencki's<sup>2)</sup> in Portionen von 5 g verarbeitet wurde. Ich liess gewöhnlich die Einwirkung des mit Bromwasserstoff bei 10° gesättigten Eisessigs zwei bis drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, ehe im Wasserbade erwärmt wurde. Dann wurde die tief rothe und völlig klare Flüssigkeit in etwa die zehnfache Menge kalten Wassers eingetragen, worauf sich das erwähnte Nebenproduct nach einigem Stehen in ganz geringer Menge absetzt; es wurde noch nicht näher untersucht. Die von ihm abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Natronlauge versetzt, bis die Reaction nur noch schwach sauer war, das hierbei ausfallende Hämatoporphyrin abfiltrirt und ausgewaschen, bis Silbernitrat im Waschwasser keinen Niederschlag mehr hervorrief, dann scharf abgesaugt und im Vacuum getrocknet. Die Ausbeute an diesem rohem Hämatoporphyrin kam

<sup>1)</sup> cf. W. Küster, Beiträge zur Kenntniss des Hämatins. Tübingen 1896 bei F. Pietzker und diese Berichte 29. 821.

<sup>2)</sup> Archiv f. exp. Patol. Pharmakologie 24, 430 und Wiener Monatshefte 10, 569.

wie gesagt der theoretisch berechneten sehr nahe, z. B. wurden aus 25 g Hämin 21 g Hämatoporphyrin gewonnen, d. h. 90 pCt. — Zur Oxydation wurden je 5 g in 50 g Eisessig gelöst und dann eine gesättigte wässrige Lösung von dichromsaurem Natrium langsam eingetragen. Es zeigte sich, dass bei gewöhnlicher Temperatur eine drei Atomen Sauerstoff entsprechende Menge des oxydirenden Mittels unter geringer Wärmeentwicklung — die Temperatur stieg von 20° auf 25° — verhältnissmässig schnell aufgenommen wurde, z. B. konnte bei 5 g Hämatoporphyrin die Chromsäure nach zwei Stunden nicht mehr nachgewiesen werden. Mehr wie drei Atome Sauerstoff wurden aber bei 25° nicht verbraucht, deshalb erhitzte ich auf dem Wasserbade bis auf 90°, bei welcher Temperatur nun die beabsichtigte Einführung von 6 Atomen Sauerstoff innerhalb weniger Stunden für die angegebene Menge Hämatoporphyrin bewerkstelligt werden konnte. Die weitere Verarbeitung geschah so, wie ich sie für die Oxydation des Hämatins angegeben habe, auch hier schied sich nach dem Verjagen der freien Essigsäure ein Niederschlag aus, der für sich gesammelt wurde und als erstes Oxydationsproduct des Hämatoporphyrins bezeichnet werden mag. Ausserdem bildete sich noch langsam eine zweite harzige Abscheidung, als nach Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure auch die gebundene Essigsäure vertrieben wurde. Beide Niederschläge sollen noch näher untersucht werden. Die auch vom zweiten Ausfall abfiltrirte Flüssigkeit wurde ausgeäthert und der nach Abdestillation des Aethers verbleibende Rückstand in der ebenfalls schon beschriebenen Weise gereinigt. Erhalten wurden an ätherlöslichen Producten aus ca. 60 g Hämatoporphyrin: etwas über 1 g aus alkalischer Lösung und 15 g Säuregemisch. Das letztere wurde in kaltem Wasser gelöst und in die stark saure Lösung Calciumcarbonat eingetragen, bis eine Entwicklung von Kohlendioxyd nicht mehr zu beobachten war. Die filtrirte Lösung der Calciumsalze wurde zum Sieden erhitzt und vom hierbei entstandenen Ausfall abfiltrirt. In diesem liegen basische Salze der dreibasischen Hämatinsäure vor, wie ich früher bereits gezeigt habe. Im gegebenen Falle war die Menge derselben im Verhältniss zur angewandten Säure sehr gering<sup>1)</sup>, auch gab das Filtrat beim längeren Sieden im Becherkolben keinen Niederschlag mehr, wohl aber trübte es sich beim Eindampfen in einer Schale. Ich glaube dies auf eine sich langsam vollziehende Oxydation zurückführen zu können, bei welcher sich aus der zweibasischen Hämatinsäure die dreibasische bildet, und bin in Gemeinschaft mit Herrn Völter, dem ich auch die unten angeführten Analysen verdanke, u. a.

<sup>1)</sup> Bei einem Versuche, welcher mit der 5 g Hämin entsprechenden Menge Hämatoporphyrin durchgeführt wurde, entstand beim Erhitzen der wässrigen Lösung der Calciumsalze überhaupt kein Niederschlag.



damit beschäftigt, die Bedingungen jenes Uebergangs genauer zu verfolgen.

Die von den ausgeschiedenen Niederschlägen durch Filtration getrennte Lösung wurde nun im Vacuum vollends verdunstet, der Rückstand in einer möglichst geringen Menge heissen Wassers aufgenommen, von ungelöst bleibenden Spuren mit Benutzung eines Heisswassertrichters filtrirt, und das Filtrat in eine Kältemischung gebracht. Beim kräftigen Umrühren erstarrte es zu einem Brei schwach gelb gefärbter Nadeln, die scharf abgesaugt und mit eiskaltem Wasser nachgewaschen wurden. Dieses auch in Alkohol lösliche Calciumsalz ist das saure Salz der zweibasischen Hämatinsäure.

Analyse: Ber. für  $(C_8H_9O_5)_2Ca + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$ : 8.07 Ca: 8.96

Gef. „ „ 7.5 „ 8.98

Aus dem Calciumsalze wurde das Silbersalz gewonnen, indem die Lösung des ersteren in 50-procentigem Weingeist durch Silbernitrat gefällt wurde. Das mit Alkohol rein ausgewaschene Salz wurde im Vacuum getrocknet; die Analyse ergab, dass sich das neutrale Salz gebildet hatte.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9O_5Ag_2$ .

Procente: C 24.00, H 2.00, Ag 53.84.

Gef. „ „ 24.05, „ 2.12, „ 53.75.

Durch diese Versuche ist also erwiesen worden, dass bei der Oxydation des aus Rinderblut gewonnenen Hämatoporphyrins mit 6 Atomen Sauerstoff in kleinen Mengen die dreibasische, in grösseren die zweibasische Hämatinsäure erhalten wird.

Im Anschluss hieran habe ich auch das nach Cloëtta's<sup>1)</sup> Methode dargestellte Hämin einer Untersuchung unterworfen. Wie ich erwähnte, ist die Annahme berechtigt, dass das Hämatin nahezu quantitativ in Hämatoporphyrin übergeht, womit die Nencki'sche Formel  $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$  übereinstimmt. Das von Cloëtta nach einer abweichenden Darstellungsart gewonnene Hämin soll nun nach seinen Analysen auf ein Atom Eisen nur drei Atome Stickstoff enthalten und die Zusammensetzung  $C_{30}H_{35}N_3FeO_3Cl$  besitzen. Da es Cloëtta gelungen war, sein Hämin umzukrystallisiren, hält er es für reiner als die bisher analysirten Präparate und glaubt, dass die letzteren etwa durch Xanthin verunreinigt sein könnten. Es war nun interessant, das Verhalten des Cloëtta'schen Hämins gegen mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessig kennen zu lernen. Ist es wirklich unsymmetrisch gebaut, so kann der Zerfall nicht quantitativ verlaufen, muss vielmehr zu zwei oder mehr verschiedenen Producten führen. Um dies prüfen zu können, stellte ich mir nach der Methode Cloëtta's »Hämin« her. Zur Darstellung des einen Präparats wurde Rinderblut

<sup>1)</sup> Arch. f. exper. Path. Pharmak. 36. 349.



in flachen Schalen mit etwa der fünffachen Menge 4-procentiger Glaubersalzlösung gemischt, das Serum abgehoben, nachdem sich die Blutkörperchen gesenkt hatten, und die letzteren durch 95-procentigen Alkohol zersetzt. Da hierbei eine vollständige Trennung der Bestandtheile des Serums nicht erwartet werden und dies möglicher Weise von Einfluss auf die Beschaffenheit des Hämins sein konnte, wurden ferner etwa 3 L Blut — genau nach den Angaben Cloëtta's — nach Zusatz der gleichen Menge 2-procentiger Glaubersalzlösung ausgeschleudert und dies Verfahren wiederholt, alsdann wurde erst der Blutkörperchenbrei durch Alkohol zersetzt und hieraus schliesslich Präparat II gewonnen. In beiden Fällen wurde das Coagulum auf Fliesspapier gebreitet und an der Luft getrocknet, dann wurde es möglichst fein gerieben und gesiebt, abermals auf Fliesspapier ausgebreitet und nun in einem warmen Zimmer getrocknet. Der erste Theil enthielt: 12.4 pCt. Feuchtigkeit; aus den drei Litern Blut wurden fast 500 g Blutpulver gewonnen mit einem Gehalt von 14.9 pCt. Feuchtigkeit.

Dieses Pulver wurde darauf in Portionen von etwa 50 g verarbeitet. Aber auch ich konnte Cloëtta's Rath, jede Schematisirung fern zu halten, ebensowenig wie Bialobrzieski<sup>1)</sup> befolgen, da es sich sehr bald zeigte, dass dem Verfahren enge Grenzen gesteckt sind, deren Ueberschreitung sofort dem Entstehen eines Hämins oder eines krystallisirenden Körpers überhaupt ein Ende macht. Denn ich konnte durch Versuche nachweisen, dass bei Anwendung von weniger Schwefelsäure oder weniger alkoholischer Salzsäure, als weiter unten angegeben werden wird, überhaupt kein Hämin sich bildet und dass andererseits Zusatz von nur wenig mehr alkoholischer Salzsäure völlige Zerstörung des gebildeten Hämins bewirkt. Das letztere hat übrigens Cloëtta selbst schon beobachtet, und Bialobrzieski schreibt die gleiche Wirkung einem ganz geringen Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure zu.

Ich habe schliesslich nach folgendem Verfahren gearbeitet: 50 g des präparirten Blutpulvers werden mit  $\frac{1}{2}$  L 95-procentigen Alkohols in einer Reibschale übergossen und nach gutem Verreiben 4 ccm einer erkalteten Mischung von gleichen Theilen 95-procentigen Alkohols und 90-procentiger Schwefelsäure ganz allmählich hinzugegeben. Nun wird die braun gewordene Masse in einen Kolben gegossen und ein paar Stunden lang unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Dann wird an der Saugpumpe filtrirt, mit wenig des gleich starken Alkohols nachgewaschen und das tief dunkelrothe Filtrat 12 bis 24 Stunden stehen gelassen. Von dem ganz geringfügigen Bodensatze wird dann abfiltrirt, auf etwa 70° erwärmt und mit genau 2 ccm

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2842.

einer alkoholischen Salzsäure versetzt, deren Gehalt an Chlorwasserstoff sich durch Titration auf 25 pCt. bestimmen lässt. Nach dem langsamen Erkalten findet man dann das Hämin am Boden und an den Wänden in prachtvollen Krystallen abgesetzt, die unter dem Mikroskope betrachtet sich als völlig frei von Beimengungen erweisen. Zur Erzielung einer einigermaassen guten Ausbeute ist es nöthig, jede Portion für sich zu verarbeiten, doch lässt sie auch dann noch zu wünschen übrig, da z. B. aus 3 L Rinderblut nur 1.7 g Hämin gewonnen wurden.

Die Präparate von Hämin wurden schliesslich auf ein Filter gebracht, mit Aether ausgewaschen, bis derselbe fast farblos ablief, dann getrocknet und mit kaltem Wasser so lange behandelt, bis das Waschwasser weder eine Reaction auf Salzsäure noch eine solche auf Schwefelsäure zeigte. Hierauf wurde im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz, endlich zur Analyse bei 110° getrocknet. Von einem Umkrystallisiren wurde Abstand genommen, da der Stickstoffgehalt, um den es sich hauptsächlich handelt, durch dasselbe bei den Cloëtta'schen Präparaten nicht beeinflusst wird, der Chlorgehalt aber deshalb zu niedrig gefunden werden musste, weil das Trocknen des Hämins im feuchten Zustande bei 80° bewerkstelligt wurde, ein Verfahren, das, wie ich gezeigt habe<sup>1)</sup>, Abspaltung von Chlor herbeiführt; aus demselben Grunde erhöhen sich dann auch die Werthe, welche für Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden werden.

Die Analysen meiner beiden Präparate ergaben nun Uebereinstimmung untereinander und mit der von Nencki aufgestellten, resp. einer um 2 Wasserstoffatome reicheren Formel.

Ber. für		Ber. für		Gefunden		
$C_{32}H_{31}ClN_4FeO_3$		$C_{32}H_{33}ClN_4FeO_3$		I.	II.	
C	62.91	62.69	63.01	62.67		pCt.
H	5.08	5.39	5.76	5.58		"
Cl	5.79	5.77	6.01	5.93		2) "
Fe	9.17	9.14	9.25	9.27		2) "
N	9.17	9.14	9.77	9.14	9.25	2) *

Nach diesen Resultaten glaube ich annehmen zu dürfen, dass es lediglich der Anwendung concentrirter Schwefelsäure zuzuschreiben ist, wenn Cloëtta in seinen Präparaten etwa 2 pCt. Stickstoff

<sup>1)</sup> l. c. S. 11.

<sup>2)</sup> Nach Carius bestimmt; dass etwas (0.2 pCt.) Chlor zuviel gefunden wurde, lässt sich vielleicht durch die Art der Darstellung erklären, bei der das Entstehen eines Hämins ( $C_{32}H_{33}ClN_4FeO_3$ ),  $C_7H_5Cl$  nicht ausgeschlossen erscheint.

<sup>3)</sup> Die zweite Stickstoffbestimmung wurde von Hrn. Kölle nach der Methode von Kjeldahl ausgeführt, die anderen Werthe wurden nach der Dumas'schen Methode erhalten.



weniger findet, eine Annahme, die in den kürzlich veröffentlichten Versuchen Bialobrzski's eine Bestätigung findet. Diese zersetzende Wirkung der Schwefelsäure dürfte im Momente des Entstehens stattfinden und vielleicht in einer Abspaltung von Blausäure bestehen, wenigstens nähern sich die Werthe, welche Cloëtta gefunden hat, einer um die Elemente der Blausäure ärmeren Formel  $C_{31}H_{32}ClN_3FeO_3$ . Vermeidet man, wie ich es gethan habe, den Einfluss der concentrirten Schwefelsäure, indem man sogleich ihren sauren Aethylester anwendet, so bleibt auch die so ausserordentlich leicht Veränderungen unterliegende Molekel des Hämins intact und entspricht in ihrer Zusammensetzung den bisherigen Präparaten.

Nachdem ich zu diesen Resultaten gelangt war, konnte ich davon absehen, den anfangs entwickelten Plan — Ueberführung des Hämins in Hämatoporphyrin — zur Ausführung zu bringen.

Tübingen, den 9. Januar 1897, Physiol.-chem. Institut.

18. E. Baumann und E. Fromm: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf gesättigte organische Verbindungen. — Disulfid der Thiobenzoylthioessigsäure.

(Eingegangen am 13. Januar.)

In früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, dass die aromatischen Thioaldehyde und, ähnlich wie diese, das Thioacetophenon beim Erhitzen zunächst in Schwefel und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff zerfallen. So entsteht z. B. aus dem Thiobenzaldehyd<sup>2)</sup> Stilben und Schwefel:



aus dem Thioacetophenon<sup>3)</sup> Styrol und Schwefel:



Erhitzt man diese Gemenge von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Schwefel weiter, so entwickelt sich, wie wir (l. c.) gezeigt haben. Schwefelwasserstoff, und es entstehen als Endproducte Derivate des Thiophens. So entstehen aus Stilben und Schwefel Tetraphenylthiophen (Thionessal) und aus Styrol und Schwefel zwei isomere Diphenylthiophene<sup>4)</sup>.

Es lag nahe, die in diesen Fällen beobachtete Einwirkung von Schwefel auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe näher zu studiren und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1456, 3308 u. 3597; 25, 600; 28, 903 und Ann. d. Chemie 277, 339.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1456.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 903.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 893.

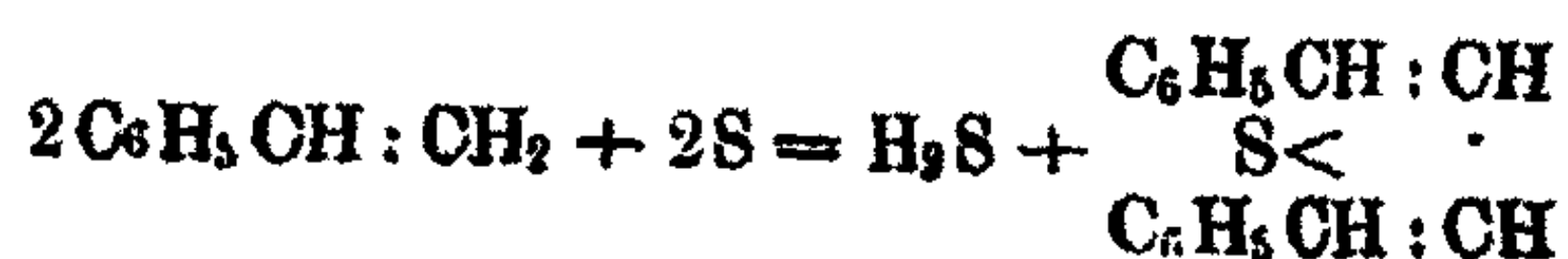


auch das Studium auf ungesättigte Verbindungen anderer Art auszu-  
dehnen. Dies ist auch von Baumann und Klett am Stilben<sup>1)</sup> und  
insbesondere von Baumann und Fromm<sup>2)</sup> am Styrol und der Zimmt-  
säure sowie an anderen ungesättigten Verbindungen geschehen. Hier-  
bei konnten wir zeigen, dass Styrol den Schwefel bei höherer Tem-  
peratur addirt unter Bildung eines unbeständigen Productes, welches  
bei weiterem Erhitzen in Schwefelwasserstoff und Diphenylthiophene  
zerfällt. Dieselbe Reaction tritt zwischen Zimmtsäure und Schwefel  
ein, ist indessen hier nicht so leicht in ihren einzelnen Phasen zu  
verfolgen; auch hier zerfällt das zunächst gebildete Additionsproduct,  
gibt aber bei diesem Zerfall ausser Schwefelwasserstoff noch Kohlen-  
säure ab und bildet dieselben Diphenylthiophene wie das Styrol. In  
derselben Arbeit haben wir erwähnt, dass auch andere ungesättigte  
Verbindungen mit Schwefel bei höherer Temperatur Schwefelwasser-  
stoff abspalten, also in ähnlichem Sinne reagiren.

Einige Wochen nach dem Erscheinen unserer oben citirten Arbeit  
hat Arthur Michael eine Mittheilung »Ueber die Addition von Schwefel  
zu ungesättigten organischen Verbindungen«<sup>3)</sup> veröffentlicht und sich  
demnach bei dieser Gelegenheit mit demselben Thema, ja zum  
Theil mit denselben Verbindungen wie wir beschäftigt, ohne indessen  
unsere Arbeiten zu erwähnen.

Auch Michael beobachtet eine Addition von Schwefel an die un-  
gesättigten Verbindungen und in einem Falle auch die Bildung eines  
Thiophenderivates. Bei seinen Versuchen mit Styrol erhält derselbe  
ein röthliches Oel, dem die Kriterien der Reinheit fehlen, untersucht  
aber die Producte von dessen Zersetzung nicht. Besonders bemer-  
kenswerth erscheinen in der Arbeit von Michael die mit dem Ace-  
tylencarbonensäureester erhaltenen Resultate, denn gerade diese Ver-  
bindung ist es, welche mit Schwefel bei höheren Temperaturen ein  
Thiophenderivat liefert, ein Resultat, welches an Interesse gewinnen  
dürfte, wenn man es mit dem bei der Einwirkung von Zimmtsäure-  
ester auf Schwefel gewonnenen Ergebnisse zusammenhält.

Da das Styrol beim Erhitzen mit Schwefel Diphenylthiophene  
liefert z. B.:



konnte man vielleicht aus der Zimmtsäure die Dicarbonsäuren  
der Diphenylthiophene erwarten. Diese entstehen nun, wie wir oben  
erwähnt haben, in der That nicht, denn bei dem Schmelzprocess ver-  
lieren entweder die Zimmtsäure selbst, oder die aus derselben ent-

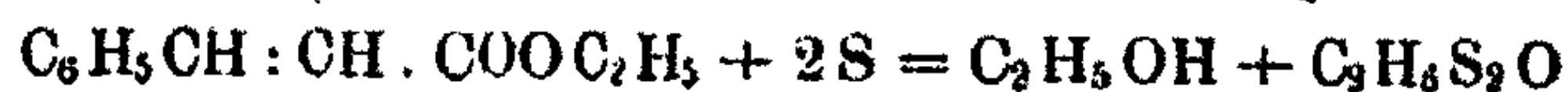
<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 8308.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 890.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1633.

stehenden Thiophencarbonsäuren alle ihre Carboxylgruppen in Form von  $\text{CO}_2$  und das Endproduct der Reaction sind dieselben Diphenylthiophene, welche aus dem Styrol selbst entstehen. Man konnte nur hoffen dieser Abspaltung von  $\text{CO}_2$  dadurch vorzubeugen, dass man statt der Zimmtsäure selbst deren Aethylester mit Schwefel erhitzte. Der Versuch ergibt indessen, dass die Reaction in diesem Falle durchaus anders verläuft; hier bilden sich keine Thiophene, sondern ein einer anderen Reihe angehöriges Product, was besonders dem oben citirten Resultat gegenüber, welches Michael mit dem Acetylen-dicarbon säureester erhalten hat, auffällt.

Erhitzt man nämlich Zimmtsäureäthylester und Schwefel einige Stunden auf über  $225^\circ$ , so entwickelt sich, im Gegensatz zu den Reactionen des Styrols und der Zimmtsäure selbst, Schwefelwasserstoff nur in untergeordneter Menge. Dagegen destillirt aus dem Reactionproduct nach und nach eine niedrig siedende Flüssigkeit, welche sich als Aethylalkohol erweist. Der braungefärbte Destillationsrückstand erstarrt nach dem Erkalten. Derselbe besteht ausser geringen Mengen von Nebenproducten, von welchen nachher die Rede sein wird, aus überschüssigem Schwefel und einer schwefelhaltigen Verbindung, der nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Summenformel  $\text{C}_9\text{H}_6\text{S}_2\text{O}$  zukommt. Demnach verläuft die Reaction zwischen Zimmtsäureester und Schwefel nach der einfachen Gleichung:



und besteht in einer Aufnahme von Schwefel unter gleichzeitiger Verseifung des Esters.

Die neue Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_6\text{S}_2\text{O}$  krystallisirt in gelblichen Tafeln und Blättchen, welche beinahe geruchlos sind, und schmilzt bei  $117^\circ$  ohne merkliche Zersetzung. Von den Thiophenen unterscheidet sich die neue Verbindung hauptsächlich dadurch, dass sie beim Kochen mit Bleioxydnatronlösung ihren Schwefel leicht und völlig verliert, während der Schwefel der Thiophenverbindungen auf diese Weise nicht abgespalten werden kann.

Betrachtet man die oben gegebene, sowohl durch Analysen als auch ganz besonders durch die Molekulargewichtsbestimmung des neuen Körpers sichergestellte Entstehungsgleichung, so ergibt sich, dass offenbar ein Schwefelatom die Stelle der abgespaltenen  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ -Gruppe eingenommen hat, während das andere Schwefelatom an die Stelle des Wasserstoffs getreten sein muss, welcher mit jener Gruppe als Aethylalkohol ausgetreten ist. Demnach war noch zu ermitteln, von welcher Stelle jenes letztgenannte Wasserstoffatom abgespalten sein konnte. Von vornherein war nicht sehr wahrscheinlich, dass dieses Wasserstoffatom aus dem Benzolkerne selbst genommen wäre, da der an seine Stelle tretende Schwefel in diesem

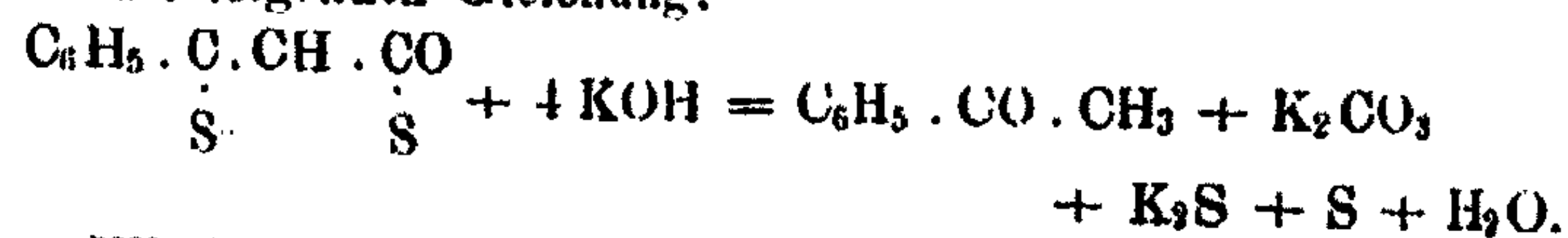


Falle wohl nicht so leicht durch Bleioxydnatron abspaltbar sein dürfte. Demnach haben wir etwa zwischen den Formeln:



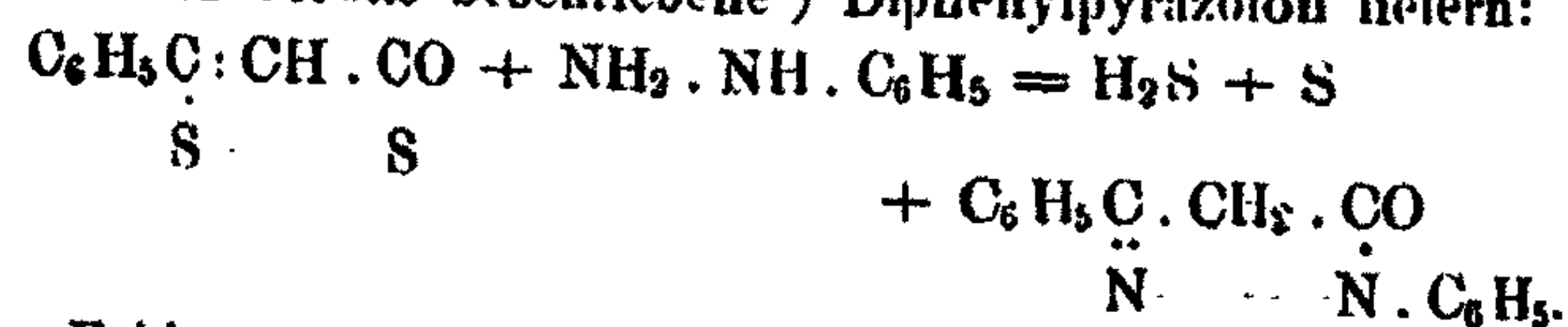
zu entscheiden. Die im Folgenden beschriebenen Versuche haben nun für die Formel II entschieden, und wir betrachten demnach die Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_8\text{S}_2\text{O}$  als das innere Disulfid der tautomeren Thiobenzoylthioessigsäure. Die Thiobenzoylthioessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COSH}$  scheint demnach in einer tautomeren Form  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CSH} : \text{CH} \cdot \text{COSH}$  auftreten zu können, deren inneres Disulfid in der neuen Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_8\text{S}_2\text{O}$  vorliegt. Wir werden die fragliche Verbindung im Folgenden der Kürze wegen nur als das »Disulfid« bezeichnen.

Destilliert man das »Disulfid« mit Alkalilösung, so geht mit dem Wasser ein angenehm aromatisch riechendes Oel über, während die rückständige alkalische Lösung beim Ansäuern Schwefelwasserstoff und Kohlensäure entwickelt und Schwefel abscheidet. Das aromatische riechende Oel des Destillats haben wir in Form eines Phenylhydrazons als Acetophenon erkannt, und die Zersetzung verläuft demnach nach der folgenden Gleichung:



Wir betrachten diese Reaction als einen Beweis dafür, dass das eine Schwefelatom an das dem Benzolkern benachbarte Kohlenstoffatom gekettet sein muss, an dasselbe Kohlenstoffatom, das nach der Alkalispaltung den Ketonsauerstoff trägt. Die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH}_2$ , welche sich bei dieser Spaltung bilden sollte, musste sich nach bekannten Analogien in Acetophenon umlagern.

Nach dieser vorläufigen Constitutionsbestimmung war es uns um einen strikten Beweis der oben gegebenen Formel zu thun, und hierzu hat sich die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das »Disulfid« als geeignet erwiesen. War nämlich die Constitution des »Disulfids« wirklich die in obiger Formel gegebene, so konnte es mit Phenylhydrazin neben Schwefelwasserstoff und Schwefel das von Knorr und Klotz bereits beschriebene<sup>1)</sup> Diphenylpyrazolon liefern:

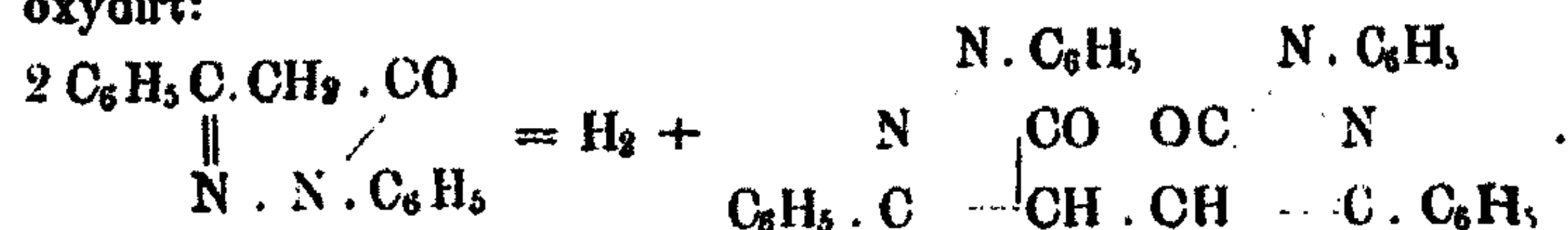


Erhitzt man nun das Disulfid mit überschüssigem Phenylhydrazin mehrere Stunden auf 130–180°, bis die Entwicklung von Schwefel-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2546.



wasserstoff beendet ist, so können aus dem beim Erkalten erstarrten Rückstande neben kleinen Mengen einer rothen Verbindung, die nicht näher untersucht wurde, reichliche Mengen des von Knorr und Klotz beschriebenen<sup>1)</sup> Bisdiphenylpyrazolons isolirt werden. Schwefel findet sich in dem Reactionsproduct nicht. Demnach verläuft die Reaction zwischen Phenylhydrazin und dem »Disulfid« allerdings zunächst im Sinne obiger Gleichung, bleibt indessen bei dieser ersten Phase nicht stehen. Das primär gebildete Diphenylpyrazolon wird nämlich in zweiter Phase entweder durch das überschüssige Phenylhydrazin<sup>2)</sup> oder durch den Schwefel zu Bis-Diphenylpyrazolon oxydirt:



Wie gegen Alkalien, so ist das »Disulfid« auch gegen siedendes Wasser unbeständig; auch beim Kochen mit Wasser zersetzt sich diese Verbindung langsam aber vollständig unter Abspaltung von Schwefel und Schwefelwasserstoff. Diese Reaction liess es als möglich erscheinen, die neue Verbindung als therapeutisches Mittel in den Arzneischatz einzuführen, eine Hoffnung, die sich nach einer gütigen Mittheilung des Herrn Prof. Dr. von Mering als trügerisch erwiesen hat, da die Substanz sich als zu wenig wirksam zeigt. Die Darstellung dieses »Disulfids« ist durch D. R.-P. No. 87931 der Farnefabriken vorm. Fr. Bayer & Co. geschützt. Ueber die Einwirkung von siedendem Anilin auf das Disulfid soll später berichtet werden.

Das »Disulfid« bildet sich aus Zimmsäureester und Schwefel in fast quantitativer Ausbeute. Immerhin entwickelt sich bei der Reaction etwas Schwefelwasserstoff, daher war es nicht ganz ausgeschlossen, dass sich in untergeordneter Menge neben dem Disulfid auch die ursprünglich gesuchten Ester der Thiophencarbonsäuren gebildet hätten. Um diese Nebenproducte kennen zu lernen, wurden die braun gefärbten Mutterlaugen vom »Disulfid« eingedampft, der Rückstand möglichst vom Disulfid befreit und das übrigbleibende braune Oel der fractionirten Destillation zuerst in Vacuo unterworfen. Hierbei erhielten wir neben starker Gasentwicklung im Destillat Hydrozimmtsäureester, wenige Tropfen eines blauen unbeständigen Oeles, wahrscheinlich Thioacetophenon und noch etwas Disulfid, der Rückstand bestand aus Diphenylthiophenen und einer schwarzen, asphaltartigen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Substanz, die zur Untersuchung wenig einlud.

Der Hydrozimmtsäureester entsteht offenbar aus dem Zimmtsäureester durch Reduction mittels heissem Schwefelwasserstoff, ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2548.

<sup>2)</sup> Vergl. Knorr und Klotz, l. c.

Vorgang, der seine Analogie in der Bildung von Aethylbenzol aus Styrol<sup>1)</sup> und Schwefel findet.

Die übrigen Producte, Thioacetophenon, Diphenylthiophene, der asphaltartige schwarze Rückstand und das Gas sind wohl Zeretzungsproducte des »Disulfids«, da alle diese Producte, wenn auch in geringer Menge bei der Destillation des »Disulfids« auftreten.

Die Ester der Thiophencarbonsäuren entstehen also bei unserer Reaction überhaupt nicht, und der abgespaltene Schwefelwasserstoff stammt aus der Zersetzung des »Disulfids«.

#### Experimenteller Teil.

##### Disulfid der Thiobenzoylthioessigsäure.

100g Zimmtsäureäthylester werden mit 50g Schwefel in einem Kolben 8–10 Stunden im Oelbade auf 250–260° erhitzt. Legt man beim Erhitzen ein hochgebogenes Kühlrohr vor, welches mit seinem freien Ende in Wasser eintaucht, so erhält man eine wässrige Lösung, durch deren Destillation Aethylalkohol, erkennbar durch Siedepunkt und Jodoformreaction, erhalten werden kann. Der Inhalt des erhitzten Kolbens erstarrt bei ruhigem Erkalten in zwei Schichten, deren untere aus überschüssigem Schwefel, deren obere aus »Disulfid« besteht. Zur Reinigung löst man das »Disulfid« in viel heissem Aceton, entfärbt die Lösung durch Thierkohle, destillirt das Aceton ab und krystallisirt den Rückstand sehr häufig abwechselnd aus siedendem Aceton und aus siedendem Alkohol um. Bei jeder neuen Krystallisation bleibt noch etwas beigemengter Schwefel ungelöst zurück, und es ist nicht leicht, ein von beigemengtem Schwefel freies Präparat zu erhalten. Ein solches ist beinahe geruchlos; im unreinen Zustande haftet dem Disulfid ein zimmtartig riechender Körper an. Das Disulfid ist leicht löslich in Benzol, Aether und Aceton, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Das Disulfid entspricht der Formel  $C_9H_6S_2O$ .

Analyse: Ber. für  $C_9H_6S_2O$ .

Procente: C 55.67, H 3.09, S 33.00.

Gef. » 55.83, 55.75, » 3.23, 3.42, » 32.99, 33.44, 32.9.

Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalin nach Raoult:

Berechnet für  $C_9H_6S_2O$ : 194. Gefunden: 190.

##### Spaltung des Disulfids durch Alkali.

Destillirt man das Disulfid mit Kalilauge, so geht allmählich mit den Wasserdämpfen Acetophenon über. Das Acetophenon haben wir dem Destillat durch Aether entzogen, die ätherische Lösung verdunstet und den öligen Rückstand mit Phenylhydrazin versetzt. Nach einiger Zeit entstehen so Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 894.



aus Alkohol den Schmp. 105° zeigen und sich auch durch die Stickstoffbestimmung als Acetophenonphenylhydrazon erweisen:

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{14}N_2$ .

Procente: N 18.33

Gef. 18.14.

#### Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Disulfid.

Erlüzt man das Disulfid mit einem Mehrfachen seines Gewichtes an Phenylhydrazin, so entwickelt sich schon auf dem Wasserbade Schwefelwasserstoff. Am Leichtesten kommt man zu einem wohlcharakterisirten Produkte, wenn man im Oelbade auf 130–180° erlüzt. Bei dieser Reaction ist die Schwefelwasserstoffentwicklung anfangs ziemlich lebhaft, wird dann langsamer, um nach einigen Stunden ganz aufzuhören. Lässt man alsdann erkalten, so erstarrt die ganze Menge zu einer von Phenylhydrazin durchtränkten Krystallmasse. Das ganze Produkt wird mit Alkohol ausgekocht, wobei alle Verunreinigungen in Lösung gehen, und Bis-Diphenylpyrazolon ungelöst und analysenrein zurückbleibt. Das Bisdiphenylpyrazolon zeigt die von Knorr und Klotz für diese Verbindung angegebenen Eigenschaften; es schmilzt sehr hoch, ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, löst sich aber in Alkalien und kann aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt werden.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{22}N_4O_2$ .

Procente: C 76.6 H 4.9 N 11.9.

Gef. 76.24 4.76 11.91.

#### Nebenprodukte bei der Darstellung des »Disulfids«.

Dampft man die braun gefärbten alkoholischen oder Acetonmutterlaugen vom Disulfid auf dem Wasserbade ein, so erhält man ein braunes Oel, welches bei Erkalten zum Theil erstarrt. Der abgekühlte Rückstand wird abgesaugt, und man erhält so eine neue, nicht sehr grosse Menge des Disulfids und ein klares Oel. Bei der Destillation dieses Oeles in vacuo erhält man ein Destillat, welches wieder theilweise erstarrt, und einen erstarrenden dunkel gefärbten Rückstand. Die Krystalle des Destillats werden durch Absaugen gewonnen und erweisen sich wieder als »Disulfid«. Das von diesem Disulfid abgesaugte Oel wurde wiederholt fractionirt. Man gewinnt so eine Portion vom Sdp. 240–245° und einige Tropfen eines höher siedenden blauen Oeles, welches seinem Geruche, seiner Farbe und seiner Zersetzlichkeit nach wohl monomolekulares Thioacetophenon sein kann. Die geringe Menge des Oeles vom Sdp. 240–245° gestattete eine sehr oft wiederholte Destillation nicht. Daher war das schliesslich analysirte Produkt nicht ganz rein, enthielt noch geringe Mengen Schwefel und gab bei der Analyse nicht gut stimmende Werthe. Diese Werthe wiesen immerhin auf Hydrozimmtsäure-



äthylester hin, eine Verbindung für welche auch der beobachtete Siedepunkt spricht. Um sicher erweisen zu können, dass das fragliche Oel wirklich Hydrozimmtsäureester ist, haben wir dasselbe mit Kalilauge verseift und aus der klaren Lösung durch Salzsäure die organische Säure gefällt. Diese Säure erweist sich denn in der That identisch mit Hydrozimmtsäure, denn sie krystallisiert aus siedendem Wasser in Nadeln, schmilzt bei  $49^{\circ}$  und liefert bei der Analyse die erforderlichen Werthe.

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

Procente: C 72.00, H 6.66

Gef. 72.38, 6.29.

Dem Destillationsrückstande entzieht siedendes Aceton eine Substanz, welche aus Aceton und Alkohol krystallisirt, Schwefel in nicht abspaltbarer Form enthält, bei  $119^{\circ}$  schmilzt und nach der Analyse aus Diphenylthiophen besteht.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}S$ .

Procente: C 81.86, H 5.17, S 13.7.

Gef. 81.31, 5.31, 13.95.

#### Nachschrift.

Die Hauptdaten der vorliegenden Arbeit sind bereits vor beinahe zwei Jahren gewonnen worden. Durch allerlei ausserhalb dieser Arbeit liegende Umstände ist indessen die Veröffentlichung desselben bis über den Tod des Herrn Prof. Dr. Baumann hinaus verzögert worden. Ich übergebe hiermit diese Mittheilung durch einige neue Versuche erweitert und ergänzt der Oeffentlichkeit, um die letzte Arbeit, welche ich mit meinem lieben Lehrer gemeinsam habe machen dürfen, nicht in Vergessenheit gerathen zu lassen. E. Fromm.

Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab., Abth. der med. Fakultät.  
Januar 1897.

#### 19. Eduard Buchner: Alkoholische Gährung ohne Hefezellen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Januar.)

Eine Trennung der Gährwirkung von den lebenden Hefezellen ist bisher nicht gelungen; im Folgenden sei ein Verfahren beschrieben, welches diese Aufgabe löst.

1000 g für die Darstellung von Presshefe gereinigte, aber noch nicht mit Kartoffelstärke versetzte Brauereibierhefe<sup>1)</sup> wird mit dem

<sup>1)</sup> Dieselbe ist von oberflächlich anhaftendem Wasser soweit befreit, dass bei einem Druck von 25 Atmosphären kein Wasser mehr abgeht.

gleichen Gewichte Quarzsand<sup>1)</sup> und 250 g Kieselguhr sorgfältig gemengt und sodann zerrieben, bis die Masse feucht und plastisch geworden ist. Man setzt dem Teige nun 100 g Wasser zu und bringt ihn, in ein Presstuch eingeschlagen, allmählich unter einen Druck von 4–500 Atmosphären: es resultieren 300 ccm Presssaft. Der rückständige Kuchen wird abermals zerrieben, gesiebt und mit 100 g Wasser versetzt; von Neuem in der hydraulischen Presse dem gleichen Drucke unterworfen, giebt er noch 150 ccm Presssaft. Aus einem Kilo Hefe gewinnt man also 500 ccm Presssaft, welche gegen 300 ccm Zellinhaltssubstanzen enthalten. Zur Entfernung einer spurenhafte Trübung wird der Presssaft endlich noch mit 4 g Kieselguhr geschüttelt und unter mehrmaligem Aufgiessen der ersten Antheile durch ein Papierfilter filtrirt.

Der so erhaltene Presssaft stellt eine klare, nur opalisirende, gelbe Flüssigkeit von angenehmem Hefegeruch dar. Das spec. Gewicht wurde einmal zu 1.0416 (17° C.) gefunden. Beim Kochen tritt starke Ausscheidung von Gerinnsel ein, so dass die Flüssigkeit fast vollständig erstarrt; die Bildung von unlöslichen Flocken beginnt bereits bei 35–40°; schon vorher wird Aufsteigen von Gasbläschen, nachweislich Kohlensäure bemerkt, mit welcher die Flüssigkeit demnach gesättigt ist<sup>2)</sup>. Der Presssaft enthält über 10 pCt. Trockensubstanz. In nach einem früheren, weniger guten Verfahren hergestelltem Presssaft waren 6.7 pCt Trockensubstanz, 1.15 pCt. Asche und, nach dem Stickstoffgehalt zu schliessen, 3.7 pCt. Eiweissstoffe vorhanden.

Die interessanteste Eigenschaft des Presssaftes besteht darin, dass er Kohlenhydrate in Gährung zu versetzen vermag. Beim Mischen mit dem gleichen Volumen einer concentrirten Rohrzuckerlösung tritt schon nach  $\frac{1}{4}$ –1 Stunde regelmässige Kohlensäureentwicklung ein, die Tage lang andauert. Ebenso verhalten sich Trauben-, Frucht- und Malz-Zucker; keine Gährungserscheinungen treten dagegen in Gemischen des Presssaftes mit gesättigter Milchzucker-, sowie mit Mannit-Lösung auf, wie ja diese Körper auch durch lebende Bierhefezellen nicht vergohren werden. Mehrere Tage in Gährung befindliche, im Eisschrank aufgestellte Mischungen von Presssaft und Zuckerlösung trüben sich allmählich, ohne dass mikroskopisch Organismen aufzufinden sind; dagegen zeigen sich bei 700facher Vergrösserung ziemlich zahlreiche Gerinnsel von Eiweissstoffen, deren Ausscheidung

<sup>1)</sup> Glaspulver ist wegen seiner Wirkung als schwaches Alkali weniger geeignet.

<sup>2)</sup> Die Pflanzenphysiologen mögen entscheiden, ob diese Kohlensäure etwa von den mit der Athmung zusammenhängenden Oxydationsprocessen her stammt.



wahrscheinlich durch bei der Gährung entstandene Säuren bedingt wurde. Sättigen des Gemisches von Presssaft und Saccharoselösung mit Chloroform verhindert die Gährung nicht, führt aber frühzeitig zu geringer Eiweissausscheidung. Ebenso wenig vernichtet Filtriren des Presssaftes durch ein sterilisirtes Berkefeldt-Kieselguhrfilter, welches sicher alle Hefezellen zurückhält, die Gahrkraft; das Gemisch des ganz klaren Filtrates mit sterilisirter Rohrzuckerlösung geräth, wenn auch unter Verzögerung, nach etwa einem Tag, selbst bei der Temperatur des Eisschranks, in Gährung. Beim Einhängen eines mit Presssaft gefüllten Pergamentpapierschlauches in 37-proc. Rohrzuckerlösung bedeckt sich nach einigen Stunden die Oberfläche des Schlauches mit zahllosen, winzigen Gasbläschen; natürlich war auch im Innern infol gehineindiffundirens von Zuckerlösung lebhaft Gasentwicklung zu bemerken. Weitere Versuche müssen entscheiden, ob thatsächlich der Träger der Gährwirkung durch das Pergamentpapier zu diosmiren vermag, wie es den Anschein hat. Das Gahrvermogen des Presssaftes geht mit der Zeit allmählich verloren; fünf Tage in Eiswasser in halbvoller Flasche aufgehobener Presssaft erwies sich als inactiv gegenüber Saccharose. Es ist merkwürdig, dass dagegen mit Rohrzucker versetzter, also gahrthatiger Presssaft die Gährwirkung im Eisschrank mindestens zwei Wochen lang behält. Man muss dabei wohl zunächst an eine günstige, den Luftsauerstoff abhaltende Einwirkung der bei der Gährung gebildeten Kohlensäure denken; es könnte aber auch der leicht assimilirbare Zucker zur Erhaltung des Agens beitragen.

Um über die Natur der wirksamen Substanz im Presssaft Aufschluss zu erhalten, sind bisher nur wenige Versuche ausgeführt. Beim Erwärmen von Presssaft auf 40–50° tritt zunächst Kohlensäureentwicklung, dann allmählich Ausscheidung von geronnenem Eiweiss auf; nach einer Stunde wurde unter mehrmaligem Zuruckgiessen abfiltrirt. Das klare Filtrat besass gegenüber Rohrzucker bei einem Versuch noch schwache Gahrkraft, bei einem zweiten jedoch nicht mehr; die wirksame Substanz scheint demnach entweder ihre Wirkung schon bei dieser auffallend niederen Temperatur einzubüssen oder zu gerinnen und auszufallen. Ferner wurden 20 ccm Auspress in das dreifache Volum absoluten Alkohols eingetragen, der Niederschlag abgesaugt und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet; es resultirten 2 g trockene Substanz, welche sich beim Digeriren mit 10 ccm Wasser nur zum kleinsten Theil wieder auflösten. Das Filtrat davon besass auf Rohrzucker keine Gährwirkung. Diese Experimente müssen wiederholt werden; insbesondere soll ferner die Isolirung der wirksamen Substanz mittels Ammonsulfat versucht werden.

Für die Theorie der Gährung sind bisher etwa folgende Schlüsse zu ziehen. Zunächst ist bewiesen, dass es zur Einleitung



des Gährvorganges keines so complicirten Apparates bedarf, wie ihn die Hefezelle vorstellt. Als Träger der Gährwirkung des Presssaftes ist vielmehr eine gelöste Substanz, zweifelsohne ein Eiweisskörper zu betrachten; derselbe soll als Zymase bezeichnet werden.

Die Anschauung, dass ein den Hefezellen entstammender, besonders gearteter Eiweisskörper die Gährung veranlasse, ist als Enzym- oder Ferment-Theorie bereits 1858 von M. Traube ausgesprochen und später insbesondere von F. Hoppe-Seyler vertheidigt worden. Die Abtrennung eines derartigen Enzymes von den Hefezellen war aber bisher nicht geglückt.

Es bleibt auch jetzt noch fraglich, ob die Zymase direct den schon länger bekannten Enzymen zugezählt werden darf. Wie schon C. v. Nägeli<sup>1)</sup> betont hat, bestehen zwischen Gährwirkung und der Wirkung der gewöhnlichen Enzyme wichtige Unterschiede. Die letzteren sind lediglich Hydrolysen, welche durch einfachste chemische Mittel nachgeahmt werden können. Wenn auch A. v. Baeyer<sup>2)</sup> den chemischen Vorgang bei der alkoholischen Gährung unserem Verständnisse näher gebracht hat, indem er ihn auf verhältnissmässig einfache Principien zurückführte, so gehört der Zerfall von Zucker in Alkohol und Kohlensäure doch immer noch zu den complicirteren Reactionen; es werden dabei Kohlenstoffbindungen gelöst, wie es in dieser Vollständigkeit durch andere Mittel bisher nicht erreicht wird. Auch in der Wärmetönung besteht ein bedeutender Unterschied<sup>3)</sup>.

Das Invertin lässt sich aus den durch trockene Hitze getödteten (eine Stunde auf 150° erhitzten) Hefezellen mittels Wasser ausziehen und durch Fällen mit Alkohol als in Wasser leicht lösliches Pulver isoliren. Auf die gleiche Weise ist der die Gährung bewirkende Stoff nicht zu erhalten. In den so hoch erhitzten Hefezellen wird er wohl überhaupt nicht mehr vorhanden sein; er geht durch Alkoholfällung, wenn der oben angeführte Versuch einen Schluss gestattet, in eine in Wasser unlösliche Modification über. Man wird deshalb in der Annahme kaum fehlgehen, dass die Zymase zu den genuinen Eiweisskörpern gehört und dem lebenden Protoplasma der Hefezellen noch viel näher steht als das Invertin.

Aehnliche Ansichten hat der französische Bacteriologe Miguel bezüglich der Urase, des von den Bacterien der sogen. Harnstoffgährung ausgeschiedenen Enzymes geäussert: er bezeichnet dieselbe direct als Protoplasma, das des Schutzes der Zellhaut entbehre, ausserhalb derselben wirke und sich hauptsächlich nur dadurch von dem-

<sup>1)</sup> Theorie der Gährung. München 1879. S. 15.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 3, 73.

<sup>3)</sup> Die bei der alkoholischen Gährung durch Sprosshefe auftretende Wärmeentwicklung hat kürzlich A. Bouffard wiederbestimmt, Compt. rend. 121, 357.

jenigen des Zellinhaltes unterscheidet<sup>1)</sup>. Auch die Erfahrungen von E. Fischer und P. Lindner<sup>2)</sup> bezüglich Einwirkung des Hefepilzes *Monilia candida* auf Rohrzucker gehören hierher. Dieser Sprosspilz vergäht Saccharose; es war aber weder Ch. E. Hansen noch den genannten Autoren gelungen, aus frischer oder aus getrockneter Hefe ein invertinartiges Enzym, welches die vorübergehende Spaltung in Trauben- und Fruchtzucker besorgen würde, durch Wasser zu extrahieren. Ganz anders verlief der Versuch, als Fischer und Lindner frische *Monilia*-Hefe benutzten, in welcher durch sorgfältiges Zerreiben mit Glaspulver zuerst ein Theil der Zellen geöffnet wurde. Die invertirende Wirkung war nun unverkennbar. Das invertirende Agens scheint allerdings hier kein beständiges in Wasser lösliches Enzym, sondern ein Bestandtheil des lebenden Protoplasma zu sein.

Die Vergärung des Zuckers durch die Zymase kann nun innerhalb der Hefezellen stattfinden<sup>3)</sup>; wahrscheinlicher aber scheiden die Hefezellen diesen Eiweisskörper in die Zuckerlösung aus, wo er die Gärung bewirkt<sup>4)</sup>. Der Vorgang bei der alkoholischen Gärung ist dann vielleicht nur insofern als physiologischer Akt aufzufassen, als es die lebenden Hefezellen sind, welche die Zymase ausscheiden. Dass aus Hefezellen in anfänglich schwach alkalisch reagirender (durch  $K_3PO_4$ ), später neutral werdender Nährlösung bei 30° schon nach 15 Stunden beträchtliche Mengen von durch Kochen gerinnbaren Eiweisskörpern herausdialysiren, haben Nägeli<sup>5)</sup> und O. Löw gezeigt. In der That scheint auch, wie der oben erwähnte Versuch zeigt, die Zymase durch Pergamentpapier hindurchzugehen.

<sup>1)</sup> Bemerkte muss hierbei allerdings werden, dass die sogen. Harnstoffgärung, der Zerfall des Harnstoffs in Ammoniak und Kohlensäure, chemisch sich ausserordentlich von den eigentlichen Gärungsvorgängen unterscheidet und deshalb von vielen überhaupt nicht als Gärung betrachtet wird. Es ist einfache Hydrolyse, schon durch Wasser bei 120° zu erreichen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 3037.

<sup>3)</sup> Die osmotischen Verhältnisse lassen dies als möglich erscheinen. Vergl. v. Nägeli, l. c. S. 39.

<sup>4)</sup> Damit sind wahrscheinlich auch die Versuche von J. de Rey-Pailhade (Compt. rend. 118, 201) zu erklären, welcher aus frischer Bierhefe unter Zusatz von etwas Traubenzucker einen schwach alkoholischen (22-procentigen) Auszug bereitet hat. Nach Befreiung von Mikroorganismen mittels Filtriren durch eine sterile Arsonval-Kerze entwickelte dieser zuckerhaltige Auszug bei Sauerstoffabschluss spontan Kohlensäure.

<sup>5)</sup> loc. cit. S. 94. Die Versuche wurden mit demselben Erfolge wiederholt; nur ergab sich, dass sie ebenso wie in Saccharose-, auch in Lactose-Lösungen verlaufen. Die Diffusionsvorgänge sind demnach nicht an die Ausübung der Gährthätigkeit gebunden, wie die genannten Autoren annahmen.



## Gährversuche.

No.	Presssaft ccm	Kohlenhydrat- lösung ccm	Gesamt- Procent- gehalt an Zucker pCt.	Versuchs- temperatur	Beobachtungen	
1	30	Saccharose	30	37	Eisschrank	Nach 1 Stunde deutliche Gasentwicklung, die nach 14 Tagen noch nicht beendet ist. Die Schaumschicht beträgt schliesslich 1 cm.
2	50	"	50	37		Starke Gasentwicklung u. Schaumschicht. Die erst klare Lösung opalisiert nach 3 Tg. ohne Eintritt einer Fällung.
3	150	"	150	37		Die Schaumschicht beträgt nach 3 Tagen $\frac{3}{4}$ cm.
4	20	"	20	37		Die Gasentwicklung wird nach zwei Stunden sichtbar u. ist nach 14 Tagen noch nicht beendet: die anfangs klare Flüssigkeit zeigt am Schluss nur minimale Trübung; Schaumschicht $1\frac{1}{2}$ cm hoch.
5	30	"	30	37		Gasentwicklung beginnt nach 1 Tag und ist nach 1 Woche noch nicht beendet; dabei ist die Lösung noch vollständig klar.
6	20	"	20	37	Zimmer- temperatur	Nach 1 Stunde lebhaft Gasentwicklung; auch nach 2 Wochen noch geringe Blasenbildung bei nur minimaler Trübung.
7	20	"	20	37	40°	Nach 2 Stunden bereits 10 cm hohe Schaumschicht; nach 1 Tag starke Gerinnelsecheidung; die Gasentwicklung ist beendet.
8	30	"	30	12	Eisschrank	Nach 6 Tagen noch starke Gasentwicklung; ferner Trübung, die aus feinst vertheiltem Gerinnsel besteht.
9	5	Maltose	5	33		Nach 1 Stunde Beginn der Gasentwicklung, die auch nach 12 Tagen noch andauert.
10	10	"	5	26		Die Gasentwicklung ist schon nach 3 Stunden ausserordentlich stark.
11	10	Glucose	10	33		Erst nach 20 Std. starke Gasentwicklung, die aber nach 12 Tagen noch andauert; Schaumschicht $\frac{3}{4}$ cm hoch.
12	10	"	10	26		Schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde ziemlich starke Gasentwicklung, die 12 Tage anhält; die Lösung wird dabei trübe und setzt etwas Niederschlag ab (s. u.)
13	10	Fructose	10	37		Die Gasentwicklung ist schon nach $\frac{1}{4}$ Stunde sehr stark u. nach 3 Tagen noch lebhaft im Gang; die Lösung bleibt dabei klar.
14	10	"	10	25		Die Schaumschicht ist nach 15 Minuten schon beträchtlich und misst nach 3 Tagen 1 cm.
15	10	Lactose	10	gesättigte Lösung	Zimmer- temperatur	Keine Gasentwicklung, auch nicht nach 6 Tagen.
16	10	Mannit	10	"	"	Wie bei Lactose.



Bemerkungen. Bei Versuch 1) wurde das entweichende Gas 4 Stunden nach Beginn der Entwicklung in Kalkwasser geleitet und als Kohlensäure identificirt. Bei 2) und 3) erfolgte nach 3 Tagen Bestimmung des durch Gährung gebildeten Alkohols; es waren bei 2) 1.5 g, bei 3) 3.3 g Aethylalkohol vorhanden; hiervon sind die Mengen in Abzug zu bringen, welche der verwendeten Hefe noch von der Bierbereitung her anhafteten. Bei 2) war die Hefe vor Herstellung des Presssaftes mit je 5 L Wasser noch 4 mal gewaschen worden; dann wurde in  $\frac{2}{3}$  des Ganzen der Alkohol bestimmt, das Uebrige auf Presssaft verarbeitet; nach den Ergebnissen war in der verwendeten Hefe höchstens 0.3 g Alkohol vorhanden. Bei 3) wurde für die Presshefefabrikation gereinigte, aber noch nicht mit Stärke versetzte Bierhefe des Handels direct verarbeitet; der Alkoholgehalt der zur Herstellung von 150 ccm Presssaft nöthigen Hefe berechnet sich nach der ausgeführten Bestimmung zu 1.2 g. Sonach war bei 2) 1.2 g, bei 3) 2.1 g Alkohol durch Gährung entstanden. In allen Fällen wurde der Alkohol durch die Jodoformreaction identificirt und schliesslich mittels Pottasche aus der wässrigen Lösung ausgesalzen. Die bei 3) erhaltene Abscheidung ging vollständig zwischen 79—81° (734 mm) über, das Destillat war farblos, brennbar und besass den Geruch des Aethylalkohols.

Mikroskopisch untersucht wurden die Versuche 2) und 3), nachdem sie 3 Tage im Gange waren, ferner 8) nach 6tägiger Dauer und von 12) nach 12 Tage während Gährung der geringe Bodensatz: in allen Fällen fanden sich keine Organismen, sondern lediglich Eiweissgerinnsel als Ursache der mehr oder minder starken Trübung. Von Versuch 3) wurden ausserdem bei seiner Unterbrechung nach im Ganzen 3 tägiger Dauer noch 6 Plattenculturen angelegt. Je 1 ccm Flüssigkeit kam zur Aussaat in 3 Röhrechen mit verflüssigter Bierwürzgelatine, und je 1 ccm in 3 Röhrechen mit verflüssigter Fleischwasserpeptongelatine. Nach 6 Tagen zeigte eine Würzgelatineplatte 11 Colonieen, die beiden anderen waren steril geblieben; die 3 Peptongelatineplatten wiesen gleichmässig je 50 — 100 Colonieen auf und waren verflüssigt worden. In Anbetracht der bei diesen Versuchen zur Aussaat gelangten grossen Flüssigkeitsmengen beweisen die Ergebnisse, dass die Gährwirkung nicht von Mikroorganismen ausgegangen ist, was übrigens schon durch das rasche Auftreten der Gährungserscheinungen beinahe ausgeschlossen ist.

Endlich wurde bei den Versuchen 4) und 5) der Presssaft durch sterilisirte Berkefeldt-Kieselguhrfilter gesaugt. Bei 5) war ausserdem auch noch die Rohrzuckerlösung im Autoklaven sterilisirt worden, und wurde die Mischung der beiden Flüssigkeiten unter allen aseptischen Vorsichtsmaassregeln vollzogen.

Es hat sich ergeben, dass die oben geschilderte Auspressmethode auch zur Gewinnung des Inhalts von Bacterienzellen geeignet ist, und sind Versuche darüber, namentlich auch mit pathogenen Bacterien, im hygienischen Institute zu München im Gang.

Tübingen, den 9. Januar 1897.

20. A. Bistrzycki und J. Flatau:  
Die Condensation von Mandelsäure mit Phenolen. II.

(Eingegangen am 31. December.)

Wie bereits kurz mitgeteilt wurde<sup>1)</sup>, condensirt sich die Mandelsäure mit Phenol sehr leicht bei Gegenwart einer 73-procentigen Schwefelsäure<sup>2)</sup>. Aus dem Reactionsproduct konnten wir früher nur eine Verbindung rein darstellen, die wir als *o*-Oxydiphenyllessigsäure-

lacton,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$   
 $\text{CO} \cdot \text{O}$ , betrachteten. Die eingehendere Untersuchung

der Verbindung hat diese Auffassung vollkommen bestätigt und hat ferner zur Isolirung eines zweiten Reactionsproductes Veranlassung gegeben, in dem höchst wahrscheinlich die zu erwartende *p*-Oxydiphenyllessigsäure vorliegt.

Die Aufarbeitung des Rohproductes der Condensation haben wir erheblich verbessert und verfahren nunmehr folgendermaassen: Das (l. c.) angegebene Gemisch von (racem.) Mandelsäure, Phenol und Schwefelsäure wird unter öfterem Umschütteln langsam auf 125° erhitzt und nur 2—3 Minuten auf dieser Temperatur erhalten. Man kühlt nun den Kolbeninhalt — eine auf einer schwefelsauren Lösung schwimmende Oelschicht — ab und fügt eine etwa doppelt so grosse Gewichtsmenge Wasser hinzu, als man 73-procentige Schwefelsäure angewendet hatte.

Bei weiterem Abkühlen verwandelt sich jetzt das Oel in eine an der Kolbenwandung haftende, halbfeste Masse, von welcher die schwefelsaure wässrige Flüssigkeit abfiltrirt wird. Vom Filtrat (A) wird später noch die Rede sein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 989.

<sup>2)</sup> Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die 73-procentige Schwefelsäure, welche sich als Condensationsmittel schon öfters bewährt hat (z. B. C. Liebermann, diese Berichte 29, 184), und welche in ihrer Wirkungsart sich von den Schwefelsäuren höherer Concentration bisweilen auffallend unterscheidet (Bistrzycki u. Oehlert, diese Berichte 27, 2632), die Zusammensetzung des Hydrates  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (=  $\text{S} \cdot \text{OH}_6$ ) besitzt. Sie zeigt auch in physikalischer Hinsicht merkwürdige Eigenheiten; vergl. z. B. Kowalski, Rozprawy Akad. Krakowsky 1892.



Digerirt man nun die halbfeste Masse mit kalter, concentrirter Sodalösung, wobei man einen grossen Ueberschuss an letzterer vermeide, so geht die Masse sehr bald in ein krystallinisches Pulver über, das, abgesaugt und mit kaltem Wasser einige Male ausgewaschen, schon nahezu reines *o*-Oxydiphenyllessigsäurelacton darstellt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus starkem Weingeist wird das Lacton absolut rein erhalten. — Die Ausbeute ist bei diesem abgeänderten Verfahren wesentlich besser als bei dem früher angegebenen. Sie beträgt jetzt gewöhnlich etwa 39 pCt. der theoretisch möglichen.



Versetzt man das alkalische (sodabaltige) Filtrat vom *o*-Oxydiphenyllessigsäurelacton mit Mineralsäuren, so fällt ein öliger Körper aus, den in krystallisirte Form zu bringen lange Zeit nicht gelingen wollte. Endlich führte das folgende Verfahren einer fractionirten Fällung zum Ziele: Die alkalische Lösung wird zunächst mit Essigsäure schwach angesäuert, wobei fast immer eine geringe ölige und ölig bleibende Ausscheidung stattfindet. Filtrirt man von dieser ab und fügt zum Filtrat Salzsäure, so füllt abermals ein Oel aus, das aber beim Umrühren und Stehen in der Kälte bald zu einer ziemlich festen Masse erstarrt. Nach dem Trocknen auf porösem Thon lässt sich diese aus siedendem Toluol umkrystallisiren und scheidet sich daraus beim Erkalten in farblosen, kleinen, warzenförmigen Krystallaggregaten ab.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}O_3$ .

Procente: C 73.68, H 5.26,  
Gef. » 73.60, » 5.29.

Der Analyse zufolge ist die Substanz aus einem Molekül Mandelsäure und einem Molekül Phenol unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden. Da sie eine starke Säure ist, was schon aus der Art ihrer Isolirung folgt, hat sich die Carboxylgruppe der Mandelsäure nicht an der Reaction betheiliget, sondern offenbar ist nur das Carbinolhydroxyl der Mandelsäure mit einem Wasserstoffatom des Phenolkernes als Wasser ausgetreten und zwar höchst wahrscheinlich mit dem in *p*-Stellung zum Phenolhydroxyl befindlichen Wasserstoffatom, da beim Eingriff in die *o*-Stellung das bereits beschriebene Lacton entsteht, und ein Eintritt in die *m*-Stellung aller Analogie nach nicht zu erwarten ist. Wir betrachten demnach die neue Säure als *p*-Oxydiphenyllessigsäure;  $C_6H_5 \cdot \overset{(4)}{CH} < \overset{(1)}{C_6H_4} \cdot OH$  (1). Von der isomeren, aus dem Lacton dargestellten *o*-Oxysäure (diese Berichte 28, 990) ist sie total verschieden.



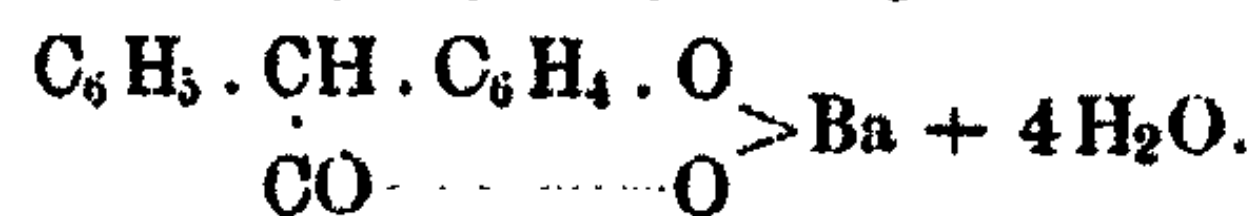
Die vorliegende *p*-Oxysäure ist eine auffallend starke Säure. Versetzt man die verdünnte wässrige Lösung ihrer Alkalisalze mit verdünnter Essigsäure, so scheidet sich zunächst kein oder ein nur geringer Niederschlag aus, während Zusatz von Salzsäure sofort einen reichlichen Niederschlag der *p*-Säure erzeugt. Sie ist in Chloroform, sowie in heissem Toluol schwer löslich, ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, noch leichter in Eisessig, Alkohol, Aether, Aceton, unlöslich dagegen in Ligroin. Bei längerem Stehen einer mit Ligroin versetzten Lösung der Säure in Eisessig scheidet sie sich in sehr schönen, concentrisch gruppirten, flachen Nadeln ab. Sie schmilzt bei 173° (aus Toluol).

Geringe Mengen derselben Säure krystallisiren schön und sofort in recht reinem Zustande bei mehrtägigem Stehen der oben erwähnten stark schwefelsauren Lösung A. Die Gesamtausbeute an *p*-Oxydiphenyllessigsäure betrug bisher höchstens 32 pCt. der theoretischen, meist nur etwa 27 pCt.

Ausführlichere Mittheilungen über diese und ähnliche *p*-Oxysäuren werden folgen.

Zunächst haben wir uns eingehender mit den Derivaten des *o*-Oxydiphenyllessigsäurelactons, sowie mit seinen Homologen und Analogen beschäftigt<sup>1)</sup>.

Basisches *o*-oxydiphenyllessigsäures Baryum,



Beim Kochen von *o*-Oxydiphenyllessigsäurelacton mit Barytwasser bildet sich unter Aufspaltung des Lactonringes ein basisches Baryumsalz, das sich beim Erkalten der Lösung in warzenförmigen Krystallen abscheidet. Es krystallisirt mit 4 Mol. Wasser, von denen es bei 125° drei verliert. Bei höherer Temperatur getrocknet, bräunt es sich.

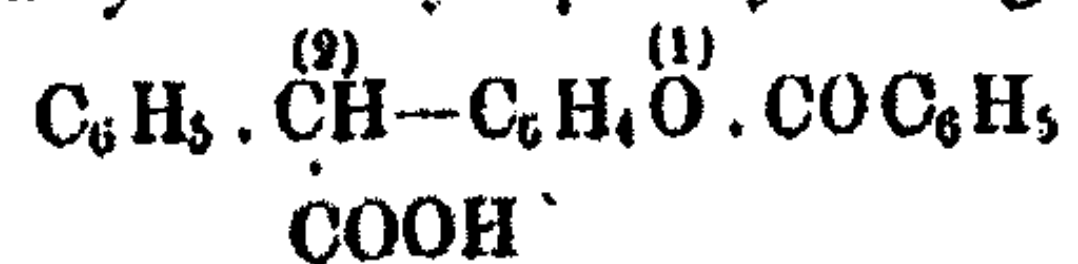
Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz:

Berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ .  
 Procente: Ba 31.49,  
 Gef. » » 31.82.

Analyse der bei 125° getrockneten Substanz:

Berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ .  
 Procente: Ba 35.96,  
 Gef. » » 35.98.

<sup>1)</sup> Genauere Angaben über die im folgenden beschriebenen Versuche enthält die Berner Inaug.-Dissertation von Julian Flatau, Berlin 1896.

Benzoyl-*o*-Oxydiphenyllessigsäure,

Um die früher beschriebene *o*-Oxydiphenyllessigsäure noch etwas näher zu charakterisiren, wurde ihr Benzoylderivat und dessen Silbersalz dargestellt.

Die Benzoylirung erfolgte nach der Methode von Schotten. Die benzoylirte Säure bleibt dabei in der wässrig-alkalischen Lösung und fällt auf Zusatz von Salzsäure aus, gemengt mit Benzoesäure, welche von dem überschüssig verwendeten Benzoylchlorid herrührt. Durch Einleiten von Wasserdampf wurde die Benzoesäure aus dem Gemisch abgetrieben. Die hinterbleibende benzoylirte Säure wurde zweimal aus Eisessig umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4$ .

Procente: C 75.90, H 4.82,

Gef. » » 75.58, » 5.15.<sup>1)</sup>

Die Verbindung krystallisirt in zu Gruppen vereinigten Tafelchen. Sie ist in der Hitze löslich in Eisessig, Benzol, Alkohol, Chloroform und schon in kaltem Aceton. Schmp. 152°.

Das Silbersalz, aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes der Säure in üblicher Weise erhalten, ist ein weisser, lichtbeständiger, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Ag}$ .

Procente: Ag 24.60,

Gef. » » 24.68.



Zu einer mässig warmen Lösung von 1 Th. Oxydiphenyllessigsäurelacton in 4 Th. Benzol werden allmählich, unter Umschütteln, 0,9 Th. Brom, in 2 Th. Benzol gelöst, hinzugegeben, wobei sofort unter starker Entwicklung von Bromwasserstoff eine Bromirung eintritt. Ist alles Brom eingetragen, so verdunstet man etwa die Hälfte des Benzols im Vacuum über Paraffin, setzt zum Rückstande Ligroin und lässt die Lösung im Vacuum weiter, bis zur Krystallisation, eindunsten. Dabei scheiden sich kleine, meist zu Aggregaten vereinigte Tafeln aus, welche bei 70° schmelzen und schon in der Kälte in Benzol, Alkohol, Chloroform, Eisessig, sowie in heissem Ligroin leicht löslich, dagegen in kaltem Ligroin schwer löslich sind.

Zur Analyse wurde der Körper mit Ligroin ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

<sup>1)</sup> Diese, wie auch alle folgenden Verbrennungen erfolgten mit Hilfe von Bleichromat.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}O_2Br$ .

Procente: Br 27.68.  
Gef. » » 27.49.

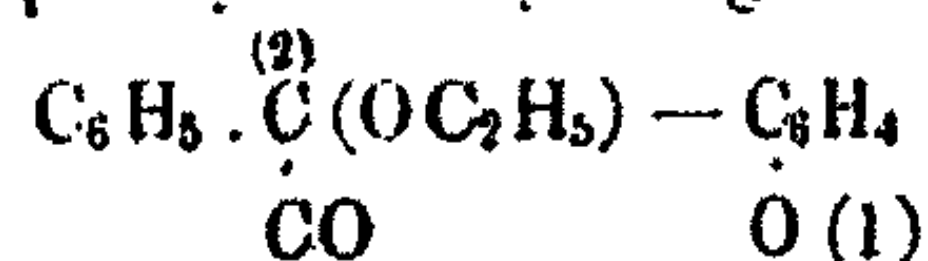
Mit Rücksicht auf die Analyse und das Verhalten der Verbindung gegen kalte Sodalösung, in der sie wenig löslich, und gegen heisse Kalilauge, in der sie leicht löslich ist, ist man berechtigt, sie als ein Monobromoxydiphenyllessigsäurelacton aufzufassen.

Der Ort, an welchem das Bromatom eingetreten ist, ergibt sich aus der Beobachtung, dass es ausserordentlich leicht austauschbar, z. B. gegen die Aethoxygruppe, ist (vergl. unten). Eine solche Leichtbeweglichkeit ist unvereinbar mit der Annahme, dass das Brom an einen Benzolkern gebunden sei, während sie nicht auffällig erscheint bei einem nach der Formel



Diphenylbrommethan,  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ , tauscht gleichfalls beim Kochen mit starkem Alkohol das Brom gegen die Aethoxygruppe aus<sup>1)</sup>, ebenso das Triphenylchlormethan,  $(C_6H_5)_3CCl$ .<sup>2)</sup> — Die Ausbeute, in welcher das Bromlacton erhalten wurde, ist sehr gut.

*o*-Oxydiphenyläthoxyessigsäurelacton,

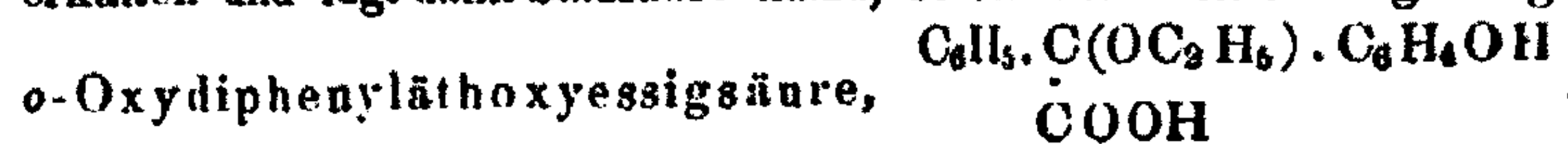


Kocht man das Bromlacton mit nicht zu viel Alkohol von etwa 70 Gew.-Proc. kurze Zeit, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung in ziemlich guter Ausbeute ein Körper ab, der mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, völlig bromfrei ist. Wie die Analyse ergibt:

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{11}O_3$ .

Procente: C 75.59, H 5.51,  
Gef. » » 75.19, 5.61,

ist die Verbindung dadurch entstanden, dass das Ausgangsmaterial sein Bromatom abgegeben und die Gruppe  $OC_2H_5$  aufgenommen hat. Dieses Aethoxylacton krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Prismen, die von  $82^\circ$  an erweichen und bei  $85-86^\circ$  schmelzen. Es ist leicht löslich in kaltem Benzol, Chloroform, Aether und heissem verdünntem Alkohol, ziemlich schwer in Ligroin. Seinem Lactoncharakter entsprechend, ist es in kalter Sodalösung sehr wenig, leicht dagegen in heisser verdünnter Kalilauge löslich. Lässt man diese filtrirte Lösung erkalten und fügt dann Salzsäure hinzu, so scheidet sich die zugehörige



zunächst als halbfeste Masse aus. Sie lässt sich in bessere Form

<sup>1)</sup> Friedel, Balsohn, Bull. 33, 339.

<sup>2)</sup> Hemilian, diese Berichte 7, 1208.



bringen, wenn man sie in warmer verdünnter Sodalösung wieder löst und die Lösung erst mit Essigsäure und darauf mit Salzsäure versetzt. Die ausfallende Aethoxysäure wurde aus siedendem Benzol umkry- stallisirt, aus welchem sie in feinen, mikroskopischen Nadelchen er- halten wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{16}O_4$ .

Procente: C 70.58, H 5.88.

Gef. » » 70.28, » 6.02.

Die Säure schmilzt bei  $131^\circ$  unter Zersetzung und ist leicht lös- lich in heissem Benzol, sowie in kaltem Alkohol und Chloroform, so gut wie unlöslich in Ligroin <sup>1)</sup>.

Die Mandelsäure mit Nitrophenolen oder mit Phenoläthern zu condensiren, gelang bis jetzt nicht; wohl aber reagirt sie leicht mit einigen Homologen des Phenols, sowie mit Hydrochinon und  $\beta$ -Naphthol. Bei der Darstellung der Condensationsproducte aus diesen Phenolen verfahren wir stets, wie in diesen Berichten 28, 989 ange- geben, reinigten also die zuerst erhaltene, halb feste Masse nicht mit Soda- lösung und durch darauf folgende fractionirte Fällung (eine Methode, die wir erst später fanden), sondern nur durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Infolge dessen erhielten wir nur die Lactone, da die entsprechen- den *p*-Oxysäuren — soweit solche, wie beim *m*-Kresol, überhaupt ent- stehen können — in den alkoholischen Mutterlaugen bleiben und daraus in reinem Zustande nicht isolirt werden können.

Die Condensation zwischen Mandelsäure und *p*-Kresol ist schon besprochen worden (l. c.). Das aus dem entsprechenden Lacton durch Kochen mit Barytwasser erhaltene basische phenyl-*p*-kresyl- essigsäure Baryum,

$C_6H_5 \cdot CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O$   
 $\text{CO} \quad \quad \quad \text{O} > \text{Ba}$ , gleicht ganz

dem oben beschriebenen *o*-oxydiphenylessigsäurem Baryum; es kry- stallisirt mit 4 Mol. Wasser, von denen es bei  $125^\circ$  drei abgibt.

Analyse der vacuumtrocknen Substanz:

Ber. für  $C_{15}H_{13}O_3Ba + 4H_2O$ .

Procente: Ba 30.51.

Gef. » » 30.45.

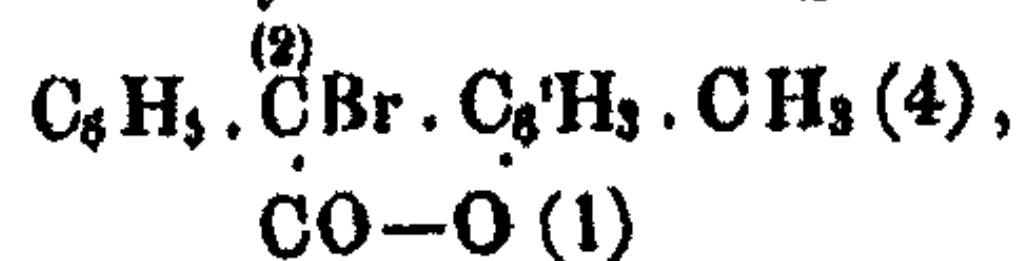
Analyse der bei  $125^\circ$  getrockneten Substanz:

Ber. für  $C_{15}H_{13}O_3Ba + H_2O$ .

Procente: Ba 34.68.

Gef. » » 34.91.

<sup>1)</sup> Hr. stud. Cramer ist in meinem Laboratorium damit beschäftigt, die Producte zu untersuchen, welche aus Bromlactonen durch Austausch des Broms gegen andere Radicale, z. B.  $NH_2$  entstehen, während Hr. v. Ty- mieniecki die *p*-Oxydiphenylessigsäure und ihre Analogen nähert studirt.  
 Biatrzycki.

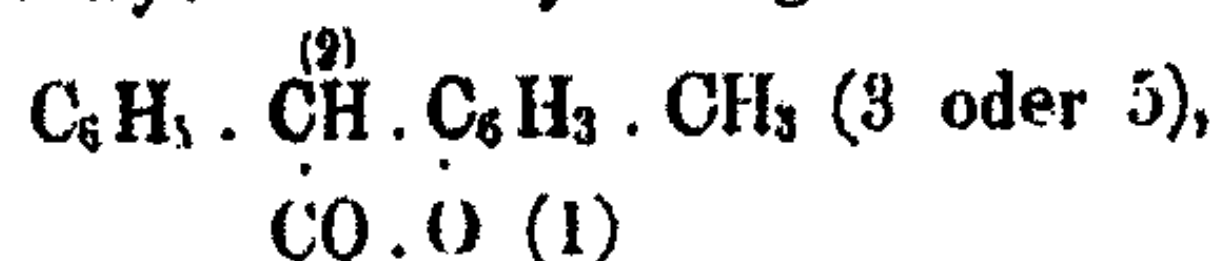
Phenyl-*p*-kresylbromessigsäurelacton,

wurde in sehr guter Ausbeute analog dem *o*-Oxydiphenylbromessigsäurelacton erhalten, dem es in seinen Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnelt. Täfelchen vom Schmelzpunkt 94—96°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$ .

Procente: Br 26.41.

Gef. » » 25.92.

Phenyl-*m*-Kresylessigsäurelacton,

dargestellt aus 5 Theilen Mandelsäure, 9 Theilen *m*-Kresol und 20 Theilen Schwefelsäure (von 73 pCt.), krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 122°. Leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform, sowie in heissem Alkohol, weniger in kaltem Eisessig, sehr schwer löslich in Ligroin.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2$ .

Procente: C 80.35, H 5.35.

Gef. » » 79.98, » 5.75.

Bei einem Versuche, die dem Lacton entsprechende Säure aus der alkalischen Lösung des Lactons durch Zusatz von Salzsäure auszufällen, wurde das Lacton zurückerhalten. Die Säure scheint also sehr leicht unter Wasserabspaltung in ihr Lacton überzugehen.

Phenylhydrochinylessigsäurelacton,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{(2)}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{OH} (4)$   
CO · O (1).

Aus 5 g Mandelsäure, 7 g Hydrochinon und 20 g Schwefelsäure (73 pCt.) wurden 4.5 g Phenylhydrochinylessigsäurelacton erhalten, also 60 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute. Aus Benzol scheidet sich dieses Lacton in warzenförmigen Krystallaggregaten aus, die bei 153—154° schmelzen. Es ist schon in der Kälte in Alkohol, Eisessig und Aceton leicht löslich, in Benzol selbst beim Erwärmen ziemlich schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ .

Procente: C 74.33, H 4.42.

Gef. » » 73.91, » 4.68.

Phenyl- $\beta$ -Oxynaphtylessigsäurelacton,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{(2)}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6$   
CO · O ( $\beta$ ).

5 g Mandelsäure wurden mit 5 g  $\beta$ -Naphthol und 20 g Schwefelsäure (73 pCt.) condensirt. Das Reactionsproduct wurde einmal aus Alkohol und zweimal aus Eisessig umkrystallisirt. Es bildet dann feine Prismen, die bei 184° schmelzen und in kaltem Benzol, sowie

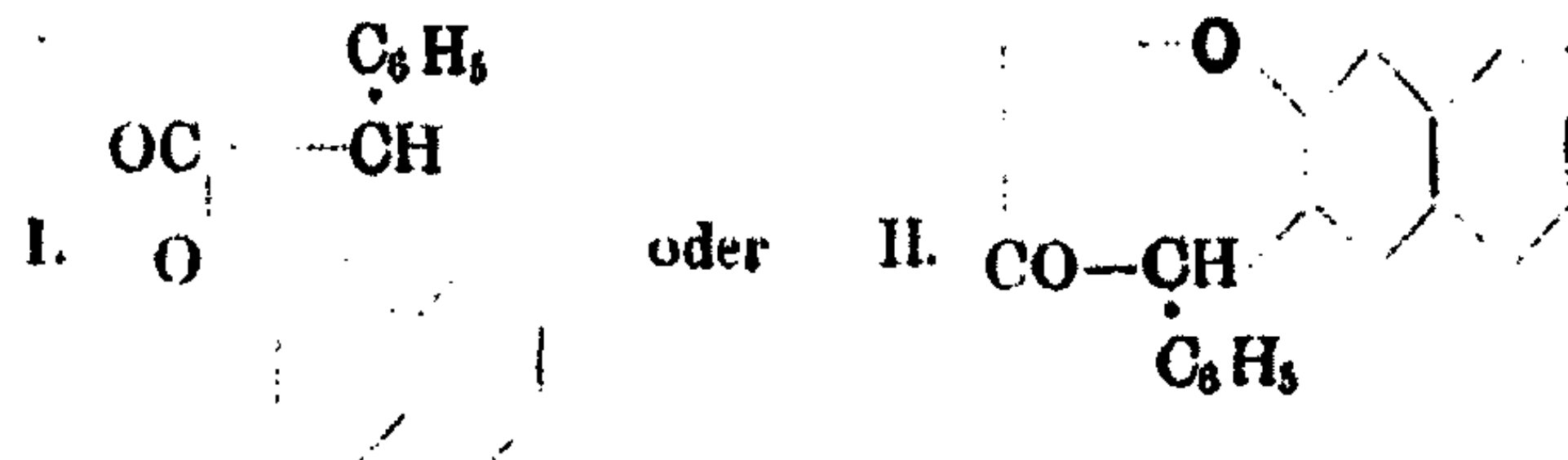
selbst in heissem Alkohol schwer löslich sind, während sie sich in heissem Eisessig ziemlich leicht und noch mehr in heissem Benzol lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{19}O_2$ .

Procente: C 83,07, H 4,61.

Gef. » » 82,69, » 4,93.

Es konnte bisher nicht entschieden werden, ob diesem Lacton die Formel



zukommt. Wahrscheinlicher ist I, da bekanntlich ein zweiter Substituent nur sehr selten die Stellung 3 im Naphtalinkern aufsucht, wenn der erste Substituent (OH) die Stellung 2 einnimmt.

Die vorstehend beschriebenen Versuche sind vor etwa Jahresfrist im organischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Charlottenburg ausgeführt worden.

Freiburg, Schweiz. December 1896.

## 21. Otto Bromberg: Ueber die Verbindungen des Alloxans und Dimethylalloxans mit dem Semicarbazid.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Nachdem die Verwandlung der Pseudoharnsäure in Harnsäure aufgefunden war<sup>1)</sup>, lag der Gedanke nahe, die gleiche Ringschliessung auf andere Alloxanderivate mit längerer Seitenkette auszudehnen. Auf Veranlassung des Hrn. Professor Emil Fischer habe ich deshalb das Alloxan und seine Dimethylverbindung mit dem Semicarbazid combinirt, um das bei dieser Reaction zu erwartende Hydrazone durch Wasserentziehung in ein harnsäureähnliches Product überzuführen. Die Versuche haben aber ergeben, dass hier an Stelle der Hydrazone andere, wasserreichere Producte gebildet werden. Zudem zeigen Alloxan und Dimethylalloxan bei dieser Reaction auch noch eine charakteristische Verschiedenheit. Das erstere vereinigt sich mit

<sup>1)</sup> E. Fischer und L. Ach, diese Berichte 28, 2474.



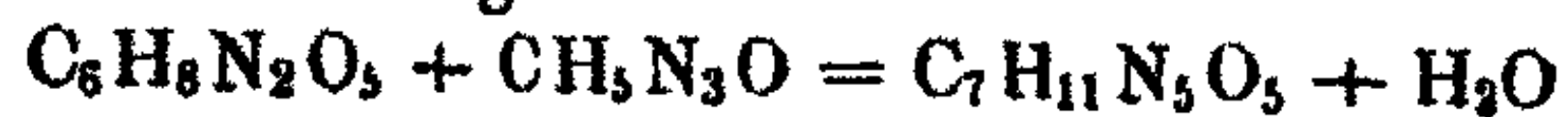
dem Semicarbazid zunächst zu einem Körper  $C_5H_9N_5O_6$ , welcher nach der Gleichung



entsteht.

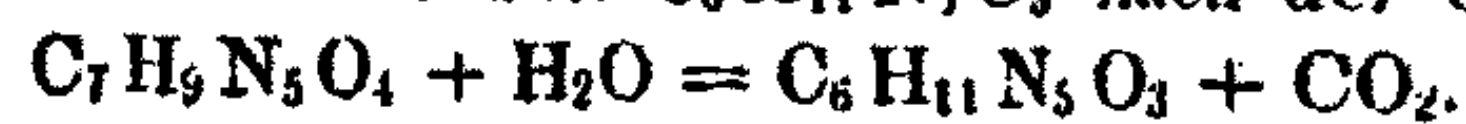
Wird dieses Product mit Mineralsäuren gekocht, so verliert es ein Molekül Wasser und geht in die Verbindung  $C_5H_7N_5O_5$  über.

Genau unter denselben Bedingungen reagirt das Dimethylalloxan zuerst nach der Gleichung



und das hierbei entstehende Product verliert dann ebenfalls beim Kochen mit Säuren die Elemente des Wassers und geht in die Verbindung  $C_7H_9N_5O_4$  über.

Wird die letzte Substanz mit Natronlauge gelinde erwärmt, so nimmt sie die Elemente des Wassers auf, verliert Kohlensäure und verwandelt sich in ein Product  $C_6H_{11}N_5O_4$  nach der Gleichung



Es ist mir nicht gelungen die Structur dieser 5 neuen Verbindungen zu ermitteln. Ich werde deshalb die vier ersten mit den rein empirischen Namen: Alloxansemicarbazid und Anhydroalloxansemicarbazid bezw. Dimethylalloxansemicarbazid und Anhydroverbindung bezeichnen. Die letzte Substanz lasse ich dagegen unbenannt.

#### Alloxansemicarbazid, $C_5H_9N_5O_6$ .

Werden gleiche Theile krystallisirtes Alloxan und salzsaures Semicarbazid getrennt in der fünffachen Menge Wasser gelöst, dann kalt mit einander vermischt, und eine concentrirte Lösung von Natriumacetat zugefügt, so scheidet sich alsbald ein dicker Krystallbrei ab. Zur Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wovon ungefähr die zwanzigfache Menge zum Lösen nöthig ist. Für die Analyse diene die im Vacuum getrocknete Substanz.

Analyse: Ber. für  $C_5H_9N_5O_6$ .

Procente: C 25.53, H 3.83, N 29.79.

Gef.     "     25.49,     " 4.01,     " 29.37.

Die Verbindung krystallisirt aus Wasser in farblosen breiten Nadeln, welche bei  $100^\circ$  kaum an Gewicht abnehmen. über  $120^\circ$  erhitzt sich unter Rothviolettfärbung zersetzen und bis  $260^\circ$  völlig zerstört sind. Von verdünnten Alkalien wird das Product gelöst, aber beim Stehen und besonders beim Erwärmen rasch zersetzt.

#### Anhydroalloxansemicarbazid, $C_5H_7N_5O_5$ .

Dasselbe entsteht aus der vorbergehenden Verbindung beim Erwärmen mit verdünnten Säuren. Man löst zu dem Zweck 1 Theil der Verbindung in 20 Theilen Wasser, fügt anderthalb Theile 14-procentiger Salzsäure zu und erwärmt auf dem Wasserbade. Dabei färbt sich die Flüssigkeit schwach gelb, und nach kurzer Zeit krystallisirt

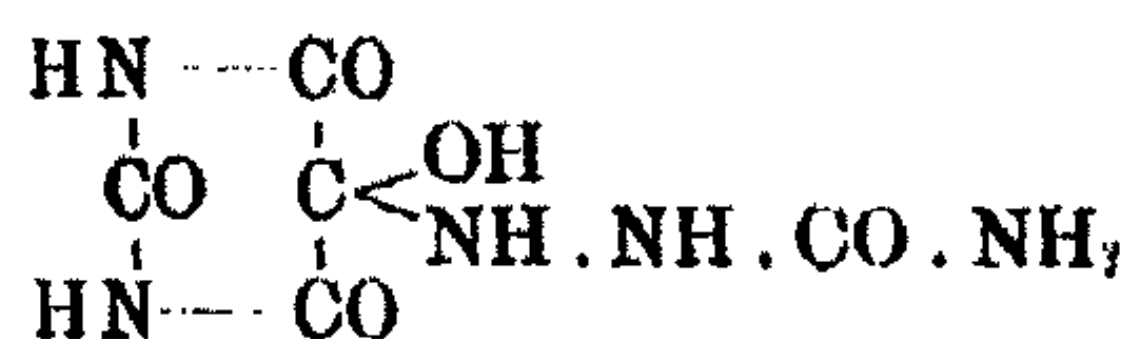
darans die Anhydroverbindung in feinen farblosen Nadeln. Dieselben werden nach 15 Minuten langem Erwärmen heiss filtrirt. Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte des angewandten Alloxansemicarbazid; die Mutterlauge giebt beim weiteren Erhitzen eine neue, aber viel geringere Krystallisation. Für die Analyse wurde das Product aus der 300-fachen Menge heissem Wasser umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_5H_7N_5O_5$ .

Procente: C 27.65, H 3.23, N 32.26.

Gef. " " 27.77, " 3.20, " 32.70, 32.82.

Die Verbindung verliert beim Erhitzen bis  $150^\circ$  kein Wasser, färbt sich aber allmählich gelblich. Ueber  $180^\circ$  erhitzt tritt Zersetzung ein, die bis  $280^\circ$  eine vollständige wird. In verdünnten Alkalien löst sie sich beim gelinden Erwärmen mit gelber Farbe und wird beim Kochen damit zerstört; auch in starkem Ammoniak ist sie ziemlich leicht löslich. Sie reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme recht stark. Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit nicht zu viel Silbernitrat, so entsteht ein farbloser gallertartiger Niederschlag, welcher sich beim Kochen nur wenig färbt. Hat man dagegen einen Ueberschuss von Silberlösung angewandt, so ist der Niederschlag röthlich gefärbt und wird beim Kochen schwarz. Behandelt man die feingepulverte Substanz bei gelinder Wärme mit Salzsäure und Kaliumchlorat, so entsteht eine Lösung, welche beim Abdampfen ziemlich starke Murexidreaction giebt. Hiernach scheint die Verbindung noch ein Derivat des Alloxans und nicht der Alloxansäure zu sein. Man könnte deshalb vermuthen, dass sie folgendermassen



constituirt ist, aber ihre Beständigkeit gegen Mineralsäuren macht diese Formel wieder zweifelhaft.

#### Dimethylalloxansemicarbazid, $C_7H_{11}N_5O_5$ .

Die Verbindung wird auf ganz analoge Weise dargestellt wie das Alloxanderivat, unterscheidet sich aber von diesem, wie schon erwähnt, durch die Zusammensetzung. Für die Analyse wurde sie aus heissem Wasser umkrystallisirt und im Vacuum oder bei  $100^\circ$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{11}N_5O_5$ .

Procente: C 31.29, H 4.49, N 28.57.

Gef. " " 31.23, " 4.82, " 28.23.

Beim Erhitzen über  $120^\circ$  fängt die Substanz an sich zu färben und ist bei  $240^\circ$  vollständig zerstört; sie krystallisirt aus Wasser in sehr kleinen schiefen, zugespitzten Tafeln. Beim Kochen mit Alkalien



wird sie ebenfalls zerstört. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren verliert sie nochmals Wasser und geht über in das

Anhydrodimethylalloxansemicarbazid,  $C_7H_9N_5O_4$ .

Das letztere kann deshalb auch direct aus Dimethylalloxan und salzsaurem Semicarbazid dargestellt werden. Man löst zu dem Zweck molekulare Mengen der beiden Componenten getrennt in der fünf-fachen Menge Wasser, vermischt die Lösungen und kocht einige Minuten. Dabei fällt das Anhydrodimethylalloxansemicarbazid in feinen, farblosen, sechsseitigen Blättchen aus; dieselben wurden aus der 400-fachen Menge heissem Wasser umkrystallisirt und für die Analyse bei  $100^\circ$  getrocknet, wobei übrigens keine wesentliche Gewichtsabnahme stattfand.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9N_5O_4$ .

Procente: C 37.00, H 3.97, N 30.84.

Gef. » 36.89, » 4.15, » 30.70.

Auch diese Substanz hat keinen Schmelzpunkt; über  $190^\circ$  beginnt sie sich zu verändern und wird gegen  $240^\circ$  unter starker Gasentwicklung völlig zerstört. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat giebt sie auch noch die Murexidreaction, aber nicht besonders stark. Sie löst sich in Alkalien und reducirt die Fehling'sche Lösung in der Wärme recht stark. Aber auch von Alkali allein wird sie beim Erwärmen verändert und verwandelt sich dabei, wie schon erwähnt, theilweise in die Verbindung  $C_6H_{11}N_5O_4$ .

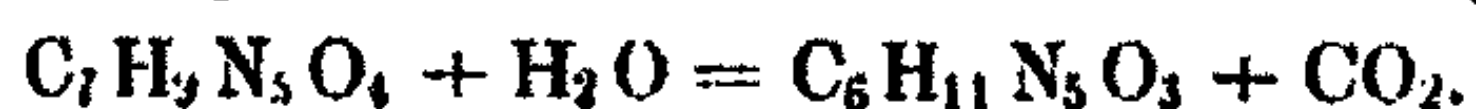
Um diese Reaction auszuführen, löst man 1 g Anhydrodimethylalloxansemicarbazid in 15 ccm Wasser und 1 ccm 33-procentiger Natronlauge durch kurzes Erwärmen auf  $60^\circ$ . Zuerst entsteht bei dieser Operation das krystallisirte Natriumsalz, welches dann mit rothgelber Farbe sich auflöst; schliesslich schlägt die Farbe in Hellgelb über, und es tritt ein schwacher Geruch nach Ammoniak auf. Wird jetzt die abgekühlte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, so fällt die neue Verbindung in feinen farblosen Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man lange feine Prismen, deren Menge aber nie mehr als 20 pCt. der angewandten Substanz betrug. Für die Analyse diente ein bei  $100^\circ$  getrocknetes Präparat.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{11}N_5O_4$ .

Procente: C 35.82, H 5.47, N 31.88.

Gef. » 35.93, » 5.64, » 31.21.

Die Verbindung entsteht mithin nach der Gleichung:



Im Capillarrohr rasch erhitzt zersetzt sie sich gegen  $270^\circ$  vollständig.



**22. S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch:  
Ueber chemische Synthesen mittels der dunklen elektrischen  
Entladung.**

[Auszug aus der Mittheilung der königl. serb. Akademie der Wissenschaften  
zu Belgrad.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Der elektrische Strom ist in chemischen Laboratorien entweder als constanter Strom zur Zersetzung chemischer Verbindungen (Elektrolyse) oder in Form eines Funkenstroms sowohl zur Zersetzung als auch zur Synthese von Verbindungen verwendet worden. In der Form dunkler Entladung endlich scheint er ausschliesslich chemische Synthesen zu bewirken, wie sowohl die von Berthelot aufgefundenen Thatsachen, als auch die hier mitzutheilenden Resultate ergeben. Interessant ist, dass die elektrische Energie der Wärme sehr oft entgegen wirkt, indem sie die durch Wärme zerlegbaren Verbindungen entstehen lässt.

Das von uns unternommene Studium von Erscheinungen, welche unter dem Einfluss dunkler elektrischer Entladungen sich abspielen, ist dem Zufall zu verdanken, dass der Eine von uns durch dunkle Entladung die Bildung von Wasser beobachtete, als er in den Ozonisorator, in welchem Wasserstoff vorhanden war, Sauerstoff einführte.

Um sofort zu erfahren, ob bei jedem einzelnen Versuch ein chemischer Process sich vollzieht oder nicht, und gleichzeitig, um über die Dauer der Reaction Aufschluss zu erhalten, bedienten wir uns eines mit dem Ozonisorator<sup>1)</sup> verbundenen Rohres, welches in Wasser oder Quecksilber eintauchte und als Manometer diente. Die in dem Ozonisorator stattfindende Reaction giebt sich durch das Aufsteigen des Wassers oder Quecksilbers in das Manometer kund. Für Vorlesungen kann man mittels dieses Manometers die Contraction des in Ozon übergehenden Sauerstoffs sehr schön demonstrieren.

An dieser Stelle möchten wir vorschlagen, den Namen Ozonisorator zweckmässiger durch den Namen Elektrisorator zu ersetzen, da der Ozonisorator eine weitere Anwendung, und nicht nur zur Ozon-  
Erzeugung, gefunden hat.

Bei diesen Versuchen bedienten wir uns einer Stromstärke von ungefähr 70 Volt und 3—5 Amp.; dieser Strom passirte einen grösseren Ruhmkorff'schen Apparat. Wir fanden, dass der Strom hohen Potentials bessere Wirkungen ausübe, und sind der Meinung, dass der stark wechselnde Strom hohen Potentials noch bessere Re-

<sup>1)</sup> Der Ozonisorator war der von Berthelot (*Mécanique chimique* I 222) beschriebene.

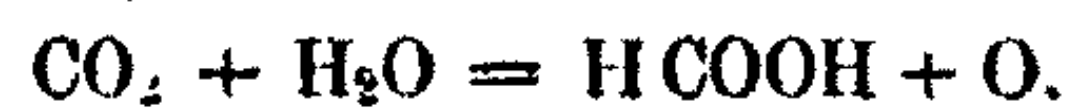
sulfate liefern werde. Diesen Strom gedenken wir in Bälde anwenden zu können.

Es sei uns gestattet, die erste Reihe unserer Versuche mitzutheilen, von welchen Einige hohe Bedeutung in verschiedener Hinsicht haben können.

I. Kohlenoxyd und Wasser. In den mit Wasser angefeuchteten Elektrisor leiteten wir Kohlenoxyd, bis alle Luft aus dem Apparat verdrängt war, und liessen darauf den elektrischen Strom einwirken. Das Manometer zeigte sofort Contraction und binnen zwei Stunden stieg das Wasser in demselben bis auf 400 mm. Im Elektrisor war die stark saure Flüssigkeit nur Ameisensäure, an ihrer Eigenschaft ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, erkannt. Um eine etwaige Reduction durch Kohlenoxyd zu beseitigen, kochten wir vorher die Flüssigkeit:



2. Kohlendioxyd und Wasser. Diese beiden Körper, dem elektrischen Strom ausgesetzt, verbinden sich zu Ameisensäure, indem Sauerstoff frei wird:



Der Sauerstoff oxydirt weiter das Wasser zu Wasserstoffsperoxyd. Die Ameisensäure wurde wie oben, das Superoxyd durch Zinkjodid-Stärkelösung nachgewiesen.

Bei diesem Versuch vergrösserte sich anfangs das Volumen infolge des während der Reaction frei werdenden Sauerstoffs, und nachher fand Contraction statt, jedoch langsamer als im ersten Falle. Erst nach 3 Stunden zeigte das Manometer 400 mm Wassersäule.

Diese und einige weitere Reactionen könnten vielleicht einige Wichtigkeit für die Aufklärung der Pflanzenernährung besitzen, bei welcher Kohlensäure und Wasser die Grundstoffe für den Aufbau der Pflanze abgeben. Die Entwicklung von Sauerstoff sei hier besonders hervorgehoben.

3. Kohlenoxyd und Wasserstoff. Gleich grosse Volumina dieser Gase, in den Elektrisor gebracht, vermindern ihr Volumen binnen drei Stunden bis zur Hälfte einer Atmosphäre. Das Gasvolumen wird dann noch weiter bis zum völligen Verschwinden contrahirt, indem Tröpfchen einer dicken Flüssigkeit entstehen. Es bildet sich zunächst Formaldehyd



welcher, nach den beim Acetaldehyd erhaltenen Resultaten zu schliessen, wahrscheinlich in den polymeren Glycolaldehyd übergeht.



Der Formaldehyd wurde durch seinen charakteristischen Geruch und seine die ammoniakalische Silberlösung in der Kälte stark reducirende Eigenschaft erkannt. Er verschwindet aber nach kurzer Zeit,

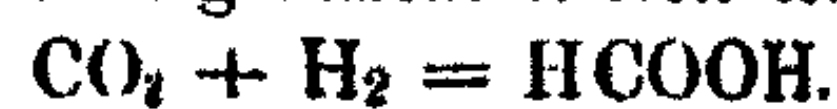


um den dicken Tröpfchen Platz zu machen, welche die Aldehydeigenschaft, ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, beibehalten haben.

Wenn man den zuerst gebildeten Formaldehyd durch die allmähliche Einführung neuer Mengen dieser Gase in den Elektrisator aus der Reaction entfernt, so kann man eine wässrige Lösung desselben erhalten.

Hier soll erwähnt werden, dass Brodie<sup>1)</sup> bei der Einwirkung der elektrischen Funken auf eine Mischung von einem Volumen Kohlenoxyd und drei Volumen Wasserstoff das Methan erhalten hat, welches wir in unserem Elektrisator mittels der dunklen elektrischen Entladung nicht nachweisen konnten. Sollte es irgendwie dabei entstehen, so würde es sich sofort mit überschüssigem Kohlenoxyd vereinigen müssen, wie wir es gleich sehen werden.

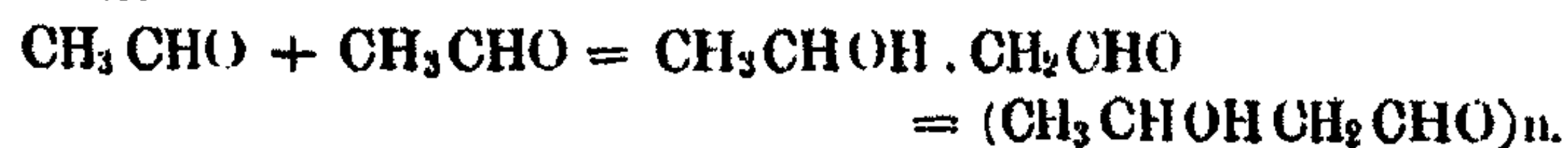
4. Kohlendioxyd und Wasserstoff. Diese beiden Gase zu gleichen Volumen gemischt liefern Ameisensäure:



5. Kohlenoxyd und Methan. Gleich grosse Volumina dieser Gase vermindern ihr Volumen ziemlich schnell, so dass sie nach 5—6 Stunden vollkommen verschwinden, indem eine dicke ölartige Flüssigkeit von angenehmem Geruch gebildet wird. Zunächst entsteht Acetaldehyd:



welcher durch seinen Geruch und seine reducirende Eigenschaft erkannt wurde; nachher aber verschwindet der Aldehyd, indem er sich zu Aldol condensirt, welches wieder seinerseits eine Polymerisation erleidet:



Dies bestätigten wir durch einen mit reinem, aus Aldehydammoniak präparirtem Aldehyd angestellten Versuch. Es entstand dieselbe ölartige, angenehm riechende, ammoniakalische Silberlösung reducirende, dicke Flüssigkeit.

Man findet somit in dieser Methode ein allgemeines Verfahren zur Darstellung von Aldehyden. Kohlenoxyd und Wasserstoff geben Formaldehyd, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe verbinden sich zu höheren Aldehyden. Ebenso gewinnt man auf diese Weise ihre Condensationsproducte und ihre Polymeren.

6. Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff. Gleiche Volumina dieser Gase vermindern ihre Volumen sehr schnell, indem an den Apparätwänden ein gelblicher Körper ausgeschieden wird, der nichts anderes als Schwefel ist. Das zum Ausspülen des Apparate

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 169, 270.

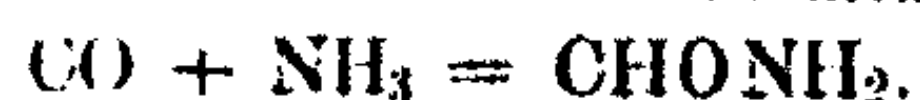


gebrauchte Wasser reducirte ammoniakalische Silberlösung und roch unangenehm stechend. Die Reaction verläuft wahrscheinlich so, dass zuerst Formaldehyd und nachher Thioformaldehyd gebildet wird:



7. Kohlenoxyd und Salzsäure zu gleichen Volumen vermischt zeigen eine Contraction von 40 mm Quecksilbersäule. Wahrscheinlich entsteht das Formylchlorid. Es wurde nicht näher untersucht.

8. Kohlenoxyd und Ammoniak zu gleichen Volumen vermischt verbinden sich rasch unter Formamid-Bildung:



Es wurde durch seinen Geruch erkannt und daran, dass es beim gelinden Erwärmen mit Alkalien Ammoniak-Geruch entwickelt. Ein Theil desselben ist anhydrisirt worden, wobei Cyanwasserstoff wahrzunehmen war.

9. Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff. In dem mit einer kleinen Menge von Schwefelkohlenstoff und mit Wasserstoff gefüllten Elektrisator war nach kurzer Zeit eine reichliche Menge eines dunkelgelb gefärbten festen Körpers entstanden. Nach dem Oeffnen des Apparats wurde der Schwefelwasserstoff-Geruch deutlich wahrgenommen. Der feste Körper stellt das Monosulfid des Kohlenstoffs dar:



10. Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd eingeführt in den Elektrisator verbinden sich so schnell ohne Volum-Veränderung, dass die Reaction binnen einiger Minuten sich vollzieht. Das Innere des Elektrisators bekleidet sich mit dem Monosulfid des Kohlenstoffs, und das in ihm enthaltende Gas riecht nach Kohlenoxysulfid:



11. Stickstoff und Wasser. Berthelot fand, dass bei der Einwirkung der elektrischen dunklen Entladung auf Stickstoff und Wasser in seinem Ozonisator das Ammoniumnitrit entstand:



Wir kommen zu dem gleichen, von diesem Forscher im Jahre 1878<sup>1)</sup> beobachteten Resultat, welches von physiologischer Bedeutung für die Erklärung der Pflanzenernährung ist.

12. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Diese Körper polymerisiren sich sehr leicht, wenn man sie der Wirkung der elektrischen dunklen Entladung aussetzt. So z. B. verwandelt sich Aethylen in eine gelbe schwer bewegliche Flüssigkeit von äusserst starkem, ziemlich angenehmem Geruch, die über 200° siedet. Etwa 2 Liter Aethylen durch den Elektrisator hindurchgegangen, setzten sich in jene Flüssigkeit um. Es entstand  $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ . Der Benzoldampf verwandelt sich

<sup>1)</sup> Bulletin de la soc. chimique de Paris 27. 338.

ebenso in eine dicke, klebrige, äusserst stark riechende Masse, die wahrscheinlich sein Polymeres darstellt. Vorläufig begnügten wir uns damit, das Verhalten dieser ungesättigten Verbindungen dem elektrischen Strom gegenüber zu constatiren. Wir sind eben dabei, das Studium dieser Polymeren fortzusetzen.

Die Anwendung dieser, ausschliesslich Synthesen hervorrufenden, wichtigen Methode wird wahrscheinlich ein neues und sehr interessantes Arbeitsgebiet eröffnen. Es kann lehrreich für die Synthesen der organischen Welt werden, besonders deshalb, weil man mittels dieser Methode aus einfachen Grundstoffen diejenigen Substanzen erhalten kann, die eine wichtige Rolle bei dem Aufbau der Pflanzen spielen. Die sehr leichte Entstehung von Aldehyden, ihren Condensationsproducten und ihren Polymeren, wie auch die Entstehung von polymeren Kohlenwasserstoffen unter der Wirkung der elektrischen dunklen Entladung wird vielleicht zur Aufklärung der auf den ersten Blick anscheinend so complicirten Synthese der organischen Welt beitragen.

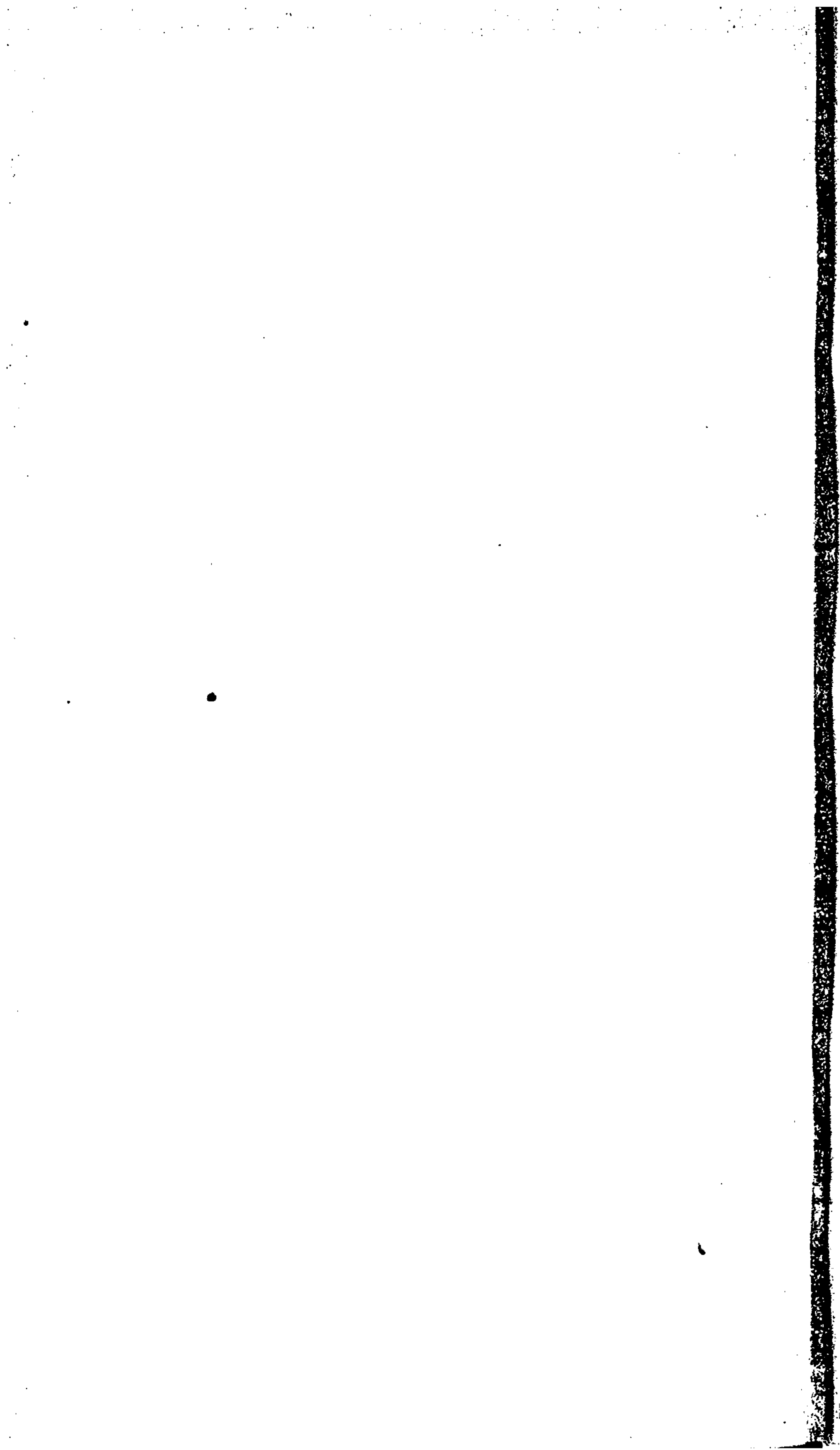
Chemisches Laboratorium der Königl. Hochschule zu Belgrad.

#### Berichtigungen.

Jahrgang 29, Heft 17, Ref. S. 976, Z. 9 v. u. lies: »Johann Walter« statt »S. Walter«.

Jahrgang 29, Heft 18, S. 3044, lies statt der in der letzten Columnne für 1896 angegebenen Referatenzahlen:

719		747
651	die folgenden Zahlen:	719
121		124
181		230
1672		1820





## Sitzung vom 25. Januar 1897.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Bakhuis-Roozeboom, Prof. H., Amsterdam;  
Stoklasa, Dr. J., Prag;  
Johnson, Prof. Dr. S. W., New Haven;  
van der Meulen, Dr. P. H.,  
Eykman jun., Fl. H., } Delft;  
Heldring, A.,  
Kačar, K., Genf;  
Kjellin, Dr. C., Mölnlycke;  
Fischer, A.,  
Feith, H., } Heidelberg;  
Merz, A.,  
Micko, Dr. K., Wien;  
Harz, Dr. K., Kulmbach;  
Kölle, M., } Tübingen;  
Völter, P., }  
Hefelmann, Dr. R., Dresden;  
Schimmel, H., Charlottenburg;  
Davis, W. A., London;  
Findlay, A., Aberdeen;  
Mayer, F., Mainz;  
v. Bittó, Budapest.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Hoyer, Emil, Schillerstr. 118, IV, Charlottenburg (durch  
C. Liebermann und H. Finkenbeiner);

- Tepelmann, Bernh., i. Fa.: Friedr. Vieweg & Sohn,  
Braunschweig (durch H. Landolt und K. v. Buchka);  
Holtmann, Dr. A., Günthersthalstr. 16, Freiburg i. Br.  
(durch C. Willgerodt und A. Edinger);  
Conrad, Erich, Plattenstr. 19, Zürich V (durch A. Werner  
und C. Schall);  
Kippenberger, Prof. Dr. C., Kairo (durch L. Knorr und  
L. Wolff);  
Fritz, Dr. Sigmund, Akademiestr. 1, Heidelberg (durch  
V. Meyer und L. Gattermann);  
Bruck, Dr. Carl, Magister der Pharmacie, Liechtenstein-  
strasse 32/34, Wien IX (durch E. Lippmann und  
P. Cohn);  
Wright, A. C., 44 Margaretstr., Hull (durch A. Smithells  
und B. Cohen);  
Meiser, W., Liebigstr. 18, Leipzig (durch B. Rasseow und  
P. F. Schmidt);  
Klages, Ludwig, Augustenstr. 30 III, München (durch  
A. Einhorn und W. Königs);  
Harris, C. B., 4804 St. Lawrence Avenue, Chicago (durch  
A. Noyes und H. Ballard);  
Schwerin, Graf von, Schiffbauerdamm 35, Berlin, (durch  
O. Piloty  
und  
O. Ruff);  
Stock, Alfred, Artilleriestr. 29,  
Hoffa, E., Pestalozzistr. 5, Charlottenburg,  
Froebe, Dr. Wilhelm, Wasagasse 20, Wien IX (durch  
A. Lieben und R. Wegscheider);  
Mitscherlich, Sigurd, Chem. Institut, Rostock (durch  
A. Mitscherlich und E. Fritzweiler);  
Grübler, Dr. Georg, Bayerschestr. 63, Leipzig (durch  
M. Siegfried und P. Balke);  
Kramer, G., Hôtel Terminus, Freiburg (Schweiz) (durch  
A. Bistrzycki und H. Finkeubainer);  
Borsche, Walter, Walkmühlenweg 9, Göttingen (durch  
O. Wallach und W. Kerp);  
Nass, Dr. G., Göthestr. 71 I, Charlottenburg (durch A. Sta-  
venhagen und O. Kühling);  
Goppelt, Ludwig, Louisenstr. 10,  
Prall, Friedrich, Strandstr. 98,  
Freundlich, Sally, Neue Werderstr. 4a I,  
Stoppelhaar, G., Friedhofsweg,  
Ortmeyer, Paul, Neue Werderstr. 39,  
Nahter, Alexander, Wismarschestr. 30 II, Rostock (durch  
A. Michaelis  
und  
R. Stoërmer);

v. Rauner, Dr. Eduard, Schloss-	} Erlangen (durch
graben 1,	
Späth, Dr. Eduard, Oestl. Stadt-	} E. Beckmann und
mauerstr. 20,	
Ragland, C. D.,	} Johns Hopkins University, Baltimore,
Chamberlain, J. S.,	
Magruder, E. W.,	
Waters, C. E.,	
	Md. (durch Ira Remsen und Edw. Renouf);

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 19. Januar 1897.

Der Bibliothekar theilt mit, dass das neue Lesezimmer der Bibliothek (vgl. diese Berichte 29, 2859) am Montag, den 1. Februar d. J. der Benutzung übergeben werden wird.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

796. Cohn, Georg. Tabellarische Uebersicht der Pyrazolderivate. Braunschweig 1897.
797. Cannizzaro, S. Scritti intorno alla teoria molecolare ed atomica ed alla notazione chimica. Palermo 1896.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

Auszug aus dem  
Protocoll der Vorstands-Sitzung  
vom 19. Januar 1897.

Anwesend die Herren Vorstandsmitglieder: E. Fischer, S. Gabriel, J. H. van't Hoff, J. F. Holtz, E. Jacobsen, G. Kraemer, B. Lepsius, C. Liebermann, A. Pinner, C. Schotten, H. Thierfelder, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will, sowie der Generalsecretär Hr. P. Jacobson.

4. Zu Mitgliedern der Publications-Commission werden die Herren H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner, F. Tiemann und H. Wichelhaus wiedergewählt.

5. Zum Redacteur wird Herr F. Tiemann wiedergewählt.



6. Pro 1897 werden:

für den Gehülfen der Redaction: 1900 *M*  
 » » » des Schatzmeisters: 1500 »  
 » » » » Secretariats: 1200 »

bewilligt. Die Remunerationen sind vierteljährlich pränumerando zu zahlen.

Auszug aus No. 7: Zur Herstellung des Registers der »Berichte« pro 1896 werden dieselben Honorarsätze wie im Vorjahre bewilligt.

8. Zur Ergänzung von Lücken in der Bibliothek der Gesellschaft werden dem Bibliothekar pro 1897 wiederum 300 *M* zur Verfügung gestellt.

Auszug aus No. 9: Der Vorstand fasst Beschlüsse über das dritte General-Register der »Berichte«, das die Bände 21 bis 29 umfassen und von den Herren F. v. Dechend und A. Reissert aus den Jahresregistern der einzelnen Bände unter möglichster Ausmerzung der Fehler und unter Einführung von Kürzungen und Aenderungen, welche die Publications-Commission als zweckdienlich erkannt hat, zusammengestellt werden soll.

Auszug aus No. 11: Der Vorstand beschliesst, dass die Bücherbesprechungen, welche bisher im »Chemischen Centralblatt« üblich waren, in Zukunft fortfallen sollen.

12. Der Vorstand setzt den Abonnementspreis, zu welchem die »Berichte« den chemischen Instituten auf deutschen Universitäten und technischen Hochschulen unter den in dem Protocoll der Vorstandssitzung vom 24. Juni 1883 sub No. 2 näher präcisirten Bedingungen zu liefern sind, von 30 *M* (vergl. Protocoll der Vorstandssitzung vom 16. Januar 1887 No. 8) auf 25 *M* herab. Er beschliesst gleichzeitig, dass denjenigen Instituten, welchen der Bezug der »Berichte« zu ermässigten Preise bewilligt ist, auch der Bezug des Chemischen Centralblatts zu dem ermässigten Preise von 30 *M* freistehen soll, ohne dass es hierzu in jedem einzelnen Falle einer besonderen Genehmigung des Vorstandes bedarf.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
F. Tiemann.

## Mittheilungen.

### 28. F. Haber und A. Weber: Ueber die Verbrennung des Leuchtgases in Gasmotoren.

(IV. Mittheilung über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.)  
(Eingegangen am 29. December.)

Ueber die Frage, ob Leuchtgas im Gasmotor vollständig verbrennt oder nicht, besitzen wir einige Angaben Slaby's<sup>1)</sup>, welcher Analysen v. Orth's mittheilt. Die Zahlen v. Orth's beziehen sich sämmtlich auf Abgase bei gasreichen Füllungen und führen zu dem Schlusse, dass variable, nach ihrem Heizwerth oft recht beachtenswerthe Mengen von Methan und Wasserstoff unverbrannt bleiben. Slaby hat diesen Schluss nicht gezogen, sondern die unverbrannten Antheile in seinen schönen Untersuchungen über den Kreisprocess der Gaskraftmaschine (l. c.) vernachlässigt. Diese Anschauung Slaby's ist, wie wir im Folgenden darthun, correct, und die widersprechenden Angaben v. Orth's sind unrichtig. Bei gasreichen Füllungen hat in Motoren, wie sie Slaby und wir studirten, so gut wie vollständige Leuchtgasverbrennung statt. Andererseits finden sich bei gasarmen Füllungen nicht unerhebliche Beträge an brennbaren Bestandtheilen im Auspuffgase.

Wir bedienten uns zur Untersuchung der Abgase im Wesentlichen derselben Versuchsanordnung, welche in unserer früheren Mittheilung<sup>2)</sup> beschrieben ist und für das Studium der Verbrennung von Leuchtgas an gekühlten Flächen gedient hatte. Ein besonderer Nachdruck wurde auf die fractionirte Verbrennung der brennbaren Rauchgasbestandtheile gelegt, nachdem qualitativ ermittelt war, dass Methan, Wasserstoff und Kohlenoxyd neben einander im Motorenabgas vorkamen. Die fractionirte Verbrennung solcher Gemische stösst auf Schwierigkeiten. Wasserstoff und Methan sind sehr leicht durch fractionirte Verbrennung über Platin oder Palladium zu scheiden; Kohlenoxyd aber bedingt eine wesentliche Complication, da es die Oxydation des Wasserstoffs hemmt. In wasserstoffreichen Gasgemischen genügt ein Verhältniss  $\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Kohlenoxyd}} = 40$ , um die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs über Platin wesentlich hinaufzusetzen. In wasserstoffarmen Gemengen muss das Verhältniss kleiner sein; indessen reichen 0.03 pCt. Kohlenoxyd aus, um die Verbrennungs-

<sup>1)</sup> Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbelles in Preussen 1890, S. 91.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 3000.



temperatur von 0.1 proc. Wasserstoff merklich zu steigern<sup>1)</sup>. Je grösser der Kohlenoxydgehalt gegenüber dem Wasserstoffgehalt des Gases ist, um so höher liegt die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs. Ein Auseinanderfractioniren beider Gase — auch nur insofern, dass Wasserstoff mit einem Teil des Kohlenoxydes herausgebrannt wird, und der Rest des Kohlenoxydes wasserstofffrei im Gasstrom verbleibt —, ist undurchführbar. Man muss sich begnügen, Kohlenoxyd und Wasserstoff zusammen über Platin oder Palladium vom Methan zu scheiden. Auch das ist nicht bequem möglich, da die Gegenwart von Kohlenoxyd nöthigt, bei der Fractionirung eine ziemlich hohe Temperatur zu wählen. Eine weitere Temperatursteigerung der Contactsubstanz durch die an ihr vor sich gehende Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Verbrennung kann sie dann leicht so hoch erhitzen, dass auch Methan an ihr mitzuverbrennen beginnt. Diese localen Temperatursteigerungen der Contactsubstanz sind zu vermeiden, wenn statt Platin-asbest Platin- bzw. Palladium-Draht verwendet wird, bei welchem der metallische Zusammenhang der Theilchen eine gleichmässige Wärmevertheilung bedingt. Aus diesem Grunde griffen wir zu gläsernen Schlangen, welche mit Palladiumdrähten durchzogen waren. Das Drahtbündel (18 cm lang) wurde in ein enges Glasrohr, welches dadurch ausgefüllt wurde, vor dem Biegen zur Schlange eingezogen. Es fand sich dann, dass mit Luft stark verdünnte Mischungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff mit einem Mischungsverhältniss  $\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Kohlenoxyd}} = \frac{1}{2}$  oder 1 in dieser Schlange bis auf verschwindende Spuren verbrannten, wenn dieselbe in dem Dampf siedenden Schwefels hing, während Methan unter gleichen Verhältnissen keine Spur Kohlensäure lieferte. Damit war die gesuchte Möglichkeit, die Gasmotorenabgase auseinander zu fractioniren, gegeben.

Wir studirten die Rauchgase zweier Deutzer Motoren; der eine (A) war eine ältere Maschine, vierpferdig mit Flammzündung und Schiebersteuerung, der andere (B) ein neues Fabrikat (Type EV), zweipferdig, mit Glührohrzündung und Ventilsteuerung. Motor A besass einen geraden Füllnocken, so dass das Gaseinlassventil entweder voll oder gar nicht geöffnet wurde. Motor B steuerte mittels eines geneigten Nockens, regulirte also für mässige Schwankungen der Belastung nicht durch Aussetzen, sondern durch Aenderung des Füllungsverhältnisses. Die Abgase wurden aus der Auspuffleitung entnommen, in einem Sammelballon aufgespeichert und aus diesem

<sup>1)</sup> Nach alten Angaben (Henry in Berzelius' Jahresbericht 6, Bd. 1827, S. 147 ff.) wird diese Wirkung vom Aethylen getheilt. Das ist bei diesen sehr verdünnten Gasen jedenfalls nicht richtig. 0.2 pCt. Aethylen verzögern die Verbrennung von 0.1 pCt. Wasserstoff über Palladium nicht in erkennbarem Masse.



durch die Absorptions- und Verbrennungs-Apparate gedrückt. Um gewiss zu sein, dass jede Füllung des Motors auch von einer Zündung gefolgt sei, und nicht etwa gelegentlich das eingesogene Leuchtgas unverändert und unentzündet in die Auspuffleitung und somit in den Sammelballon gerieth und dort eine unvollständige Verbrennung vortäuschte, wurden die Füllungen und Zündungen continuirlich elektrisch registrirt. Dazu diente ein Morseapparat mit zwei Contacten, von denen der Füllnocken den einen, die Feder eines Indicators bei der Hebung den andern schloss.

Bei Vollbelastung — also gasreicher Füllung — fand sich bei beiden Motoren keine nennenswerthe Menge brennbarer Abgasbestandtheile:

I Motor	II Kohlensäure im Abgas in Grammen	III durch Verbrennung der brennbaren Rauchgasbestandtheile entstanden neu in Grammen CO <sub>2</sub>	IV H <sub>2</sub> O	V Unvollständigkeits- grad = $\frac{100 \cdot III}{II + III}$
A	2.1826	0.0046	0.0089	0.22
A	1.4079	0.0048	0.0066	0.34
B	2.9585	0.0124	0.0106	0.42
B	2.3226	0.0129	0.0152	0.55

Bei halber Belastung fanden sich hingegen erhebliche Mengen brennbarer Bestandtheile im Rauchgase und zwar sowohl bei Motor A, bei welchem Halbbelastung einen Wechsel von Füllungen und Leergängen nach folgendem Schema hervorrief (1 = Füllung, 0 = Leergang) 11 00 11 00 11 00 als beim Motor B, bei dem durch Drosselung des Gaseinlasshahnes bewirkt wurde, dass keine Leergänge, sondern regelmässige Füllung mit gasarmen Gemischen stattfand.

Die Rauchgase dieses Motors wurden auch qualitativ geprüft. Kohlenoxyd liess sich in ihnen dadurch mit aller Schärfe nachweisen, dass die Auspuffgase durch Natronkalk von Kohlensäure befreit und dann durch eine Flasche geführt wurden, in welche eine Maus eingebracht war. Bei wiederholten Versuchen gab das Blut dieser Tiere stets sehr scharf die charakteristischen Spektralerscheinungen, welche Kohlenoxyd veranlasst. Wasserstoff liess sich nach Phillips<sup>1)</sup> Methode sehr leicht erkennen.

Auf Methan wurde nicht qualitativ geprüft; es ist durch die Zahlen der Columne X in obiger Tabelle ausser Zweifel gesetzt. Nach Acetylen wurde mit ammoniakalischer Silberlösung gesucht. Es ergab sich, dass nur Spuren (0.0003 pCt.) in dem Gasstrom der Auspuffleitung vorhanden waren. Sonstige brennbare Gase konnten nicht aufgefunden werden.

<sup>1)</sup> Researches upon the Phenomena of Oxydation and Chemical Properties of Gases, Dissertation. Transactions of the American Philosophical Society Vol. 18. 26. Mai 1893.

Versuche mit Motor B bei Halbbelastung.

CO <sub>2</sub> vor dem Apparat I in g	hinter dem ersten Verbrennungs- apparat		hinter dem zweiten Verbrennungs- apparat		Unvollständig- keitsgrad	CO <sub>2</sub> Summe von II und IV		H <sub>2</sub> O Summe von III und V		Atomverhältnis VII : VIII	Atomverhältnis IV : V	Reducirtes Vo- lumen des End- gases in I	Kohlensäure aus XI u. I berech- net in Volum- procenten	Kohlensäure im Anfangsgas mit der Brette	Aus II, III, IV, V und XI berechnen sich im Ausgangsgas:			
	CO <sub>2</sub> in g	H <sub>2</sub> O in g	CO <sub>2</sub> in g	H <sub>2</sub> O in g		VI	VII	VIII	IX						X	XI	XII	XIII
1.8245	0.0659	0.0217	0.0536	0.0447	6.148	0.1195	0.0664	1:2.6	1:4.05	25.016	3.71	4.75	0.105	0.128	0.104			
1.8799	0.0868	0.0307	0.0852	0.0668	8.38	0.1720	0.0973	1:2.6	1:3.83	26.407	3.62	4.25	0.155	0.161	0.139			

Versuche mit Motor A bei Halbbelastung unter fractionirter Verbrennung der Gasbestandtheile ergeben:

Kohlensäure vor der Palladium- schlange	hinter der Palladium- schlange		Temperatur der Palladium- schlange	hinter dem Platin- asbestrohr		das Unver- brannte lieferte insgesamt	Atomverhältnis		Unvoll- ständig- keits- grad	Reduc. Volum d. desdureh. I und XIII	CO <sub>2</sub> aus I und XIII
	CO <sub>2</sub> in g	H <sub>2</sub> O in g		IV	V		VI	VII			
2.2377	0.0075	0.0061	177-178	0.0533	0.0308	0.0608	1:3.45	1:7.56	2.64	25.960	4.38
2.0567	0.0128	0.0198	228-230	0.0487	0.0274	0.0565	1:4.09	1:4.23	2.67	24.315	4.30
1.5927	0.0261	0.0238	448	0.0356	0.0309	0.0617	1:4.29	1:4.23	3.73	21.980	3.69

Bei Motor A wurden die Erscheinungen der fractionirten Verbrennung bei verschiedenen Temperaturen zum qualitativen Nachweis der einzelnen Gasbestandtheile benutzt. Methan wird durch die Zahl der Columne XI, freier Wasserstoff durch die der Columne X sicher gestellt. Kohlenoxyd schliesslich muss aus dem Umstand gefolgert werden, dass bei dem ersten der drei Versuche bei einer Temperatur der Palladiumdrahtschlange von  $177-178^{\circ}$  nur ganz geringe Mengen Wasserstoff in ihr verbrannten, während in derselben Schlange unter völlig gleichen Bedingungen kohlenoxydfreie Wasserstoffluftmischung (0.1 pCt. Wasserstoff) ihren gesammten Wasserstoff in Wasser übergehen liess. Aus dem dritten Versuch mit Motor A berechnet sich

pCt. CH <sub>4</sub>	pCt. H	pCt. CO
0.092	0.085	0.058.

Berechnet man den Heizwerthverlust, welchen das Entweichen dieser brennbaren Bestandtheile zur Folge hat, so findet man bei beiden Motoren 5–6 pCt. vom Heizwerth des Leuchtgases. Betrachtungen und Beobachtungen, deren Wiedergabe hier zu weit führen würde, zeigen, dass weder das Schmieröl noch die Temperatur des Kühlwassers auf Qualität und Menge der brennbaren Rauchgasbestandtheile merklich einwirken. Die Ursache des Auftretens dieser Bestandtheile ist vielmehr dieselbe, welche Bunsen in seinen gasometrischen Methoden als Fehlerquelle bei gasanalytischen Explosionen nennt: langsamer Explosionsverlauf in Folge schwacher Explosibilität des Gemenges.

Wäre das Gemisch im Gasmotor ein gleichmässiges, so könnte Unvollständigkeit der Verbrennung aus dieser Ursache nicht entstehen; denn eine solche Verbrennung schreitet zu langsam vor, als dass sie den Compressionsraum und Kolbenwegraum während eines Hubes durchlaufen könnte. Der Motor würde mit solchen Füllungen nicht arbeiten können. Die wirklich statthabende Explosion verläuft auch thatsächlich anders, nämlich kurz und präcis, wie der peitschenähnliche Knall verräth, den man hört, wenn der Dreiweghahn des Indicators mit der Atmosphäre verbunden wird, und wie aus dem Diagramm deutlich hervorgeht. Staby hat diese Thatsache in seinen erwähnten Untersuchungen auf das Eingehendste sichergestellt.

Das Gemisch im Gasmotor ist aber kein gleichmässiges, sondern enthält neben stark explosiblen Antheilen auch schwach explosible und nicht explosible, und zwar von den letzteren beiden um so mehr, je gasärmer die Füllung ist. Diese Parthien sind es, in denen die Explosion nicht kräftig, sondern langsam verläuft oder ganz aufhört, und diese liefern unverbrannte Bestandtheile im Rauchgase.

Es kann kaum zweifelhaft sein, dass diese schwach und gar nicht explosiblen Antheile an der Kolbenfläche zu suchen sind. Das



Auftreten brennbarer Bestandtheile im Auspuffgase erklärt sich sonach etwa wie folgt:

Der Ansaughub setzt ein, wenn der Compressionsraum mit Auspuffrückstand gefüllt ist; dieser Auspuffrückstand weicht mit beginnendem Ansaughub in den Kolbenwegraum zurück, während zuerst Luft und einen Augenblick später, nachdem das Gaseinlassventil sich geöffnet hat, Gasluftmischung sich dahinter schiebt. Diese Schichtung in drei Zonen — Auspuffrückstand, Luft, Explosionsgemisch — verwischt sich beim Compressionshub zum grossen Theil, aber doch nicht so vollständig, dass nicht im Augenblick der Zündung eine durch starke Explosibilität ausgezeichnete Mischung in der Nähe des Zündkanals eine schwach explosible an der Kolbenfläche findet. Je ungünstiger das Füllungsverhältniss, um so entfernter von der Kolbenfläche liegt jene Grenze, bis zu welcher eine präzise und scharfe Explosion statthat, um so dicker die hinter dem Kolben liegende Schicht, welche schwach oder gar nicht explosibel ist. Es ist nicht unmöglich, dass diejenigen Leuchtgasbestandtheile, welche von den anderen durch Partialdruck und Diffusionsgeschwindigkeit begünstigt sind, vornehmlich in diese Schicht eindringen und dadurch der Verbrennung entgehen. So würde das Auftreten von Wasserstoff und Methan im Abgase sich erklären. Doch zeigt die Anwesenheit von Kohlenoxyd, dass die Verhältnisse complicirter liegen und noch weiterer Studien bedürfen.

Immerhin sind im Wesentlichen die Ursachen der Bildung brennbarer Rauchgasbestandtheile, wie aus dem Gesagten hervorgeht, beim Ventilmotor aus der kleineren Füllung einzusehen.

Beim Schiebermotor hingegen erscheint es zunächst nicht leicht verständlich, welche Verhältnisse die Unvollständigkeit der Explosion veranlassen.

Von vorn herein ist klar, dass hier nur die Explosionen, welche unmittelbar auf Leergänge folgen, unter unvollständiger Verbrennung verlaufen können, denn diejenigen, welchen eine andere Explosion vorangeht, unterscheiden sich in nichts von den Explosionen, wie sie beim vollbelasteten Motor statthaben. Der vollbelastete Motor aber liefert keine brennbaren Auspuffgase. In der That ist die Explosion eine verschiedene, je nachdem sie einem Leergange folgt oder nicht. Diese Verschiedenheit ist mit dem Ohr direct wahrnehmbar, wenn der Dreiweghahn des Indicators so gestellt wird, dass der Cylinderinhalt mit der Aussenluft communicirt. Der Knall jeder ersten Explosion ist deutlich matter. Führt man die Trommel des Indicators mit der Hand und lässt den Stift eine Reihe von Explosionen neben einander schreiben, so zeigt sich, dass die Höhe jeder ersten Explosion bedeutend kleiner, als die jeder zweiten ist (siehe Fig 1). Nimmt man schliesslich ein Diagramm auf, so zeigt dieses (Fig. 2) für jede

erste Explosion nach zwei Leergängen die langsam ansteigende Explosionslinie eines ungünstigen Füllungsverhältnisses, für jede zweite die rasch ansteigende des stark explosiblen Gemenges, die mit der Explosionslinie im Diagramm des vollbelastet ohne Aussetzen arbeitenden Motors zusammenfällt.

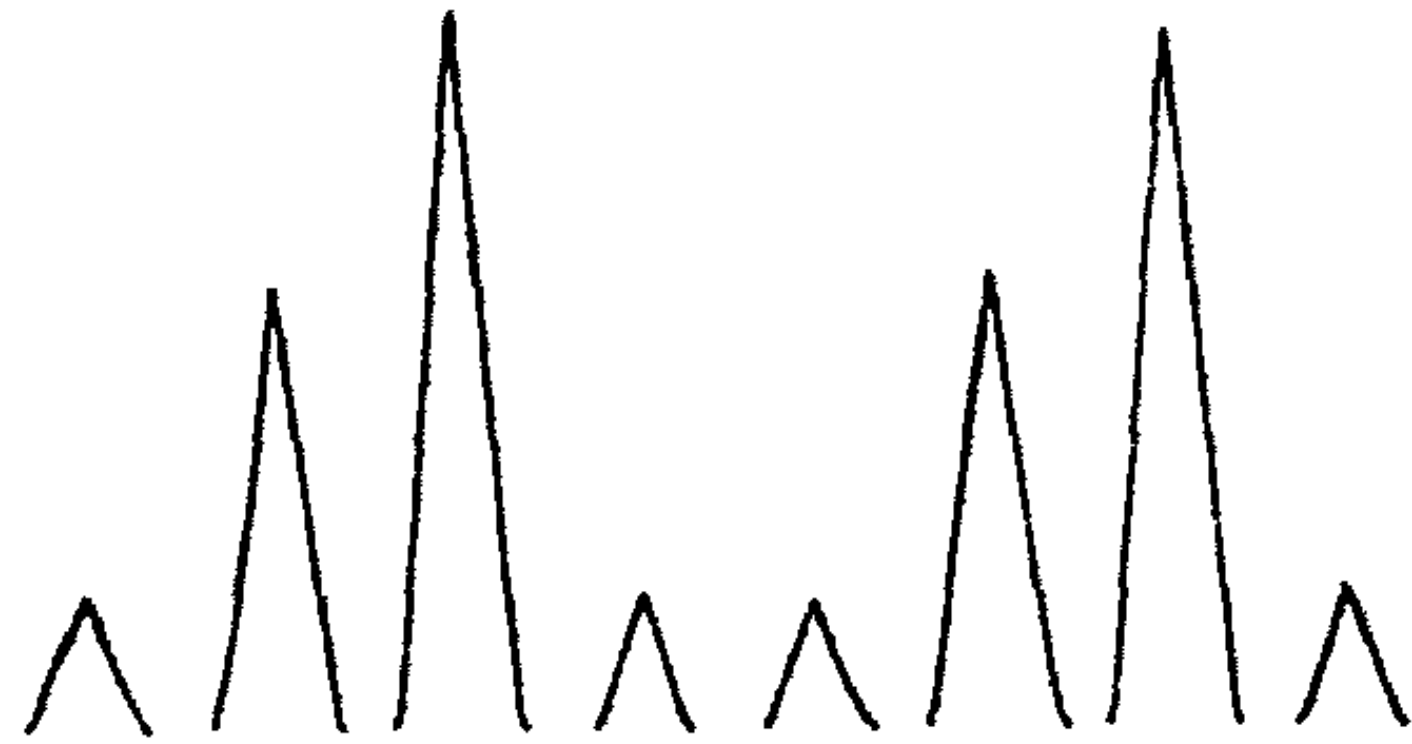


Fig. 1.

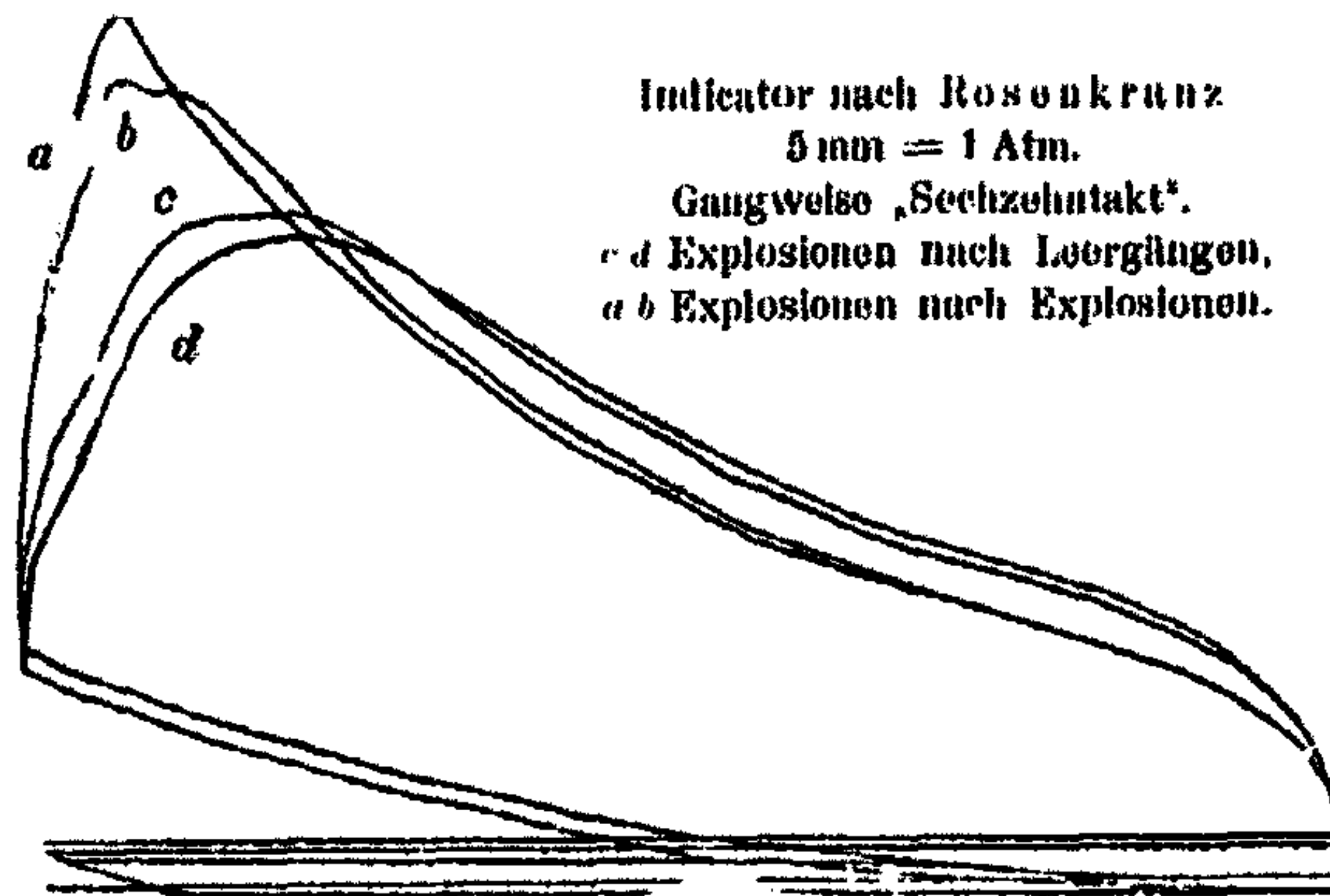


Fig. 2.

Beide Motoren gaben also brennbare Rauchgase, wenn die Explosion mit verminderter Intensität statthatte, was bei dem einen in Folge der absichtlich verkleinerten Gasfüllung, bei dem anderen trotz constanter Oeffnungsweite des Gaseinlasshahnes jeweils nach 2 Leergängen statthatte. Das Entweichen brennbarer Antheile mit dem Rauchgase ist also eine Erscheinung, welche schwache Explosionen begleitet.

Karlsruhe. Chemisch-Technisches Laboratorium der Hochschule.

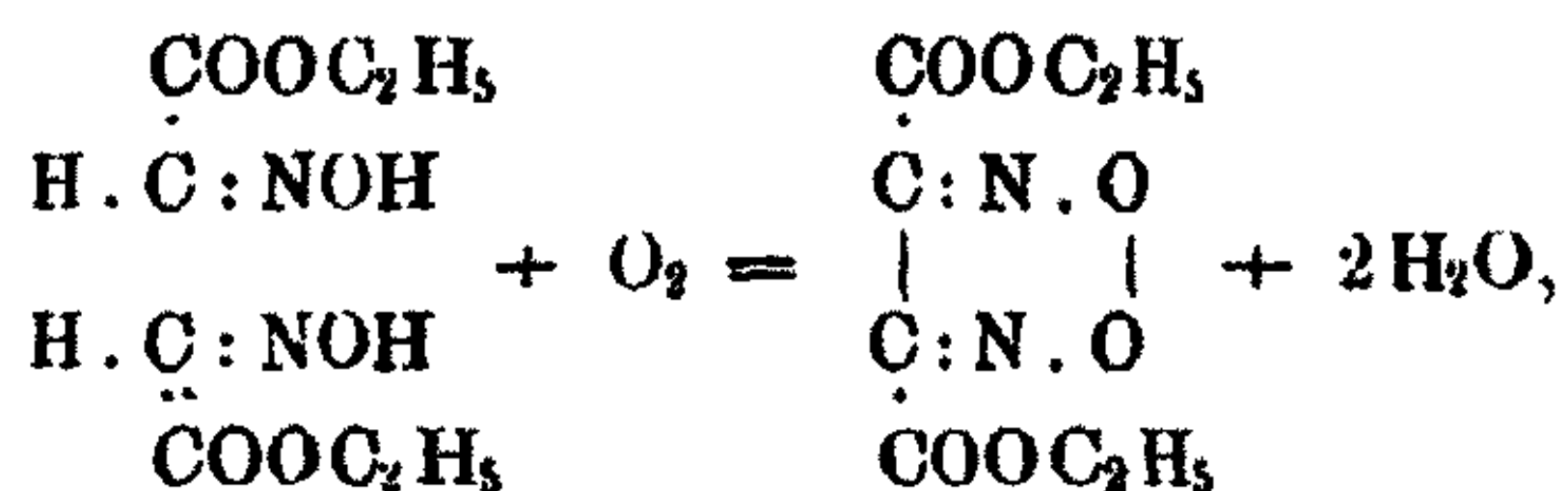
24. Walter Beckh: Zur Constitution des Einwirkungsproductes von rauchender Salpetersäure auf Acetessigäther.

[Aus dem chem. Laborat. der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 7. Januar.)

Die ersten Versuche über die Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Acetessigäther wurden von Pröpper<sup>1)</sup> ausgeführt, welcher auf Grund seiner Analysenzahlen dem hierbei entstehenden öligen Reactionsproducte die empirische Zusammensetzung  $C_4H_7NO_3$  zuertheilte und dasselbe als Oximidoessigäther charakterisirte. Die eigenthümlichen Eigenschaften dieses Körpers, welche sich nicht gut mit einer derartigen Constitutionsauffassung vereinbaren liessen, waren allerdings auch Pröpper aufgefallen, so z. B. die Unmöglichkeit, die Verbindung durch nascirenden Wasserstoff zu Amidoessigäther zu reduciren, sowie die Erfolglosigkeit aller Bemühungen, durch verseifende Mittel die damals noch unbekannte Oximidoessigsäure zu erhalten. Diese Versuche waren gegen Erwarten stets von einer vollständigen Sprengung des Moleküls begleitet; aber dennoch blieb Pröpper's Formel längere Zeit unbeanstandet.

Erst Cramer<sup>2)</sup> zeigte durch seine Synthese der Oximidoessigsäure aus Glyoxylsäure und Hydroxylamin und Ueberführung derselben in den Aethyläther durch Einwirkung von Jodäthyl auf deren Silbersalz, dass der hierbei entstehende »echte Oximidoessigäther« mit dem Pröpper'schen Körper nicht identisch sei. Cramer constatirte fernerhin durch Analysen, sowie Molekulargewichtsbestimmungen nach der Methode von Raoult, dass Pröpper's Körper gegenüber dem synthetischen Oximidoessigäther einen Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff, dagegen das doppelte Molekulargewicht und somit die empirische Zusammensetzung  $C_8H_{10}N_2O_6$  besitzt. Die Entstehung desselben aus Acetessigäther und rauchender Salpetersäure formulirte er, eine weiter gehende Oxydation des intermediär gebildeten Oximidoessigäthers annehmend, wie folgt:



indem gleichzeitig auf die Analogie dieser Reaction mit der von Roland Schöll<sup>3)</sup> und Anderen ausführlich bearbeiteten Ueberführung aromatischer Aldoxime durch Einwirkung oxydirender Mittel in so-

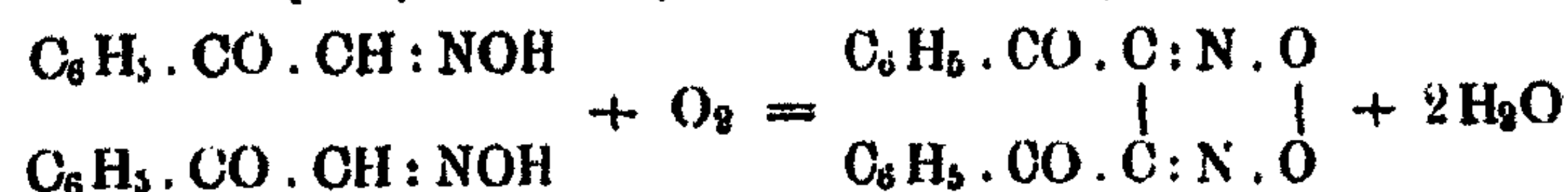
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 222, 46.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 713.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 3496.

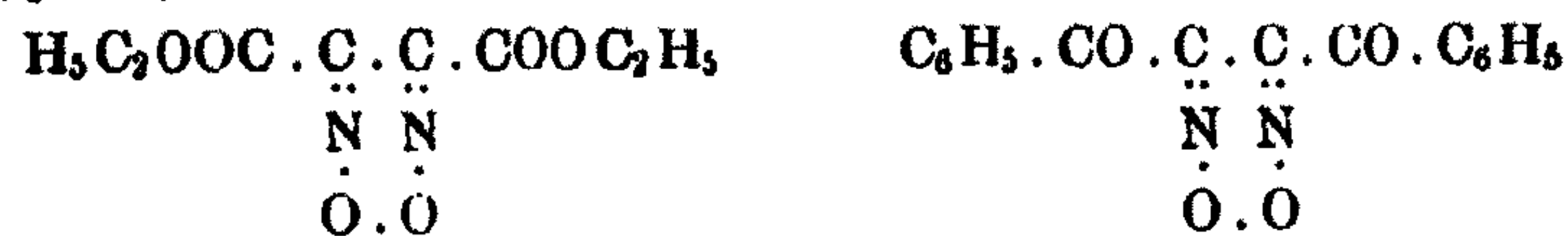


genannte »Glyoximhyperoxyde« hingewiesen wurde. Auch die Bildung des von Holleman<sup>1)</sup> aus Nitroacetophenon durch die oxydirende Wirkung von Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 erhaltenen Diphenyldinitrosacyls oder »Dibenzoylglyoximhyperoxyds«



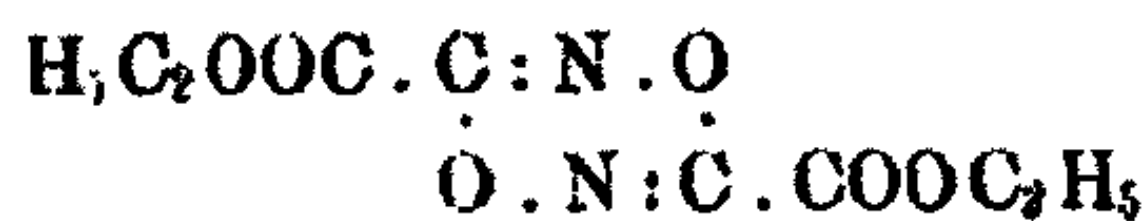
lässt Cramer's Formulirung plausibel erscheinen. Die Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$  wäre demnach unter Zugrundelegung der von Scholl für diese Substanzen vorgeschlagenen Nomenclatur als ein »Glyoximhyperoxyddicarbonsäureester« zu bezeichnen.

In vielen Beziehungen jedoch zeigt Pröpper's Körper ein so verschiedenes Verhalten gegenüber den bisher bekannten Glyoximhyperoxyden, dass bis jetzt die angeführte Constitution nur als »wahrscheinlich«<sup>2)</sup> betrachtet werden konnte. Die dieser Körperklasse allgemein zukommende Eigenschaft der Destillirbarkeit bei gewöhnlichem oder wenigstens vermindertem Druck soll demselben nach Pröpper fehlen, »indem das Oel selbst im Vacuum keinen constanten Siedepunkt zeigt«. Nicht minder giebt die Hartnäckigkeit, mit welcher die Substanz allen Reductionsversuchen widersteht, mit Hinweis auf das der Cramer'schen Formel so ähnlich constituirte Dibenzoylglyoximhyperoxyd zu bedenken,



welches sich ohne allzugrosse Schwierigkeit zu *s*-Dibenzoyläthan reduciren lässt. Bei ähnlichem Verlauf der Reduction müsste Bernsteinsäureester entstehen, der aber trotz aller dahinzielender Versuche nicht erhalten werden konnte. Zieht man schliesslich noch den vollständigen Zerfall des Moleküls in Betracht, welcher durch den geringsten Eingriff in dasselbe sowohl durch Säuren wie Alkalien bedingt wird, so ist die Wahrscheinlichkeit einer weniger stabilen, als der durch die Formel Cramer's ausgedrückten Constitution nahe gelegt.

Diesen Anforderungen würde vielleicht nachfolgende Formulirung



des Productes, welche die mittelständigen Kohlenstoffatome austatt in »Ortho«- in »Para-Stellung« besitzt, Rechnung tragen, indem auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2835.

<sup>2)</sup> Meyer und Jacobson, Lehrb. der organ. Chem. 1, 966.

Grund derselben die leichte Spaltung des Moleküls durch Säuren in Hydroxylamin und Oxalsäure, durch Alkalien in Blausäure und Kohlensäure sich ungezwungener, die Entstehung desselben aus Oximidoessigäther sich aber jedenfalls ebenso gut erklären lässt.

Es war daher der Zweck nachfolgender kurzer Untersuchung, der Frage über die Constitution des Körpers  $C_8H_{10}N_2O_6$  nochmals nachzugehen, um eine Entscheidung über die Berechtigung der einen oder anderen Formulierungsweise zu treffen. Da nach Pröpper's Erfahrungen Versuche zum Abbau des Moleküls wenig aussichtsvoll verlaufen, schien der Weg der Synthese die meisten Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Frage zu bieten. In Uebereinstimmung mit den Arbeiten Scholl's sollte, von der Dioxyweinsäure ausgehend, nach Söderbaum<sup>1)</sup> das  $\beta\beta$ -Dioxim derselben, hieraus der Diäthylester und aus diesem durch Oxydation der echte Glyoximhyperoxyddicarbonsäureester gewonnen werden. War derselbe identisch mit dem aus Acetessigäther und rauchender Salpetersäure darstellbaren, so war auch die Existenz einer viergliedrigen Kohlenstoffkette in Pröpper's Substanz und somit die Richtigkeit von Cramer's Formel erwiesen. Die experimentellen Ergebnisse haben trotz aller Bedenken in diesem Sinne entschieden und seien daher kurz angeführt.

#### $\beta\beta$ -Dioximidobernsteinsäureester.

Der bis jetzt noch nicht beschriebene Ester ist sowohl durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der von Söderbaum dargestellten  $\beta\beta$ -Dioximidobernsteinsäure, wie auch andererseits durch Behandeln des Dioxobernsteinsäureesters mit einer methylalkoholischen Lösung von zwei Molekülen freien Hydroxylamins erhältlich. Da die erste Methode bessere Ausbeuten giebt, ist sie vorzuziehen.

Zur Darstellung wurde eine concentrirte wässrige Lösung der  $\beta\beta$ -Dioximidobernsteinsäure mit Ammoniak genau neutralisirt und nun mit der berechneten Menge einer ungefähr 20-procentigen Silbernitratlösung gefällt. Das ausgewaschene und auf Thonplatten über Schwefelsäure scharf getrocknete Silbersalz wird hierauf in einem Kolben mit überschüssigem Jodäthyl versetzt und ein bis zwei Tage sich selbst überlassen. Es tritt hierbei keine bemerkbare Erwärmung ein. Es wurde sodann von dem gebildeten Jodsilber abgesaugt, mit Aether nachgewaschen, und das über Natriumsulfat getrocknete Filtrat im Vacuum verdunstet. Nachdem sich der grösste Theil des Aethers verflüchtigt, hinterbleibt eine ölige Krystallmasse, welche am zweckmässigsten durch Aufstreichen auf Thonplatten und Waschen mit Chloroform gereinigt wird. Das so erhaltene weisse krystallinische Pulver ist beinahe analysereiner  $\beta\beta$ -Dioximidobernsteinsäureester.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1224.



Der Körper ist unlöslich im Chloroform, Benzol, Ligroin und Petroläther, löst sich dagegen in Wasser, sowie sehr leicht in Alkohol und Aether. Er kann aus sehr wenig Aether allein, oder auch durch Lösung in Aether und Fällen mit Ligroin oder Petroläther umkristallisiert werden. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 162°.

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

Procente: C 41.38, H 5.17, N 12.07  
Gef.            41.75,    5.07,    12.18.

Oxydation des  $\beta$ -Dioximidobernsteinsäureesters zu  
Glyoximhyperoxyddicarbonsäureester.

2–3 g des Oximidoesters wurden in der 2-fachen Menge Aether gelöst und unter sorgfältiger Kühlung ein kräftiger Strom gasförmiger salpetriger Säure eingeleitet. Die Flüssigkeit wurde sodann im Vacuum eingengt, um den grössten Theil der gelösten Stickoxyde zu vertreiben, nochmals mit Aether aufgenommen und durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser gewaschen. Die nun über Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein gelbes Oel, welches schon durch seine physikalischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit der Verbindung Pröpper's zeigte. Es ist wie diese unlöslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_2O_6$ .

Procente: C 41.74, H 4.35, N 12.17,  
Gef.            42.07,    4.59,    12.39.

Obwohl die nach Pröpper aus Acetessigäther erhaltene Verbindung auch im Vacuum keinen constanten Siedepunkt zeigen soll, wurde dieser Versuch wiederholt und ist dahin zu berichtigen, dass unter stark vermindertem Druck von 10 mm im Paraffinbad sorgfältig erhitzt, das Oel, von einem geringen Vorlauf abgesehen, vollständig zwischen 156° und 161° übergeht, während schon bei 40–50 mm Druck ein constanter Siedepunkt kaum zu erhalten ist, und Zersetzung beim Destilliren eintritt. Unter den oben erwähnten Bedingungen siedet das ganz reine Product bei 159°. Eine mit dem synthetischen Glyoximhyperoxyddicarbonsäureester ausgeführte Siedepunktbestimmung ergab genau dasselbe Resultat.

Als letzter Identitätsbeweis wurde das von Cramer genauer untersuchte Ammonsalz aus dem synthetischen Producte dargestellt. Bei Anwendung des Rohproductes macht sich die schon von Pröpper erwähnte Gelbfärbung der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Ammoniak, sowie die gelbe Farbe des Salzes selbst bemerkbar, während bei Anwendung ganz reinen Ausgangsmateriales das Salz beinahe vollständig farblos aus der nur schwach gefärbten Lösung ausfällt. Die



Löslichkeitsverhältnisse des auf diese Weise erhaltenen Körpers stimmen vollständig mit den schon von Pröpper angeführten überein, und liegen auch die Zersetzungstemperaturen der beiden Verbindungen, welche keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen, sehr nahe beisammen zwischen  $200^{\circ}$  und  $205^{\circ}$ .

Auch die Stickstoffbestimmung des Ammonsalzes ergab einen auf Cramer's Formel stimmenden Werth.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_7O_6 \cdot 2NH_4OH$ ,  
 Procente: N 18.67,  
 Gef. " " 18.93.

25. F. Giesel: Ueber künstliche Färbung von Krystallen der Haloidsalze der Alkalimetalle durch Einwirkung von Kalium- und Natrium-Dampf.

(Eingegangen am 9. Januar).

Die Haloidsalze der Alkalimetalle nehmen, wie Goldstein<sup>1)</sup> fand, unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen mehr oder minder intensive Färbungen an. Die so entstehenden, zum Theil sogar sehr lebhaft gefärbten Körper, wurden von ihrem Entdecker für allotrope Modificationen der betreffenden Haloide gehalten, während Wiedemann und Schmidt<sup>2)</sup> sie als Subhaloide deuteten. Elster und Geitel<sup>3)</sup> halten es nicht für ausgeschlossen, dass unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen die Reduction des Salzes bis zu dem Auftreten der freien Metalle fortschreitet, die dann mit der Substanz des Salzes eine farbige feste Lösung bilden. Für diese Auffassung spricht der Umstand, dass die gefärbten Salze eine ihnen ertheilte negative elektrische Ladung im Lichte schneller verlieren, als im Dunklen. Sie verhalten sich in dieser Beziehung in der That genau wie die Lösungen der Alkalimetalle in Quecksilber<sup>4)</sup>. Es gewährt ein besonderes Interesse, dass das natürlich gefärbte blaue Steinsalz in seinen hauptsächlichsten Eigenschaften mit denen der durch Kathodenstrahlen gefärbten Haloïdverbindungen übereinstimmt, wie Elster und Geitel kürzlich hervorhoben.

Da über die Natur dieser Blaufärbung des Steinsalzes bislang nichts Sicheres bekannt ist, so stellte ich mir die Aufgabe, auf synthetischem Wege chemisch derartige Färbungen zu erhalten, was nicht

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 54, 371 (1895) u. Berl. Ber. 45, 1017 (1895).

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 54, 622 (1895). <sup>3)</sup> Wied. Ann. 59, 487 (1896).

<sup>4)</sup> Vergl. Elster und Geitel, Wied. Ann. 41, 161 (1890) und Wied. Ann. 48, 225 (1891).

aussichtslos erschien, da bereits blaue Färbungen bei der Elektrolyse von Chlorkalium und am Kaliumamid beobachtet wurden.

Es ist mir nun sehr leicht und in einfacher Weise gelungen, durch Erhitzen der wasserfreien Krystalle in Kalium und Natrium-Dampf — in zugeschmolzenen Glasröhren bis zur beginnenden Rothgluth —, die Färbungen in ähnlicher Weise und noch weit lebhafter, als durch Kathodenstrahlen zu erzeugen. Dabei stellte sich heraus, dass die Art der Farbe nur von dem betreffenden Haloidsalz und nicht von dem angewendeten Metall Dampf abhängig ist. So färben sich Bromkalium und Jodkalium prachtvoll cyanblau, Chlorkalium resp. Sylvin dunkelheliotrop, Chlornatrium resp. reines Steinsalz gelb bis braun. Dabei beschränken diese Färbungen sich nicht, wie bei den durch Kathodenstrahlen gefärbten Salzen, auf eine äusserst dünne Oberflächenschicht, sondern sie durchdringen die ganze Masse ohne den Krystall seiner Klarheit zu berauben. Am leichtesten gelangen die Färbungen am Bromkalium, und hält es nicht schwer, etwa 1 cm grosse klare Krystalle homogen zu färben. Die erzeugten Farben sind, so weit beobachtet, luftbeständig. Selbst unter Wasser hält sich die Farbe, doch ist die schliesslich resultirende Lösung — genau wie beim blauen Steinsalz — farblos, und es krystallisirt beim Eindampfen wieder farbloses Salz heraus. Die Beständigkeit der Farbe gegenüber dem Einflusse von Wasser ermöglicht es, etwa mechanisch anhaftendes Alkalimetall, sowie dessen Hydroxyd durch Waschen mit gesättigter Lauge desselben Körpers zu entfernen. Zu gleichem Zwecke kann auch Alkohol angewendet werden.

Auch die chemisch gefärbten Salze verlieren genau so, wie die durch Kathodenstrahlung erzeugten, und wie das natürlich gefärbte Steinsalz bei genügend hoher Temperatur ihre Farbe.

Bemerkenswerth ist hier das Verhalten des künstlich gelb resp. braun gefärbten Steinsalzes. Ehe der Krystall farblos wird, durchläuft derselbe eine ganze Reihe anderer, zum Theil weit schönerer Farben. Meistens geht beim Erhitzen das ursprüngliche Gelb durch Rosa in ein prächtiges Blauviolet über; es gelingt aber auch, besonders wenn man etwas stärker erhitzt, ein dem natürlichen Steinsalz gleiches Cyanblau zu erzielen, worauf wieder das erste Gelb folgt. Dieselbe Farbenreihe kann man jetzt nochmals, und sogar mehrere Male, erzeugen, wobei allerdings die Farben immer mehr ablassen. Jede einzelne Farbe bleibt bestehen, wenn man in dem betreffenden Stadium erkalten lässt. Ganz ähnliche Farbenwandlungen zeigt das durch Kathodenstrahlen gelbbraun gefärbte Chlornatrium beim Erhitzen. Auch das Blau des natürlichen Steinsalzes lässt sich so in Rosa und Gelb überführen. Ein auffälliger Unterschied zwischen dem natürlichen blauen Steinsalz und dem künstlich blauviolet oder



cyanblau gefärbten besteht aber darin, dass letzteres roth fluorescirt oder irisirt. —

Die durch die Einwirkung von Kalium- und Natrium-Dampf hergestellten gefärbten Haloidverbindungen stimmen in so wesentlichen Eigenschaften mit den durch Kathodenstrahlen erzeugten farbigen Producten überein, dass an ihrer Identität mit den letztgenannten wohl kaum gezweifelt werden kann. Ebenso erscheint mir die Gleichartigkeit des künstlich gefärbten mit dem natürlich gefärbten blauen Steinsalz sehr wahrscheinlich gemacht.

Klaren Flusspathkrystallen, die unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen sich leicht oberflächlich bläulich-violett färben<sup>1)</sup>, durch Kalium- oder Natrium-Dampf einen Farbton zu ertheilen, ist mir bislang nicht gelungen.

Braunschweig.

## 26. J. W. Brühl: Spectrometrische Bestimmungen.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Zum Zwecke einer Untersuchung, über welche in der folgenden Abhandlung berichtet wird, habe ich die spectrometrische Bestimmung einer Anzahl von Körpern ausgeführt und theile im Vorliegenden die Resultate dieser Messungen mit. Einige von den Versuchsobjecten verdanke ich der Freundlichkeit der Herren Collegen A. P. N. Franchimont und C. A. Lobry de Bruyn, welche die Präparate eigens für meine Untersuchungen in besonderer Reinheit darzustellen die Güte hatten. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen verehrten Freunden auch an dieser Stelle den gebührenden Dank auszusprechen.

Ich stelle im Folgenden das zur Charakterisirung des Beobachtungsmateriales Erforderliche zusammen.

### Aethyläther, $(C_2H_5)_2O$ .

Dieser im Nachstehenden benutzte Körper wurde, obwohl früher bereits von Anderen mehrfach gemessen, nochmals an einem sehr reinen, über Natrium destillirten Präparate bestimmt, insbesondere, um die von der Verschiedenheit des Materiales herrührenden Versuchsfehler auch hier festzustellen. Im Folgenden sind die Dichte  $d_t$ , die Brechungsindices  $n$  bei der Temperatur  $t$ , die specifische Refraction  $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \mathfrak{R}$  und die specifische Dispersion  $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$  angeführt.

Die molekularen Constanten  $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d} = \mathfrak{M}$  und  $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$  sind zugleich mit denjenigen eines älteren Vergleichspräparates in der unten

<sup>1)</sup> Vergl. Elster und Geitel, Wied. Ann. 59, 493 (1896).



stehenden Tabelle vereinigt, welche auch für alle übrigen Versuchsobjecte die Molekular-Refraction und -Dispersion enthält. Der untersuchte Aethyläther ergab:

$d_{4}^{17.1}$	$n_{Li}$	$n_{H_{\alpha}}$	$n_{Na}$	$n_{Ti}$	$n_{H_{\beta}}$	$n_{H_{\gamma}}$
0.7183	1.35216	1.35246	1.35424	1.35616	1.35854	1.36189
$\mathfrak{R}_{\alpha} = 0.3014 \quad \mathfrak{R}_{Na} = 0.3028 \quad \mathfrak{R}_{\gamma} - \mathfrak{R}_{\alpha} = 0.0073.$						

Methylal,  $CH_2(OCH_3)_2$ .

Auch diese Verbindung ist schon früher, und zwar von mir, bestimmt worden. Eine neue Probe, von Kahlbaum bezogen und mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet, destillierte vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen  $41.3-41.8^{\circ}$ , davon etwa  $\frac{1}{3}$  bei  $41.3$  bis  $41.7^{\circ}$ , Barom. 749.8 mm. Dieser Antheil lieferte folgende Constanten:

$d_{4}^{18.2}$	$n_{Li}$	$n_{H_{\alpha}}$	$n_{Na}$	$n_{Ti}$	$n_{H_{\beta}}$	$n_{H_{\gamma}}$
0.8621	1.35199	1.35229	1.35397	1.35585	1.35801	1.36122
$\mathfrak{R}_{\alpha} = 0.2511 \quad \mathfrak{R}_{Na} = 0.2521 \quad \mathfrak{R}_{\gamma} - \mathfrak{R}_{\alpha} = 0.0057.$						

Orthoameisensäureäther,  $HC(O C_2 H_5)_2$ .

Präparat von Kahlbaum, mit Natriumsulfat getrocknet und fractionirt. Sdp.  $145-145.5^{\circ}$ , Barom. 747.5 mm.

$d_{4}^{18.8}$	$n_{Li}$	$n_{H_{\alpha}}$	$n_{Na}$	$n_{Ti}$	$n_{H_{\beta}}$	$n_{H_{\gamma}}$
0.8971	1.38997	1.39034	1.39218	1.39420	1.39676	1.40044
$\mathfrak{R}_{\alpha} = 0.2645 \quad \mathfrak{R}_{Na} = 0.2656 \quad \mathfrak{R}_{\gamma} - \mathfrak{R}_{\alpha} = 0.0060.$						

Orthokohlensäureäther,  $C(O C_2 H_5)_4$ .

Hr. Dr. A. Bannow hatte die Freundlichkeit diesen Körper für mich darzustellen. Die kleine, mir zur Verfügung stehende Menge (7 g) wurde nach dem Trocknen mit geschmolzenem Natriumsulfat wiederholt in vacuo fractionirt, und der zwischen  $67.2-68.7^{\circ}$ , Barom. 28 mm siedende Antheil zu den Messungen benutzt.

$d_{4}^{18.5}$	$n_{Li}$	$n_{H_{\alpha}}$	$n_{Na}$	$n_{Ti}$	$n_{H_{\beta}}$	$n_{H_{\gamma}}$
0.9197	1.39139	1.39179	1.39354	1.39565	1.39803	1.40151
$\mathfrak{R}_{\alpha} = 0.2588 \quad \mathfrak{R}_{Na} = 0.2598 \quad \mathfrak{R}_{\gamma} - \mathfrak{R}_{\alpha} = 0.0057.$						

Hydrazin,  $H_2N \cdot NH_2$ .

Hrn. Lobry de Bruyn verdanke ich eine Probe reinen Hydrazins. Das in einem mit Wasserstoff gefüllten und zugeschmolzenen Glasrohr enthaltene Präparat stellte eine absolut farblose und klare Flüssigkeit dar. Beim Oeffnen des Rohres war kein Druck vorhanden. Die Flüssigkeit besass einen schwach ammoniakalischen Geruch und rauchte an der Luft. Der Schmelzpunkt war gegen  $2^{\circ}$  gelegen, der Sdp.  $113.5^{\circ}$ , Barom. 761.5 mm. Um die Oxydation während der optischen Bestimmungen zu verhindern, waren die Glasplatten

des Beobachtungsprismas mit Paraffin angekittet, und das Thermometer mittels eines an dasselbe und an das Prisma angeschmolzenen Paraffinstopfens befestigt. Das Paraffin blieb unangegriffen. Auch die Bestimmung des specifischen Gewichtes im enghalsigen Pyknometerfläschchen bot keinerlei Schwierigkeiten. Es fand keine durch Entwicklung von Stickstoffgas bemerkbare Oxydation statt, weder bei 0° noch bei gewöhnlicher Temperatur. Folgende Constanten wurden beobachtet:

$d_4^{20}$	$n_{Li}$	$n_{H_2}$	$n_{Na}$	$n_{Cl}$	$n_{H_2}$	$n_{H_7}$
1.0065	1.46624	1.46675	1.46979	1.47305	1.47715	1.48327
$d_4^{20} = 1.0256$	$\mathfrak{N}_2 = 0.2756$	$\mathfrak{N}_{Na} = 0.2771$	$\mathfrak{N}_7 - \mathfrak{N}_2 = 0.0083$ .			

Mit diesen Zahlen stimmen die von Hrn. Lobry de Bruyn<sup>1)</sup> mitgetheilten Beobachtungen des Hrn. Eykman sehr gut überein, welcher fand:

$$d_4^{20} = 1.0114 \quad n_{H_2} = 1.46953,$$

woraus sich  $\mathfrak{N}_7 = 8.82$  ergibt, während meine Messungen ebenfalls zu dem Werthe  $\mathfrak{N}_2 = 8.82$  führen.

#### as. Dimethylhydrazin, $(CH_3)_2N \cdot NH_2$ .

Von Hrn. Franchimont wurden mir zwei Proben dieser kostbaren Verbindung, beide noch etwas wasserhaltig, zur Verfügung gestellt. Eine Entwässerung mit geschmolzenem Natriumhydroxyd fand in der Kälte nicht statt, dagegen erfolgte eine solche beim Kochen, gerade so wie bei dem Aethyldiaminhydrat und anderen Hydraten von Aminen. Jede der Proben wurde daher in dieser Weise behandelt, und da sie hierdurch gleichen Siedepunkt erlangten, so wurden sie vereinigt und noch wiederholt über geschmolzenem Natron destillirt, so lange, bis dieses vollkommen trocken blieb. Schliesslich ging alles innerhalb 59.2°—63.9° über, hiervon etwa  $\frac{1}{5}$  bei 62.2°—63.9°, Barom. 752.5 mm, welche Fraction. eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, zu den Messungen benutzt wurde.

$d_4^{20}$	$n_{Li}$	$n_{H_2}$	$n_{Na}$	$n_{Cl}$	$n_{H_2}$	$n_{H_7}$
0.7914	1.40444	1.40503	1.40753	1.41050	1.41429	1.41990
$\mathfrak{N}_2 = 0.3097$	$\mathfrak{N}_{Na} = 0.3114$	$\mathfrak{N}_7 - \mathfrak{N}_2 = 0.0100$ .				

#### norm. Butylmethylamin, $(C_4H_9)(CH_3)NH$ .

Diese von Hrn. H. van Erp in Hrn. Franchimont's Laboratorium aus dem correspondirenden Nitramin dargestellte Substanz war mir in reinem Zustande übersandt worden. Die farblose Flüssigkeit siedete nach den mir gemachten Mittheilungen bei 90.5—91.5°, Barom.

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 15. 177 (1896).

764 mm, und besass das spezifische Gewicht  $d^{15}_4 = 0.7375$ . Ich beobachtete folgende Constanten:

$d^{18.1}_4$	$n_{Li}$	$n_{H_2}$	$n_{Na}$	$n_{Ti}$	$n_{H_3}$	$n_{H_7}$
0.7363	1.39921	1.39950	1.40180	1.40420	1.40708	1.41145
	$\mathfrak{R}_z = 0.3289$	$\mathfrak{R}_{Na} = 0.3306$		$\mathfrak{R}_T - \mathfrak{R}_z = 0.0086$		

as. norm. Butylmethylhydrazin,  $(C_4H_9)(CH_3)N \cdot NH_2$ .

Ebenfalls im Laboratorium des Hrn. Franchimont von Hrn. H. van Erp frisch dargestellt, aus dem entsprechenden Nitramin, welches durch Butylierung des Methylnitramins erhalten worden war. Die eingeschmolzene, farblose Flüssigkeit war als wasserfrei bezeichnet, vom Siedepunkt  $50.5-51^\circ$ , Barom. 38 mm und vom spezifischen Gewicht  $d^{15}_4 = 0.8092$ .

Meine Messungen, bei welchen übrigens die Bestimmung der Dichte durch Entwicklung von Gasbläschen (Oxydation zu Stickstoff?) erschwert wurde, ergaben folgende Werthe:

$d^{21.3}_4$	$n_{Li}$	$n_{H_2}$	$n_{Na}$	$n_{Ti}$	$n_{H_3}$	$n_{H_7}$
0.8040	1.42280	1.42330	1.42586	1.42853	1.43196	1.43703
	$\mathfrak{R}_z = 0.3169$	$\mathfrak{R}_{Na} = 0.3186$		$\mathfrak{R}_T - \mathfrak{R}_z = 0.0090$		

In der nachstehenden Tabelle sind die molekularen Refractionen und Dispersionen der angeführten Verbindungen vereinigt. Ausserdem sind die entsprechenden Constanten für eine Reihe anderer Körper, welche in der folgenden Abhandlung benutzt werden, zugleich mit den erforderlichen Literarnachweisen hier zusammengestellt.

		$\mathfrak{M}_z$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_T - \mathfrak{M}_z$
Aethyläther	$(C_2H_5)_2O$	22.31	22.41	0.53
do. <sup>1)</sup>	do.	22.31	22.37	0.55
Methylal	$CH_2(OC_2H_5)_2$	19.08	19.16	0.43
do. <sup>2)</sup>	do.	19.10	19.17	0.44
Orthoameisensäureäther	$CH(OC_2H_5)_3$	39.14	39.30	0.89
Orthokohlensäureäther	$C(OC_2H_5)_4$	49.69	49.89	1.09
Hydrazin	$H_2N \cdot NH_2$	8.82	8.87	0.27
as. Dimethylhydrazin	$(CH_3)_2N \cdot NH_2$	18.58	18.68	0.60
norm. Butylmethylamin	$(C_4H_9)(CH_3)NH_2$	28.61	28.76	0.76
as. norm. Butylmethyl-				
hydrazin	$(C_4H_9)(CH_3)N \cdot NH_2$	32.32	32.50	0.92
Stickstoffgas <sup>3)</sup>	$N_2$	—	4.42	—
Wasser <sup>4)</sup>	$H_2O$	3.69	3.71	0.09

<sup>1)</sup> H. Landolt, Pogg. Ann. 122, 556 (1864).

<sup>2)</sup> J. W. Brühl, Ann. d. Chem. 203, 12 (1881).

<sup>3)</sup> Mittelwerthe aus den Bestimmungen aller Beobachter, vergl. Z. physik. Chem. 7, 25 (1891).

<sup>4)</sup> H. Landolt, Pogg. Ann. 117, 361 (1862).



		$\mathfrak{M}_a$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_T - \mathfrak{M}_a$
Ammoniak <sup>1)</sup>	$\text{H}_3\text{N}$	5.63	5.65	0.18
Hydroxylamin <sup>2)</sup>	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OH}$	7.19	7.23	0.19
$\beta$ -Methylhydroxylamin <sup>3)</sup>	$(\text{CH}_3)\text{HN} \cdot \text{OH}$	11.74	11.80	0.31
Propyläthyläther <sup>4)</sup>	$(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}$	26.79	26.86	0.66
Acetal <sup>4)</sup>	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	32.88	32.96	0.77
Hydrazinhydrat <sup>5)</sup>	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	—	12.44	—
Methylamin <sup>6)</sup>	$\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$	10.23	10.25	0.29
Dimethylamin <sup>7)</sup>	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	14.93	14.99	0.44
Aethylendiamin <sup>8)</sup>	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	18.12	18.22	0.52
Aethylendiaminhydrat <sup>8)</sup>	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$	21.65	21.76	0.59
DiazoessigsäuresAethyl <sup>8)</sup>	$\text{N}_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	28.47	28.71	1.37
Anilin <sup>9)</sup>	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$	30.27	30.56	1.74
Methylanilin <sup>9)</sup>	$(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{NH}$	35.30	35.65	2.02
Phenylhydrazin <sup>9)</sup>	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$	33.71	34.02	1.90
as. Methylphenyl- hydrazin <sup>9)</sup>	$(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N} \cdot \text{NH}_2$	38.86	39.23	2.25

Heidelberg, im December 1896.

27. J. W. Brühl: Hydrazin, Wasserstoffhyperoxyd, Wasser.  
(Eingegangen am 8. Januar.)

Vor einiger Zeit habe ich auf Grund des gesammten chemischen und physikalischen Verhaltens des Wasserstoffhyperoxydes den Schluss gezogen, dass dieser Körper nicht, wie dies bisher gewöhnlich angenommen wurde, durch Zusammenfügen zweier Wasserreste, entsprechend der Formel  $\text{HO} \cdot \text{OH}$ , gebildet sein kann. Ich versuchte zugleich nachzuweisen, dass die Constitution dieser Verbindung durch das Symbol  $\text{HO} : \text{OH}$  in einer den Thatsachen mehr Rechnung tragenden Weise ausgedrückt wird <sup>10)</sup>. Als bedeutsamste Consequenz der damit

<sup>1)</sup> Mittelwerthe aus den Bestimmungen aller Beobachter, vergl. Z. physik. Chem. 7, 25 und diese Berichte 26, 2517 (1893).

<sup>2)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte 26, 2513.

<sup>3)</sup> J. W. Brühl, Ann. d. Chem. 200, 179 (1880).

<sup>4)</sup> J. W. Brühl, Ann. d. Chem. 208, 25 (1880).

<sup>5)</sup> R. Bach, Z. physik. Chem. 9, 258 (1892).

<sup>6)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte 26, 2517 (1893) und Z. physik. Chem. 16, 193 (1895), interpolirt aus den primären Aminen.

<sup>7)</sup> Interpolirt aus Diäthylamin, J. W. Brühl, Z. physik. Chem. 16, 221.

<sup>8)</sup> J. W. Brühl, Z. physik. Chem. 16, 221.

<sup>9)</sup> J. W. Brühl, Z. physik. Chem. 16, 223.

<sup>10)</sup> Diese Berichte 28, 2847 (1895).

angenommenen Tetravalenz des Sauerstoffs ergab sich die Möglichkeit einer Erklärung der bis dahin räthselhaft singulären Eigenschaft des Wassers als elektrolytisch dissociirendes und Molekularaggregate spaltendes Agens<sup>1)</sup>. Ich möchte meine damaligen Ausführungen hier noch etwas bestimmter zusammenfassen.

Von Nernst war kurz vorher der wichtige Nachweis geführt worden, dass die Dielektricitätsconstante und die Dissociationskraft der Lösungsmittel proportional sind<sup>2)</sup>. Die dielektrische Wirkung eines Lösungsmittels hat man sich nun wohl in ähnlicher Weise vorzustellen, wie diejenige der Glaswand in der Leydener Flasche. Wie bei dieser die Glassubstanz zwischen den entgegengesetzt geladenen Belegungen, so wirkt das flüssige Dielektricum als Schirm zwischen den Ionen und hindert sie, ihre Ladungen auszugleichen. Dieser trennenden und schirmenden Eigenschaft des Lösungsmittels muss, da sie bei den verschiedenartigen Medien ganz ausserordentlich variiert, eine chemische Ursache zu Grunde liegen. Da von allen bisher benutzten Lösungsmitteln das Wasser das sauerstoffreichste ist und ausser von nebensächlicheren constitutiven Einflüssen die dissociirende Kraft der Medien hauptsächlich von ihrem Sauerstoffgehalte abhängig zu sein scheint, indem sie mit diesem wächst und abnimmt, so ergibt sich der Sauerstoff als das vorzugsweise wirksame Agens. Die Wirkungsweise des Sauerstoffs lässt sich aber auf seine Tetravalenz und die unvollständige Beanspruchung derselben namentlich im Wasser zurückführen. Die supplementären Valenzen dieses Elements veranlassen durch ihre Bethätigung die Scheidung der Ionen und der Molekularaggregate und hindern die Wiedervereinigung.

Wegen der allgemeineren Bedeutung der erwähnten Anschauungen habe ich mich inzwischen bemüht, sie auch noch auf andere Weise zu prüfen.

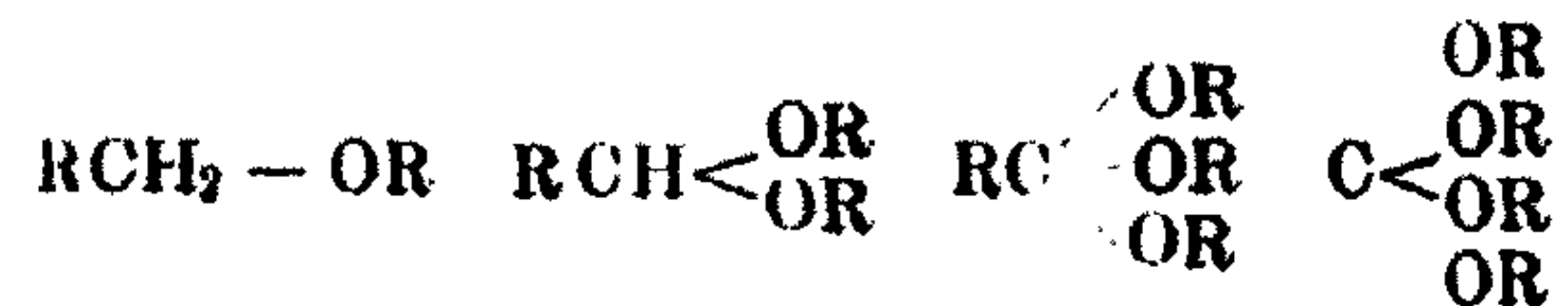
Die stetige Erhöhung der Atom-Refraction und -Dispersion des Sauerstoffs vom Wasser über Wasserstoffhyperoxyd zu molekularem, flüssigem oder gasförmigem Sauerstoff, auf welche Thatsache ich meine Annahmen hauptsächlich gründete, könnte man auch wohl geneigt sein, einfach dem wachsenden Sauerstoffgehalte in jener Stufenfolge von Körpern zuzuschreiben und einem die Atomrefraction steigernden Einfluss dieser Accumulirung.

Um diese Eventualität zu prüfen, habe ich eine Reihe von gleich constituirten Körpern untersucht, in welchen an ein und demselben

<sup>1)</sup> loc. cit. 2866 und Zeitschr. physik. Chem. 18, 514 (1895).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 18, 581 (1894).

Kohlenstoffatom successive 1 bis 4 Sauerstoffatome angelagert sind, und zwar Aether von der Form



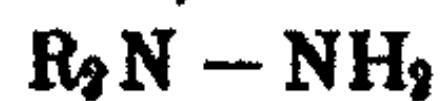
Aus den jeweiligen Versuchsobjecten ergaben sich folgende Werthe für die Atomrefraction  $r_2$  und  $r_{Na}$  und die Atomdispersion  $r_1 - r_2$  des einzelnen Sauerstoffatoms:

		Sauerstoff- gehalt in Procenten	$r_2$	$r_{Na}$	$r_1 - r_2$
Aethyläther	} $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 - \text{OC}_2\text{H}_5$ }	21.62	1.82	1.90	0.01
(Landolt)			1.82	1.86	0.03
Propyläther	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 - \text{OC}_2\text{H}_5$	18.18	1.73	1.74	0.04
Methylal (ältere Messung)	} $\text{H} \cdot \text{CH}(-\text{OCH}_3)_2$ }	42.11	1.59	1.63	0.02
(neue Messung)			1.58	1.63	0.01
Acetal	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(-\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	27.12	1.62	1.62	0.02
Orthoameisensäureäther	$\text{CH}(-\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	32.43	1.65	1.66	0.01
Orthokohlensäureäther	$\text{C}(-\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	33.33	1.59	1.59	0.01

Die vorstehende Tabelle zeigt, dass weder ein regelmässiges Wachsen noch Abnehmen der Constanten mit dem Sauerstoffgehalte der Verbindungen stattfindet, und zwar ebensowenig in Bezug auf den Procentgehalt, als hinsichtlich der Anzahl in der Molekel angehäufter Sauerstoffatome. Die optischen Aequivalente des Sauerstoffatoms in den einzelnen Körpern schwanken in engen Grenzen um einen mittleren Werth und unterscheiden sich von einander nicht mehr, als dies zum Beispiel unter den Gliedern homologer Reihen vorkommt.

Die Annahme, dass die stetige Erhöhung der Atom-Refraction und -Dispersion des Sauerstoffs vom Wasser über Wasserstoffhyperoxyd zu molekularem Sauerstoff auf den anwachsenden Sauerstoffgehalt zurückgeführt werden könnte, wird also durch die Erfahrung in keiner Weise bestätigt.

Falls das Wasserstoffhyperoxyd ein aus zwei Wasserresten zusammengesetztes Gebilde  $\text{HO}-\text{OH}$  wäre, so würde das Hydrazin und seine Substitutionsproducte eine mit jenem Körper vergleichbare Klasse von Verbindungen darstellen. Denn die chemischen Eigenschaften, wie die Bildungsweise der Hydrazine haben zu der allgemein angenommenen Anschauung geführt, dass diese Substanzen dem Typus



angehören, in welchem R ein einwerthiges Radical oder Wasserstoff repräsentiren kann. Namentlich die Entstehung der asymmetrischen secundären Hydrazine aus den Nitrosaminen:





spricht für die Richtigkeit dieser Auffassung und gegen die etwaige Annahme, dass den Hydrazinen die Constitution



zukäme. Zu demselben Ergebnisse führen auch physikalische, und zwar spectrometrische Thatsachen.

Hätte nämlich das Hydrazin selbst die Zusammensetzung



so wäre wohl zu erwarten, dass das Hydrat eines so eminent ungesättigten Körpers nicht ein molekulares Aggregat  $\text{H}_2\text{N} \quad \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , sondern eine echte atomistische Verbindung:



darstellt. Nach allen Erfahrungen in der Spectrochemie müsste aber ein derartiger Wechsel in der Bindungsweise der Stickstoffatome eine Aenderung ihrer Atomfraction nach sich ziehen.

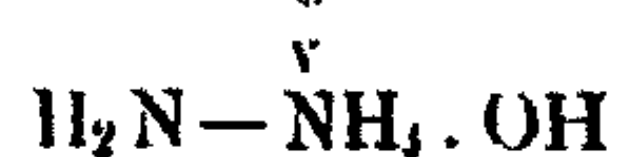
Die Constanten des Hydrazinhydrates sind schon vor einigen Jahren in Ostwald's Laboratorium von R. Bach<sup>1)</sup> bestimmt worden. Aus dem, nur für Natriumlicht festgestellten Brechungsindex und der angegebenen Dichte ergibt sich die nachstehend verzeichnete Molekularrefraction  $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d} = M$ , welche ich mit dem von mir ermittelten

Werthe des reinen Hydrazins in Vergleich bringe

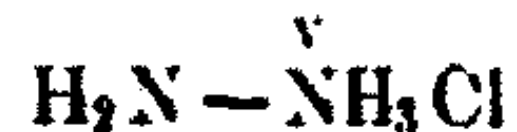
Hydrazin, $\text{N}_2\text{H}_4$ (Brühl)	$M_{Na}$
Wasser, $\text{H}_2\text{O}$ (Landolt)	8.87
Hydrazin und Wasser, $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	3.71
Hydrazinhydrat, $\text{N}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{O}$ (Bach)	12.58
	12.44

Die Molekularrefraction des Hydrazinhydrates ist also fast genau gleich der Summe der Molekularrefractionen beider Componenten. Die Atomrefraction des Stickstoffs im Hydrazin und in seinem Hydrat ist somit die nämliche. Eine Aenderung in der Bindungsweise des Stickstoffs in beiden Körpern und die Formulirung  $\text{H}_2\text{N} \quad \text{NH}_2$  resp.  $\text{H}_2\text{N} = \text{NH}_2 \cdot \text{OH}$  wird dadurch zum mindesten sehr unwahrscheinlich.

Es geht übrigens aus dem Obigen zugleich hervor, dass dem Hydrazinhydrat auch ebenso wenig die Zusammensetzung



zukommen kann. Denn bei der Umwandlung des einen Aminstickstoffs in Ammoniumstickstoff müsste ebenfalls, wie bei jedem Wechsel der Werthigkeit, eine Aenderung der Atomrefraction eintreten. In der That zeigt das optische Verhalten des Monohydrochlorids, dem die Ammoniumform



<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. 9, 258 (1892).

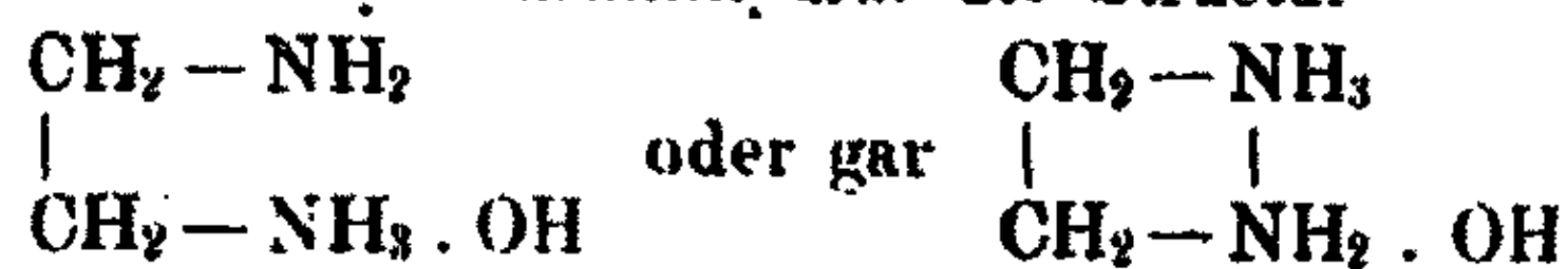
zuzuschreiben ist, nach Bach's Versuchen einen höheren Refraktionswerth des Stickstoffs, und dieser Werth steigt in dem Bihydrochlorid noch weiter an. Ebenso ist nach Bach die Atomrefraction des Stickstoffs im Salmiak, in den Salzen der Amine und im salzsauren Hydroxylamin erheblich grösser als im Ammoniak und im Hydroxylamin.

Der optische Vergleich ergibt demnach, dass im Hydrazinhydrat keine Ammoniumverbindung vorliegt, sondern ein wirkliches Hydrat,  $N_2H_4 + H_2O$ , wie deren bekanntlich viele Amine bilden. Solche Aminhydrate, z. B. das Aethylendiaminhydrat, besitzen auch gerade so wie Hydrazinhydrat einen constanten Siedepunkt, während ja die wahren Ammoniumhydroxyde nicht unzersetzt destillirbar sind. Auch lässt sich, wie Lobry de Bruyn gezeigt hat, das Hydrazinhydrat, ganz wie Aethylendiaminhydrat und andere Aminhydrate, mit Baryumoxyd entwässern, worin sich diese Verbindungen ebenfalls von den Ammoniumhydroxyden unterscheiden.

Das Aethylendiaminhydrat verhält sich auch optisch genau so wie das Hydrazinhydrat, wie aus Folgendem ersichtlich ist:

	$M_\alpha$	$M_{Na}$	$M_\gamma - M_\alpha$
Aethylendiamin, $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , beobachtet	18.12	18.22	0.52
Wasser, $H_2O$ , do.	3.69	3.71	0.09
Aethylendiamin und Wasser, $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + H_2O$	21.81	21.93	0.61
Aethylendiaminhydrat, $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2, H_2O$ , beobachtet	21.65	21.76	0.59

Die molekulare Refraction und Dispersion des Aethylendiaminhydrates bildet also die Summe der optischen Aequivalente der Componenten, ganz wie dies bei dem Hydrazinhydrat der Fall ist. Ebenso wenig, wie dem Aethylendiaminhydrat die Structur



zugeschrieben werden dürfte, erscheint hiernach eine solche Auffassung bezüglich des Hydrazinhydrates zulässig <sup>1)</sup>.

Wenn nun dem freien Hydrazin die Constitution  $H_2N - NH_2$  zukommt, so leitet sich dasselbe in der nämlichen Weise vom Ammoniak,

<sup>1)</sup> Höchst eigenthümliche Verhältnisse lehrten die Versuche von Th. Curtius und H. Schulz (Journ. prakt. Chem. [2] 42, 521 (1890) zur Feststellung der Molekulargrösse des Hydrazinhydrates kennen. Die Dampfdichte unter vermindertem Druck und bei 100° stimmte auf die Zusammensetzung  $N_2H_4, H_2O$ , unter Atmosphärendruck und bei 170° auf  $\frac{N_2H_4, H_2O}{2}$ , bei höherer Temperatur aber merkwürdiger Weise wieder auf grössere Molekulargewichte und schliesslich sogar auf den Complex 2 ( $N_2H_4, H_2O$ ). In wässriger Lösung ergaben sich kryoskopisch Zahlen, welche auf die Zusammensetzung

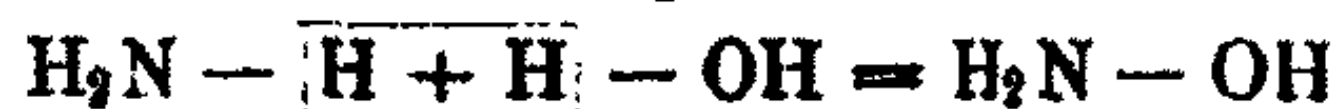
und die substituirten Hydrazine von den Aminen ab, wie ein Körper HO—OH vom Wasser:



Existirt nun wirklich eine solche Analogie in der Constitution des Wasserstoffhyperoxydes und des Hydrazins und seiner Substitutionsproducte, so sollte sie sich auch in dem optischen Verhalten kund thun. Das Wasserstoffhyperoxyd besitzt bedeutend höhere spectrische Werthe als zwei Hydroxylgruppen. Dem entsprechend sollten also auch die Hydrazine höhere optische Aequivalente zeigen als die Summe der beiden Bruchstücke  $\text{R}_2\text{N} + \text{NH}_2$ .

Ich habe diese Frage zuerst an den altbekannten aromatischen primären und secundären Hydrazinen untersucht, dann an einigen aliphatischen Hydrazinen und auch am freien Hydrazin selbst, ferner in der unten ersichtlichen Weise an Diaminen und endlich noch am Hydroxylamin und einem  $\beta$ -Alkylderivat desselben.

Auch das Hydroxylamin wäre nämlich dem Wasserstoffhyperoxyd an die Seite zu stellen, falls dieses aus zwei Hydroxylen, HO—OH, gebildet wäre, und sogar in noch engerer Analogie als das Hydrazin, insofern in dem Hydroxylamin, welches aus Ammoniak- und Wasser-Resten zusammengefügt ist:



sicher eine Hydroxylgruppe vorkommt.

Ueber die Resultate der angestellten Versuche giebt die folgende Reactionstabelle ohne weiteres Aufschluss.



	Anilin	Ammoniak	Phenylhydrazin		
			$M_\alpha$	$M_{\kappa\alpha}$	$M_\gamma - M_\alpha$
Anilin . . . . .			30.27	30.56	1.74
Ammoniak . . . . .			5.63	5.65	0.18
Anilin + Ammoniak . . . . .			35.90	36.21	1.92
— $\text{H}_2$ . . . . .			2.21	2.10	0.07
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} + \text{NH}_2$ . . . . .			33.69	34.11	1.85
Phenylhydrazin, beobachtet . . . . .			33.71	34.02	1.90

$\text{N}_2\text{H}_4$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$  stimmen. Aus dem Erwähnten kann meines Erachtens auf die Constitution des Hydrazinhydrats als  $\text{NH}_2-\text{NH}_2\cdot\text{OH}$  nicht geschlossen werden, sondern nur darauf, dass der dampfförmige Körper bei niederen Wärmegraden sich als complexes Molekularaggregat ( $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) verhält, welches geradeso wie die gleichfalls associirten Fettsäuren bei steigender Temperatur zunächst in die isolirten chemischen Molekeln, im vorliegenden Falle also in die Componenten  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , dissociirt wird.





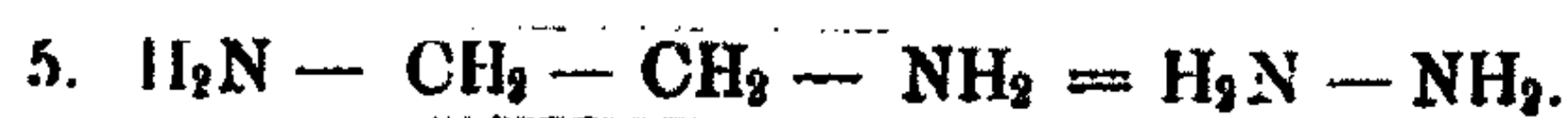
Methylanilin	Ammoniak	as. Phenylmethylhydrazin	
Methylanilin . . . . .	35.30	35.65	2.02
+ Ammoniak - H <sub>2</sub> . . . . .	3.42	3.55	0.11
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> )N + NH <sub>2</sub> . . . . .	38.72	39.20	2.13
as. Phenylmethylhydrazin, beobachtet . . . . .	38.86	39.23	2.25



Dimethylamin	Ammoniak	as. Dimethylhydrazin	
Dimethylamin (interpolirt) . . . . .	14.93	14.99	0.44
+ Ammoniak - H <sub>2</sub> . . . . .	3.42	3.55	0.11
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N + NH <sub>2</sub> . . . . .	18.35	18.54	0.55
as. Dimethylhydrazin, beobachtet . . . . .	18.58	18.68	0.60



norm. Butylmethylamin	Ammoniak	as. norm. Butylmethylhydrazin	
norm. Butylmethylamin . . . . .	28.61	28.76	0.76
+ Ammoniak - H <sub>2</sub> . . . . .	3.42	3.55	0.11
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )(CH <sub>3</sub> )N + NH <sub>2</sub> . . . . .	32.03	32.31	0.87
as. Butylmethylhydrazin, beobachtet . . . . .	32.32	32.50	0.92



Aethylendiamin	Hydrazin		
Aethylendiamin . . . . .	18.12	18.22	0.52
- (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) . . . . .	9.14	9.21	0.22
H <sub>2</sub> N + NH <sub>2</sub> . . . . .	8.98	9.01	0.30
Hydrazin, beobachtet . . . . .	8.82	8.87	0.27



Aethylendiaminhydrat	Hydrazin		
Aethylendiaminhydrat . . . . .	21.65	21.76	0.59
- (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O) . . . . .	12.85	12.83	0.31
H <sub>2</sub> N + NH <sub>2</sub> . . . . .	8.80	8.93	0.28
Hydrazin, beobachtet . . . . .	8.82	8.87	0.27



Ammoniak	Hydrazin		
2 Ammoniak . . . . .	11.26	11.30	0.36
- H <sub>2</sub> . . . . .	2.21	2.10	0.07
H <sub>2</sub> N + NH <sub>2</sub> . . . . .	9.05	9.20	0.29
Hydrazin, beobachtet . . . . .	8.82	8.87	0.27



	Ammoniak	Wasser	Hydroxylamin	
Ammoniak . . . . .		5.63	5.65	0.18
Wasser . . . . .		3.69	3.71	0.09
Ammoniak + Wasser . . . . .		9.32	9.36	0.27
— H <sub>2</sub> . . . . .		2.21	2.10	0.07
H <sub>2</sub> N + OH . . . . .		7.11	7.26	0.20
Hydroxylamin, beobachtet . . . . .		7.19	7.23	0.19



	Methylamin	Wasser	$\beta$ -Methylhydroxylamin	
Methylamin (interpolirt) . . . . .	10.23	10.25	0.29	
Wasser . . . . .	3.69	3.71	0.09	
Methylamin + Wasser . . . . .	13.92	13.96	0.38	
— H <sub>2</sub> . . . . .	2.21	2.10	0.07	
(CH <sub>3</sub> )NH + OH . . . . .	11.71	11.86	0.31	
$\beta$ -Methylhydroxylamin, beobachtet . . . . .	11.74	11.80	0.31	

Bei den 7 ersten der vorstehenden Reactionen, bei welchen es sich um die Synthese des Hydrazins oder seiner Substitutionsproducte handelt, findet man, dass die beobachteten Molekularrefractionen des fertig gebildeten Hydrazins der Refractionssumme der beiden Bruchstücke, wie dieselbe sich aus den Molekularrefractionen der reagirenden Körper ergibt, recht nahe kommt. In einigen Fällen ist die Annäherung der aus der idealen Synthese berechneten Molekularrefractionen an die für die betreffenden Verbindungen wirklich beobachteten Werthe eine fast vollkommene, in anderen Fällen sind die beobachteten Constanten etwas grösser oder auch etwas kleiner, als die berechneten. Die Molekulardispersion, als weit unetere Function, zeigt wie immer so auch hier eine geringere Regelmässigkeit und stärkere Abweichungen zwischen den berechneten Werthen.

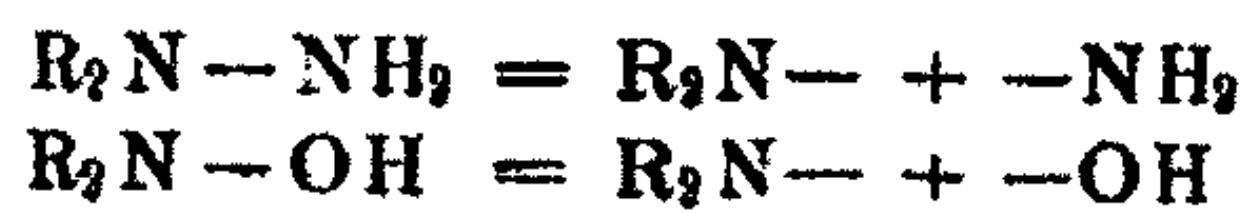
Die beiden letzten Reactionen betreffen die Synthese des Hydroxylamins und  $\beta$ -Methylhydroxylamins aus Ammoniak resp. Methylamin und Wasser. Auch hier findet man zwischen den beobachteten Constanten der fertigen Verbindung und der Summe der optischen Aequivalente der Theilstücke eine sehr befriedigende Uebereinstimmung.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich also, dass die nach den beiden Typen:



gebildeten Körper, in welchen R ein Radical oder auch Wasserstoff darstellt, sich wesentlich anders verhalten als das Wasserstoffperoxyd. Der spectrometrische Werth, und namentlich die zuverlässigere und brauchbarere Constante, die Molekularrefraction, erweist sich bei

den Repräsentanten der genannten beiden Klassen als annähernd gleich der Refractionssumme ihrer Bestandtheile:



Die optischen Werthe des Wasserstoffhyperoxydes entsprechen dagegen nicht der Gleichung



sondern sie sind viel grösser.

Ich schliesse hieraus, dass die Constitution der drei Arten von Körpern nicht die nämliche ist, und, da diejenige der Hydrazine und der Hydroxylamine den obigen, allgemein angenommenen Formeln durchaus entspricht, so betrachte ich das Resultat der vorstehenden Beobachtungen als eine weitere Bestätigung der Annahme, dass das Wasserstoffhyperoxyd in anderer Weise constituirt ist und ein Derivat des vierwerthigen Sauerstoffs von der Form



bildet.

Aus der vorstehenden Reactionstabelle ergibt sich bereits implicite, dass die Atomrefractionen des Stickstoffs der Gruppe  $NH_2$  in den Hydrazinen der Atomrefraction des Ammoniakstickstoffs annähernd gleich sein müssen. Im Folgenden sind die betreffenden Werthe für jeden der untersuchten Körper zusammengestellt.

		$r_z$	$r_{Na}$
Phenylhydrazin	$C_6H_5 \cdot NH-NH_2$	2.17	2.27
us. Methylphenylhydrazin	$(CH_3)(C_6H_5)N-NH_2$	2.36	2.50
us. Dimethylhydrazin	$(CH_3)_2N-NH_2$	2.42	2.62
us. norm. Butylmethylhydrazin	$(C_4H_9)(CH_3)N-NH_2$	2.45	2.63
Hydrazin	$H_2N-NH_2$	2.20	2.33
Hydroxylamin	$HO-NH_2$	2.35	2.51
$\beta$ -Methylhydroxylamin	$HO-NH(CH_3)$	2.33	2.48
	Mittelwerthe:	2.33	2.48

Diese Atomrefractionen  $r_z$  resp.  $r_{Na}$  des Hydrazinstickstoffs wurden in der gewöhnlichen Weise abgeleitet, indem man bei den vier ersten Körpern von der Molekularrefraction das optische Aequivalent von  $RNH$  resp.  $RR'N$  abzog und von dem Rest für  $NH_2$  noch den Werth von  $H_2$  subtrahirte. Für die Atomrefraction des Stickstoffs in den Resten  $RNH$  und  $RR'N$  wurden die früher <sup>1)</sup> von mir bei den Aminen festgestellten Mittelwerthe benutzt. Beim Hydrazin selbst wurde der spectrische Werth von vier Wasserstoffatomen subtrahirt, und der Rest für  $N_2$  halbirt. Bei den Hydroxylaminen ergab sich die Atomrefraction des Stickstoffs, indem die spectrischen Aequivalente von  $HO- + H_2$

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. 16, 505 (1895).



resp.  $\text{HO} - + \text{H} + \text{CH}_3$  von den Molekularrefractionen abgezogen wurden.

Die Hydrazine und die Hydroxylamine zeigen, wie ersichtlich, sehr annähernd gleiche Werthe, deren Abweichungen um so geringer anzuschlagen sind, als die gesammten Versuchsfehler sich in diesen kleinen Zahlen concentriren. Aus dem Ammoniak ergeben sich nun nach Abzug der optischen Aequivalente von  $\text{H}_3$ , die Atomrefractionen des Stickstoffs zu

	$r_{\alpha}$	$r_{\text{Na}}$
Ammoniak	2.32	2.50

mit den obigen Mittelwerthen fast absolut übereinstimmend. Die Atomrefractionen  $r_{\alpha}$  und  $r_{\text{Na}}$  des Stickstoffs sind also im Ammoniak, in den Hydrazinen und in den Hydroxylaminen nahezu gleich.

Sehr merkwürdig ist es nun, dass der Stickstoff im molekularen Zustande nicht etwa eine grössere, sondern sogar eine etwas kleinere Atomrefraction besitzt, nämlich:

	$r_{\alpha}$	$r_{\text{Na}}$
Stickstoffgas	?	2.21

während die Atomrefraction des Sauerstoffs im gasförmigen oder flüssigen Elemente grösser ist als im Wasser und sogar noch grösser als im Wasserstoffhyperoxyd, Also auch in dieser Beziehung verhält sich Wasserstoffhyperoxyd völlig abweichend vom Hydrazin oder Hydroxylamin.

Dem gänzlich verschiedenen refractometrischen Verhalten des molekularen Sauerstoffs und Stickstoffs und der correspondirenden Wasserstoffverbindungen entspricht auch eine anderweitige frappante Verschiedenheit jener Elemente. Während sich die Sauerstoffmolekeln durch elektrische Entladungen leicht dissociiren und zu Ozontraden combiniren lassen, der Sauerstoff ferner auch einer Umwandlung fähig ist, welche in neuester Zeit von van 't Hoff und seinen Schülern näher studirt und als »Activirung« bezeichnet wird, ist nichts dergleichen beim Stickstoff bekannt. Den eigenartigen Charakter, welchen der molekulare Sauerstoff auch in optischer Hinsicht besitzt, zeigt der molekulare Stickstoff in keiner Weise, während der Diazostickstoff seine Besonderheit wie im chemischen, so auch im optischen Verhalten in ausgesprochenstem Maasse erkennen lässt. So fand ich zum Beispiel

im Diazoessigester,  $\begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix}$ , für die Atomrefraction des

Stickstoffatoms die Werthe:

	$r_{\alpha}$	$r_{\text{Na}}$
Diazoessigester	4.21	4.22,

welche also die Werthe für die Atomrefraction des Stickstoffs im molekularen Zustande, im Ammoniak, in den Hydrazinen und Hydroxylaminen weit übertreffen.

Es scheint mir nach alledem, dass, entgegen der schematischen Formulirung, die Molekel des Stickstoffgases in wesentlich anderer Weise constituirt sein dürfte, als diejenige des Sauerstoffgases, es wäre aber zur Zeit noch verfrüht, eine Vorstellung über die Natur dieses constitutiven Unterschiedes zu äussern.

Heidelberg, im December 1896.

**28. Adolf Jolles: Ueber das Auftreten und den Nachweis von Nucleohiston im Harn.**

[Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. Max und Dr. Adolf Jolles in Wien.]

(Eingegangen am 30. December.)

Als Harnbestandtheil ist das Nucleohiston, soweit ich aus der Literatur entnehmen konnte, bisher noch nie gefunden worden, hingegen gelang es Kolisch und Burian<sup>1)</sup> in einem einzigen Falle von Leukämie das eine Spaltungsprodukt — das Histon, im Harn nachzuweisen. — Im Nachstehenden gestatte ich mir nun, über den Nachweis des Nucleohistons als Kernsubstanz im Harn zu berichten.

Im October v. J. erhielt ich einen von einem Falle von Pseudo-leukämie stammenden Harn zur Untersuchung, bei welchem durch Zusatz von Essigsäure ein starker Niederschlag beobachtet werden konnte.

In der Annahme, dass dieser durch Essigsäure ausgefällte Körper Nucleoalbumin wäre, habe ich den Essigsäure-Niederschlag abfiltrirt, in verdünntem kohlensauren Natron gelöst und schwefelsaure Magnesia bis zur Sättigung eingetragen. Ich erzielte hierbei jedoch nur eine sehr schwache Trübung, die in gar keinem Verhältnisse zu dem durch blossen Zusatz von Essigsäure hervorgerufenen Niederschlage stand.

Durch Verarbeitung von circa  $\frac{1}{2}$  Liter Harn in obiger Weise vermochte ich in dem Filtrerrückstande noch keine Phosphor-Reaction zu erhalten; hingegen konnte schon in dem aus circa 150 ccm Harn erhaltenen Essigsäure-Niederschlage, welcher mehrmals zur Reinigung in Alkali gelöst und durch Essigsäure gefällt worden war, Phosphorsäure qualitativ deutlich constatirt werden.

Die relativ starke Phosphor-Reaction einerseits, und die Nichtfällbarkeit durch Sättigung mit schwefelsaurer Magnesia andererseits, liessen schon mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass es sich bei dem durch Essigsäure fällbaren Eiweisskörper um Nucleohiston

<sup>1)</sup> Zeitschrift für klinische Medicin, Bd. XXIX, S. 374.

handeln dürfte. Zur näheren Charakterisirung dieses Körpers wurde der durch Essigsäure fällbare Eiweisskörper aus einer zweiten Harnprobe, bei welcher die Trübung in noch höherem Maasse auftrat, als bei der ersten Harnprobe, in nachstehender Weise isolirt:

Circa 600 ccm Harn wurden etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade bei circa 60–70° erwärmt, und der Harn hierauf filtrirt. Das Filtrat wurde in einem entsprechenden Schüttelcylinder mit Essigsäure vorsichtig versetzt und — um den entstandenen, sehr fein vertheilten Niederschlag schneller und vollständiger zum Absetzen zu bringen — mit etwas Kieselguhr kräftig geschüttelt. Nachdem sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hatte, wurde er auf einem Filter gesammelt. Das Filter sammt Niederschlag wurde hierauf in ein Erlenmeyer-Kölbchen gebracht, mit verdünnter Natronlauge (ca. 4 pCt.) digerirt und dann filtrirt. Das Filtrat, in welchem sich der gelöste Eiweisskörper befand, wurde neuerdings mit Essigsäure gefällt, und die Reinigung des Eiweisskörpers noch zweimal wiederholt. Um den zum dritten Male mit Essigsäure gefällten Eiweisskörper, welcher in so fein vertheiltem Zustande in der Flüssigkeit suspendirt war, dass er sich nicht vollkommen zu Boden setzte, vollständiger und schneller zum Absetzen zu bringen, wurde das Gemisch mit dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols versetzt und kräftig geschüttelt. Schon nach relativ kurzer Zeit setzte sich der Niederschlag zu Boden, derselbe wurde auf dem Filter gesammelt, mit warmem Alkohol und kaltem Aether behandelt, im Exsiccator und dann bei 100° C. bis zur Gewichtconstanz getrocknet.

Die gesammte trockene Substanz wog 0.1936 g.

Diese Menge wurde in einem Gemisch aus 2 Theilen Salpeter und 1 Theil Soda verascht, die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon gefällt, der gelbe Niederschlag auf dem Filter mit möglichst warmem verdünnten Ammoniak (1 Theil Ammoniakflüssigkeit, 3 Th. Wasser) gelöst, die erhaltene Lösung annähernd mit Salzsäure neutralisirt, abgekühlt, hierauf die Phosphorsäure in bekannter Weise durch Magnesiummischung gefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt.

0.1936 g trockene Substanz gaben 0.0217 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.00609 P, in Procenten ausgedrückt : 3.14 pCt.

Nach Lilienfeld (Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. XVIII, S. 480) zeigt das reine Nucleohiston im Mittel einen Phosphor-Gehalt von 3.025 pCt. Die obige Zahl giebt somit ein gut übereinstimmendes Resultat. Ich habe auch aus einer 3. Harnprobe das Nucleohiston in obiger Weise rein dargestellt und den Phosphor-Gehalt bestimmt. Allerdings mussten, da der Essigsäure-Niederschlag in bedeutend geringerem Grade auftrat, als bei der 1. und 2. Harnprobe, ca. 1200 ccm Harn verarbeitet werden.



Es resultirte:

0.1382 g trockene Substanz gaben 0.0161 g  $Mg_2P_2O_7 = 0.0045 P$ ,  
in Procenten ausgedrückt: 3.25 pCt. P.

Im zweiten Falle ist der P-Gehalt um ein Minimales erhöht, vermuthlich infolge der Spuren von Nucleoalbumin, welche dem Essigsäure-Niederschlage beigemischt waren. Jedenfalls fühle ich mich schon nach den erhaltenen Phosphor-Bestimmungen für berechtigt, den untersuchten Körper als Nucleohiston anzusprechen.

Zum sicheren Nachweise des Nucleohistons war ich nunmehr bemüht, die charakteristischen Spaltungsprodukte dieses Körpers festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde der gewonnene Eiweisskörper wiederholt zur Reinigung in bereits angegebener Weise in Alkali gelöst und durch Essigsäure gefällt und dann zum Nachweise der Spaltungsprodukte benutzt. An die Abspaltung der Nucleinsäuren, sowie an die Isolirung der Nucleinbasen (Adenin und Hypoxanthin) konnte ich leider wegen Mangel an Material nicht herantreten.

Ich habe demzufolge versucht, das basische Spaltungsprodukt des Nucleohistons, das Histon, nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurde ein Theil des Niederschlages mit circa einprocentiger Salzsäure mehrere Stunden behandelt, dann filtrirt, und zu einem Theile des salzsäurehaltigen Filtrates Ammoniak zugesetzt. Es konnte sofort das Auftreten einer starken Trübung beobachtet werden, welche sich nach kräftigem Schütteln in Form eines flockigen Niederschlages allmählich zu Boden setzte. Diese Reaction ist für das Histon charakteristisch. Ein anderer Theil des salzsäurehaltigen Filtrates gab mit Natronlauge und Kupfersulfat schon in der Kälte starke Biureaction. Endlich wurde die Coagulirbarkeit des Eiweisskörpers in der Hitze constatirt, wobei das entstehende Coagulum sich in Mineralsäuren sehr leicht auflöste.

Somit zeigte das durch Einwirkung von Salzsäure erhaltene Spaltungsprodukt alle charakteristischen Eigenschaften des Histons, und es ist wohl nunmehr ausser Zweifel, dass der in dem untersuchten pseudoleukämischen Harn durch Essigsäure fällbare Eiweisskörper mit dem Nucleohiston identisch ist.

29. R. Nietzki und Ed. Burckhardt: Ueber chinoiderivate  
des Phenolphthaleins.

[Eingegangen am 12. Januar.]

Vor längerer Zeit haben Nietzki und Schröter<sup>1)</sup> durch Oxydation des Fluoresceinätheresters den chinoiden Fluoresceinester dargestellt, aus welchem dann der chinoider Diäthyläther und der Monohydroxyäther erhalten wurde, und zeigten ferner, dass alle diese Verbindungen neben dem lactoiden Diäthyläther bei alkalischer Aethylierung mit Bromäthyl entstehen<sup>2)</sup>.

Wir haben nun unsere Versuche auch auf das Phenolphthalein ausgedehnt und theilen nachstehend die Resultate dieser Untersuchungen mit.

Wir haben zunächst Phenolphthalein in alkalischer Lösung mit Bromäthyl ätherificirt und erhielten ausschliesslich einen farblosen Diäthyläther, welcher mit dem von Herzig<sup>3)</sup>, sowie von Haller und Guyot<sup>4)</sup> dargestellten Aether (Schmp. 122°) identisch war, und dessen lactoide Constitution von letzteren Chemikern durch die Ueberführung des Reductionsproductes in den Triäthyläther erwiesen wurde.

Zur Darstellung eines chinoiden Aethers schlugen wir das beim Fluorescein befolgte Verfahren ein.

Der Carboxylester des Phenolphthaleins ist bereits von Herzig<sup>5)</sup> beschrieben worden.

Derselbe wurde mit folgendem (dem Herzig'schen im Prinzip entsprechenden) Verfahren dargestellt:

Phenolphthalein wird in ziemlich viel Alkohol gelöst, diese Lösung unter Abkühlen mit Salzsäure nahezu gesättigt, und das Ganze einige Tage gut verstopft stehen gelassen. Dann erwärmt man 3–4 Stunden auf dem Wasserbade, engt die Flüssigkeit etwas ein, und giesst auf Eis.

Die entstehende körnige Masse wird in Aether gelöst, die Lösung einige Male mit Sodalösung geschüttelt, und schliesslich der Aether verdampft. Durch Krystallisation mit verdünntem Alkohol

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 44.

<sup>2)</sup> Die von O. Fischer und E. Hepp ausgesprochene Behauptung (diese Berichte 28, 396), dass bei der Behandlung von Fluorescein mit Jodmethyl bei Gegenwart von Alkali nur der chinoider Dimethyläther entstände, kann ich nicht bestätigen, es entstehen auch hier beide Mono- und beide Dimethyläther, nur bereitet die Trennung derselben einige experimentelle Schwierigkeiten

R. Nietzki.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 3258, 29 158.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 120, 296.

<sup>5)</sup> Wiener Monatshefte 13 (1892) 424.

oder mit Chloroform erhält man den Körper in farblosen Blättchen vom Schmp. 156–158°. (Herzig giebt 150–152° an.)

Der Ester ist in Sodalösung unlöslich, löst sich jedoch in Alkalihydrat ohne erhebliche Veränderung.

Bei unseren Versuchen, den Körper zum chinoïden Phtaleïnäther zu oxydiren, waren wir nicht glücklicher als Herzig<sup>1)</sup> seiner Zeit gewesen ist.

Setzte man zu der alkalischen Lösung rothes Blutlaugensalz, so färbte sich dieselbe violett, und es konnten schliesslich mit violetter Farbe in Alkohol lösliche Flocken erhalten werden, doch stand die Menge des Farbstoffes in keinem Verhältniss zur angewandten Substanz, und die Reindarstellung der Ersteren scheiterte an der mangelnden Krystallisationsfähigkeit. Da kamen uns nun die beim Fluoresceïn und Eosin gemachten Erfahrungen zu Gute. Während Fluoresceïn sowohl in chinoïder als in lactoïder Form zu existiren scheint und dem entsprechend beide Klassen von Aethern bildet, scheint das Eosin ausschliesslich chinoïder Natur zu sein. Es bildet bei der Aetherification direct den Carboxylester und den chinoïden Diäther. Ein lactoïder Diäther scheint nicht erhältlich zu sein.

Wir haben daher den Phenolphthalinester in ein Bromderivat übergeführt. Löst man denselben in Eisessig und fügt Brom hinzu, so absorbirt er davon vier Moleküle, ein Ueberschuss wirkte aber nicht, wie wir gehofft hatten, oxydirend auf das Phtalin. Der so entstehende Tetrabromphenolphthalinäther krystallisirt mit Eisessig in farblosen, bei 163° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{16}O_4Br_4$

Procente: C 39.7, H 2.41, Br 48.19.

Gef. . . . . 40.16, . . . 2.54, . . . 48.78.

Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird der Körper in ein bei 231° schmelzendes Diacetylderivat übergeführt.

Analyse: Ber. für  $C_{27}H_{14}O_4Br_4(C_2H_3O)_2$ .

Procente: C 41.71, H 2.67.

Gef. . . . . 41.81, . . . 2.93.

Der Tetrabromphenolphthalinäther löst sich, wenn völlig rein, in Alkalien farblos; fügt man zu der alkalischen Lösung (es werden etwas mehr als 4 KOH zugesetzt) Ferricyankalium, so entsteht sofort eine tiefblaue Färbung. Lässt man nach dem Eintragen der berechneten Menge einige Stunden stehen, so erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von blauen Flocken. Die ausgeschiedene Substanz ist das Kaliumsalz des chinoïden Tetrabromphenylphthalinäthers.

Der Niederschlag wird abgesaugt, auf Thontellern getrocknet und mit heissem Alkohol ausgezogen. Aus der eingeengten alkoholischen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3260.



Lösung scheidet sich das Salz nach längerem Stehen in grünschillernden derben Nadeln aus. Das Salz löst sich kaum im Wasser, leicht in Alkohol, und wird dann durch Wasserzusatz abgeschieden, unterscheidet sich also hierin wesentlich von den Kaliumsalzen der Eosinäther (Erythine), welche schwer löslich in Wasser und starkem Alkohol, aber leicht löslich in verdünntem sind. Die Analyse dieses Kaliumsalzes gab nicht besonders scharfe Zahlen, namentlich fielen die Kaliumbestimmungen stets zu niedrig aus, was wohl in einer theilweisen Dissociation des Salzes seinen Grund hat, vielleicht auch in der schweren Verbrennlichkeit, durch welche leicht eine Verflüchtigung von Kalium veranlasst werden konnte.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{13}Br_4O_4K$ .

Procente; C 37.71, H 1.85, Br 45.71, K 5.57.

Gef.                    37.70,    2.44,    45.32,    4.81, 4.83, 4.80.

Einen Zweifel an der Zusammensetzung lassen übrigens die Zahlen nicht zu, namentlich werden sie durch die unten angeführten Analysen des freien Esters ergänzt.

Die blauen Lösungen des Salzes werden durch Säuren gelb gefärbt, merkwürdigerweise wird der abgeschiedene Ester aber schon durch Kochen mit ganz verdünnten Säuren verseift, während er gegen Alkalien weit beständiger ist. Bei der Verseifung wurde das von A. v. Baeyer dargestellte Tetrabromphenolphthalein erhalten.

Zur Darstellung des freien Esters verfährt man am besten folgendermaassen.

Das blaue Kaliumsalz wird in Wasser angeschlämmt, und Benzol darüber geschichtet. Man säuert nun vorsichtig mit Essigsäure an und erwärmt unter Schütteln auf dem Wasserbade. Der Ester geht nun in die Benzollösung über und krystallisirt daraus nach dem Einengen in gelben benzolhaltigen Nadeln, welche beim Trocknen unter Verwitterung eine dunkelrothe Farbe annehmen. Aus Alkohol krystallisirt die Substanz in derben blutrothen Prismen, deren Schmelzpunkt bei  $210-215^{\circ}$  liegt.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{11}O_4Br_4$ .

Procente: C 39.87, H 2.11, Br 48.35.

Gef.                    39.35,    2.32,    49.39.

Während Phenolphthalein zwar in alkoholischer Lösung gefärbt ist, sich aber nicht auf der Faser fixiren lässt, ist dieser Aether ein ausgesprochener, ziemlich starker Farbstoff. Auf Wolle und Seide erzeugt er ein bei Tageslicht fast reines Blau, welches bei künstlicher Beleuchtung allerdings ziemlich violettstichig erscheint.

Das Verhalten des Farbstoffes ermöglicht einen sehr eleganten Versuch zur Demonstration der chemischen Färbetheorie. Säuert man die blaue Lösung des Alkalisalzes vorsichtig mit Essigsäure an, so

erscheint dieselbe schwach gelblich, oder in genügender Verdünnung fast farblos. Bringt man einen Seidenstrang oder Wollstrang hinein und erhitzt, so färbt sich dieser in der noch immer ungefärbten Lösung intensiv blau, ein Beweis, dass sich die thierische Faser der Farbsäure gegenüber wie ein Alkali verhält. Auch die thierische Haut nimmt bei Berührung mit dem freien Ester eine tief blaue Farbe an.

Durch weitere Aethylierung stellten wir nun den Diäthyläther dar.

Durch doppelte Umsetzung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat wurde das Silbersalz als blauer flockiger Niederschlag erhalten. Es erwies sich als zweckmässig, dasselbe im trockenen Zustande in Benzol zu suspendiren und die Einwirkung von Jodäthyl in dieser Lösung kalt vorzunehmen. Es tritt bald eine merkliche Reaction ein, und das blaue Salz wandelt sich in gelbes Jodsilber um. Die von diesem getrennte Benzollösung wird eingeengt und bis zu beginnender Trübung mit Ligroïn versetzt. Die bei längerem Stehen sich abscheidenden gelben Krystalle werden zunächst aus verdünntem Alkohol und schliesslich aus Ligroïn krystallisirt. Der Körper bildet schwefelgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $150-151^{\circ}$ , welche in Wasser und Alkalilauge unlöslich sind, sich aber in Alkohol, Benzol und Ligroïn lösen. Der Körper wurde für die Analyse bei  $120^{\circ}$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{18}O_4Br_4$ .

Procente: C 41.74, H 2.60, Br 46.37.

Gef. » 42.13, 41.66, » 2.77, 2.88, » 46.32.

Wird der Diäthyläther in Alkohol gelöst, die Lösung mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt und gekocht, so tritt partielle Verseifung desselben ein. Wasser fällt aus der Lösung farblose Flocken eines Monoäthyläthers, welcher am besten durch Krystallisation aus Chloroform rein erhalten wird.

Derselbe bildet farblose, bei  $237^{\circ}$  schmelzende Nadeln und löst sich in verdünnter Alkalilauge ohne Färbung.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{14}O_4Br_4$ .

Procente: C 39.87, H 2.11, Br 48.35.

Gef. » 39.36, » 2.41, » 48.60.

Da der Körper von dem isomeren Carboxyläther gänzlich verschieden ist, muss hier wohl der Hydroxyläther vorliegen; die Farblosigkeit der alkalischen Lösung deutet aber darauf hin, dass derselbe nur in der lactoïden Form existirt. Dafür spricht auch der Umstand, dass er sich mit grosser Leichtigkeit acetyliren lässt. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht er in ein Acetylderivat über, welches aus Eisessig in schönen farblosen Nadeln krystallisirt. Dieselben enthielten Krystallessigsäure, welche erst bei  $140^{\circ}$  entweicht. Der Schmelzpunkt liegt bei  $110-111^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{16}O_5Br_4$ .

Procente: C 40.91, H 2.27.

Gef. » » 40.95, » 2.58.

Wir versuchten nun Tetrabromphenolphthalein mit Alkali und Bromäthyl zu ätherificiren. Auf diese Weise konnte aber keiner der hier beschriebenen Körper erhalten werden. Die einzige aus dem Reactionsproduct isolirte Substanz ist ein farbloser Diäthyläther vom Schmelzpunkt 175°.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{18}O_4Br_4$ .

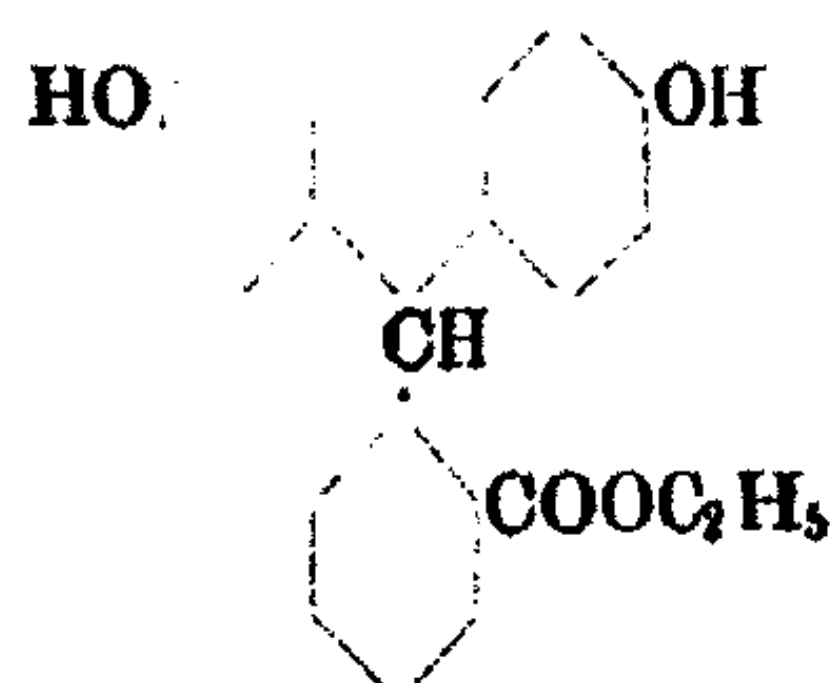
Procente: C 41.74, H 2.60.

Gef. „ „ 41.98, „ 2.79.

Ohne Zweifel liegt hier der lactoide Diäthyläther vor.

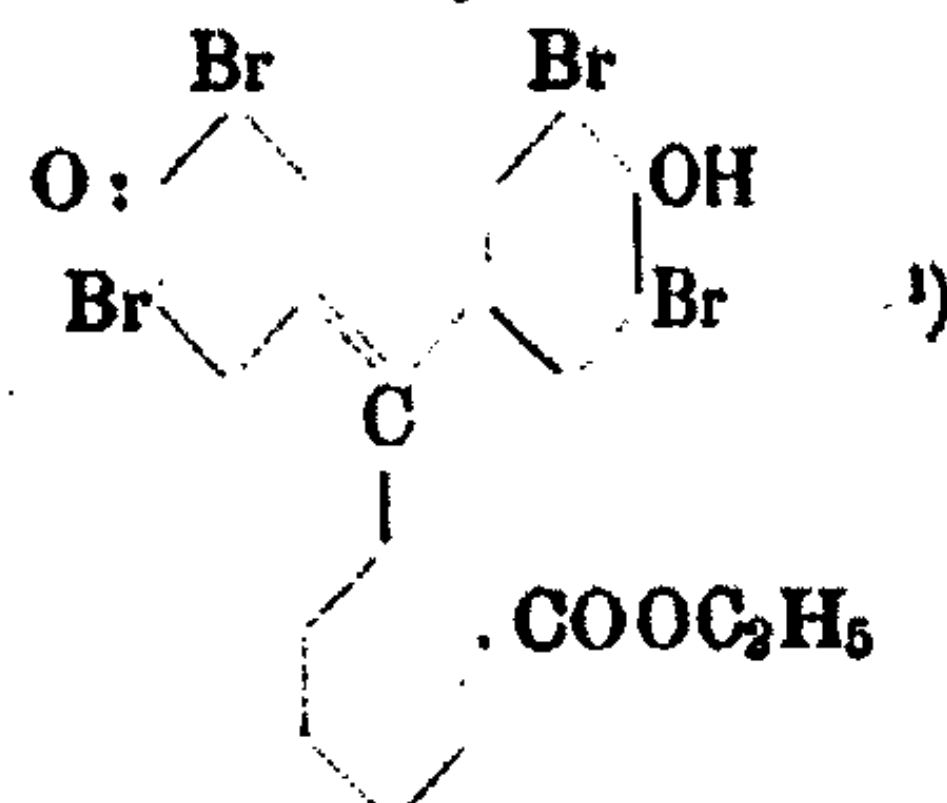
Theoretische Schlussbetrachtung.

Der Phenolphthalinester von Herzig:

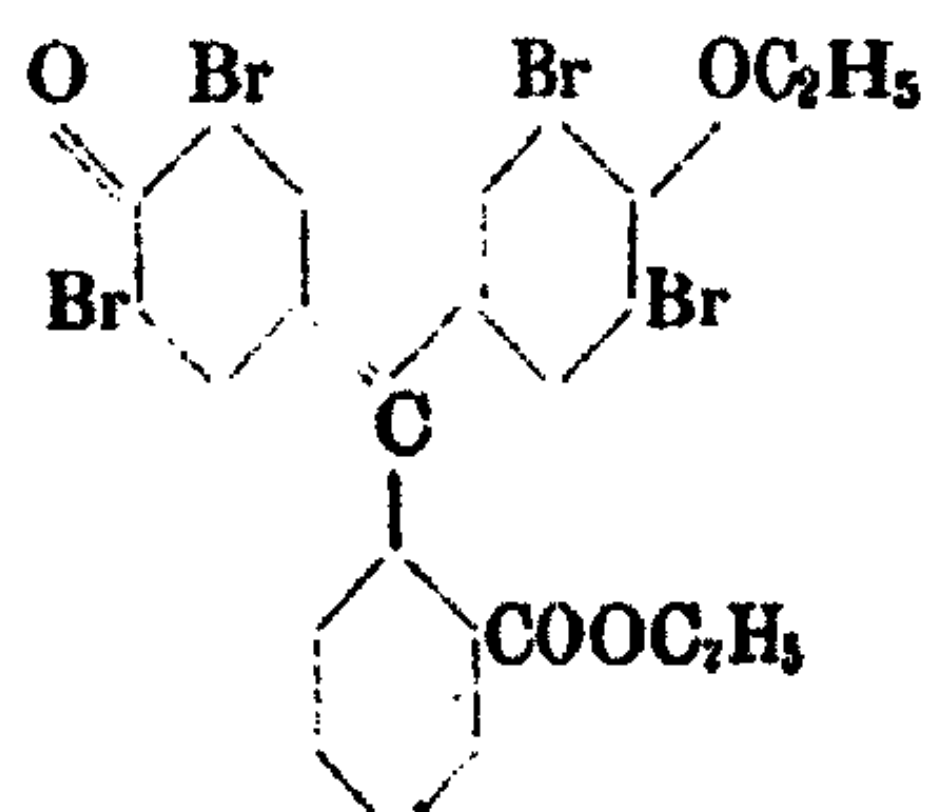


lässt sich nicht, wie der entsprechende Fluoresceinester zu einem chinoiden Phthalinester oxydiren; ein solcher entsteht aber leicht aus dem Tetrabromderivat.

Der chinoiden Tetrabrom-Phenolphthaleinester:



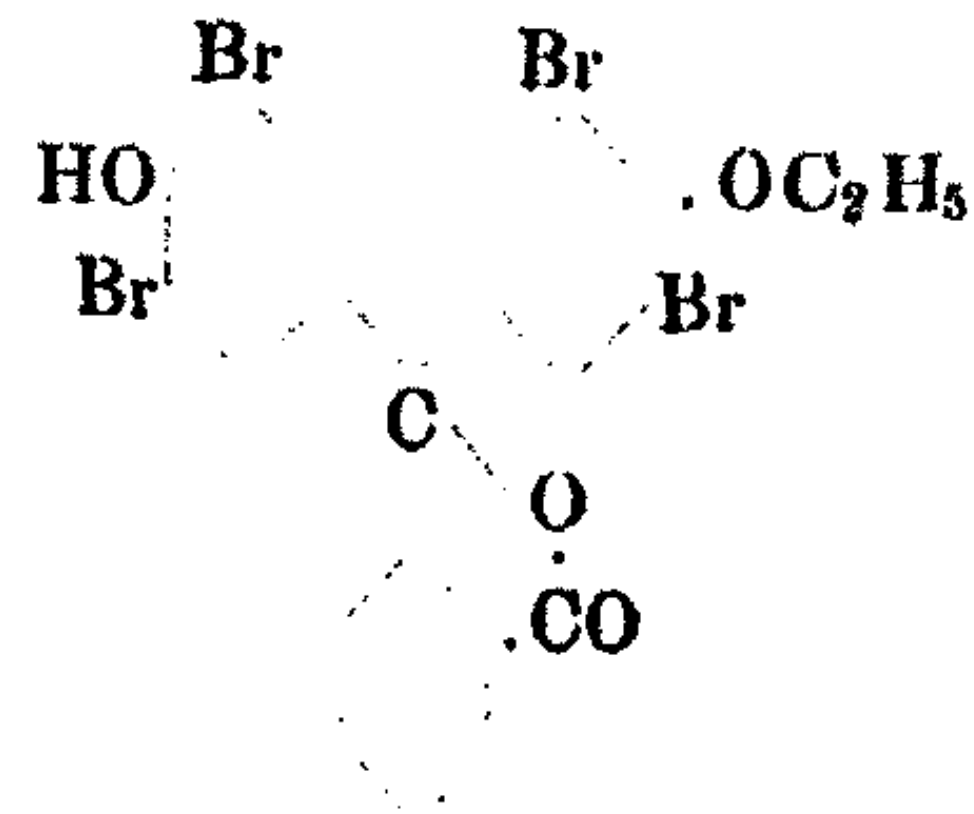
ist gelb gefärbt, färbt die Faser mit blauer Farbe an und bildet blaue Alkalisalze. Durch weitere Aethylirung geht er in den gelb gefärbten (chinoiden) Diäthyläther:



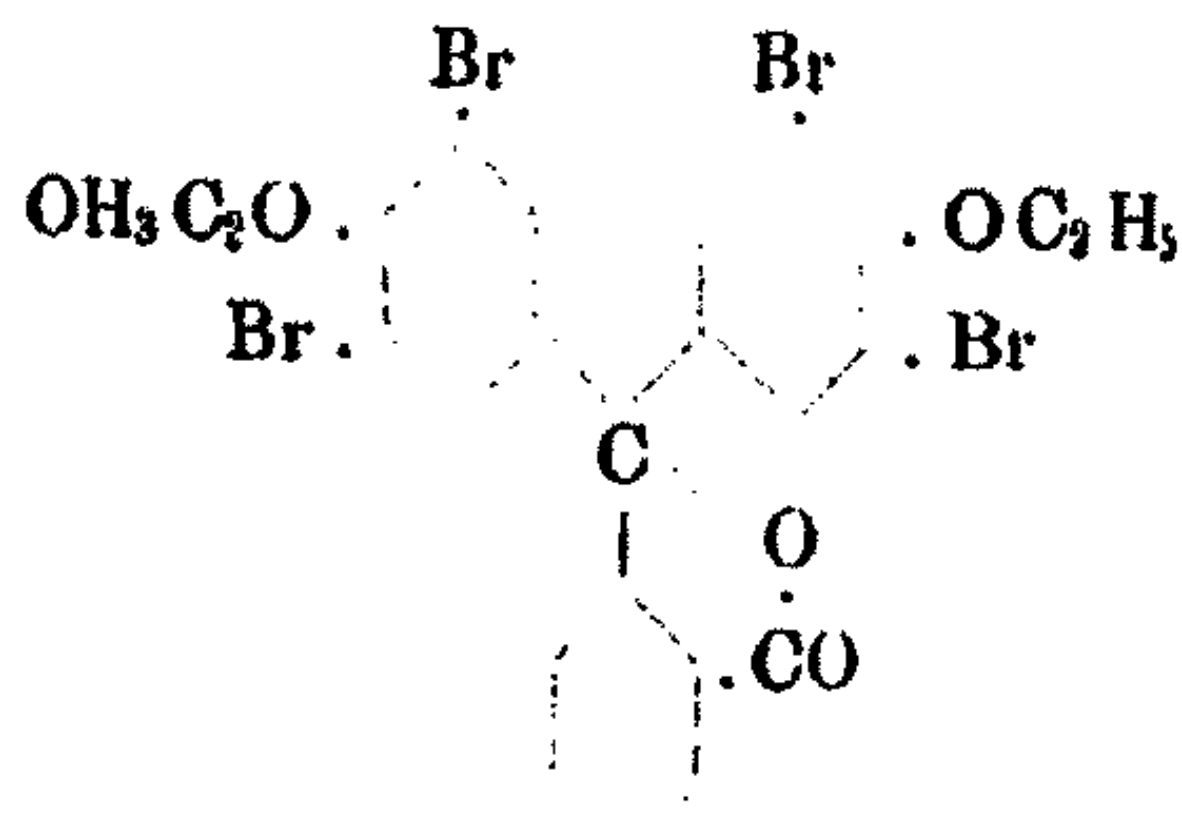
<sup>1)</sup> Auf die Stellung der Bromatome in dieser Formel soll kein besonderer Werth gelegt werden, dieselbe ist vorläufig willkürlich angenommen



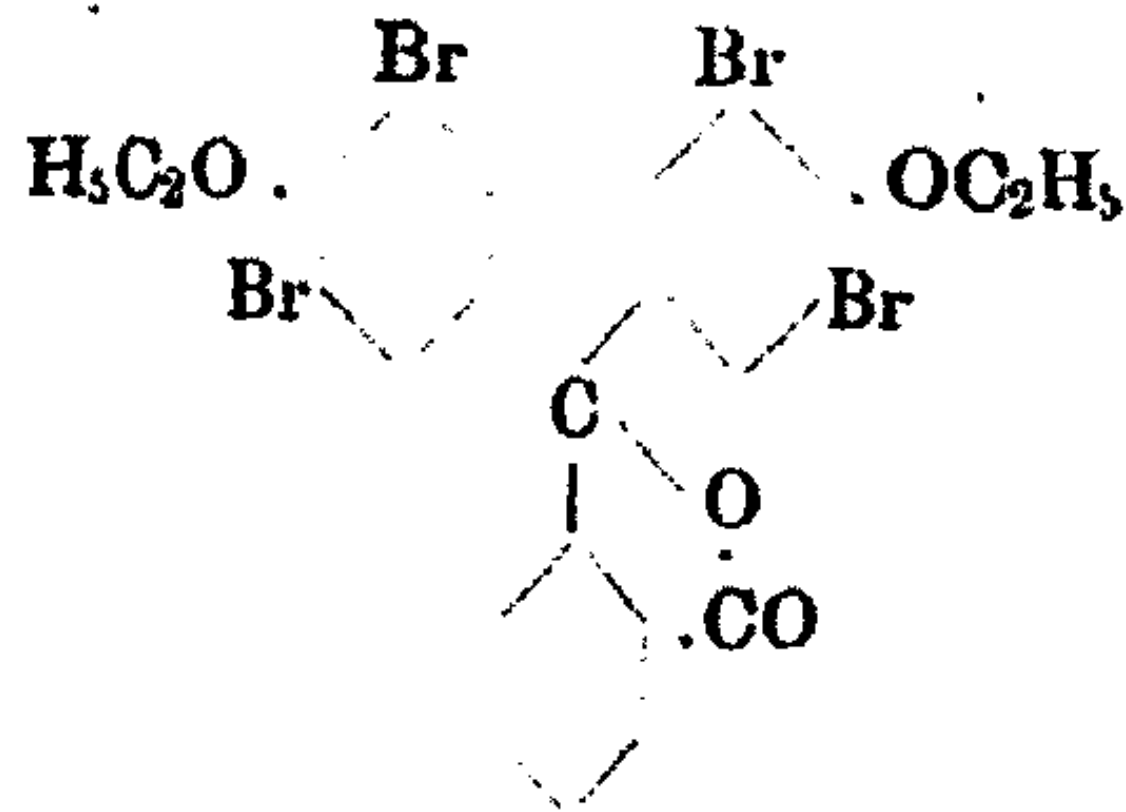
über. Durch Verseifen mit verdünnten Säuren entsteht der Mono-  
äthyl-Hydroxyläther, welcher bis jetzt nur in der lactoïden Form:



existirt. Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid entsteht daraus  
das Acetylderivat:



Bei Behandlung des von v. Baeyer dargestellten Tetrabrom-  
phenolphthaleïns mit Bromäthyl und Alkali konnte bis jetzt nur der  
lactoïde Diäthyläther



erhalten werden. Derselbe ist, wie der vorbeschriebene Monoäthyl-  
äther, farblos.

R. Nietzki's Laborat. für organ. Chemie an der Universität Basel.

90. R. Nietzki und F. Blumenthal: Ueber Dichinoyltrioxim und Tetranitrophenol.

[Eingegangen am 12. Januar.]

I. Dichinoyltrioxim.

Vor längerer Zeit stellte Goldschmidt durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf das sogenannte Dinitrosoresorcin (Dichinoyldioxim) das Dichinoyltetroxim dar, welches Nietzki und Schmidt später durch Reduction in das benachbarte Tetramidobenzol überführten. Bei der Darstellung dieses Tetroxims nach dem Goldschmidt'schen Verfahren beobachteten wir die Bildung eines Zwischenproductes, welches namentlich bei Vermeidung von überschüssigem Hydroxylamin stets in reichlicher Menge entsteht. Von dem Tetroxim unterscheidet sich der neue Körper durch seine Unlöslichkeit in Alkohol, sowie in fast allen indifferenten Lösungsmitteln, von Dinitrosoresorcin dadurch, dass er Eisensalze nicht mehr grün, sondern blutroth färbt. Am besten benutzt man für die Darstellung der Substanz die käufliche Dinitrosoresorcinpaste (als Solidgrün oder Chlorine in den Handel kommend) rührt dieselbe mit Wasser zu einem flüssigen Brei, versetzt etwa mit dem gleichen Volum Weingeist und fügt, dem Gehalt von Dinitrosoresorcin entsprechend,  $1\frac{1}{2}$  Mol. salzsaures Hydroxylamin hinzu.

Man erhitzt etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade, filtrirt und wäscht wiederholt mit warmem Alkohol aus.

Der Rückstand, welcher aus braungelben Krystallkörnchen besteht, ist, wie die Untersuchung zeigte, ziemlich reines Dichinoyltrioxim.

Da sich dasselbe aus keinem indifferenten Lösungsmittel umkrystallisiren lässt, bedient man sich für seine Reindarstellung zum Zweck der Analyse am besten des Ammoniaksalzes. Dasselbe krystallisirt bei längerem Stehen der ammoniakalischen Lösung in gelbrothen Nadeln, und kann durch Umkrystallisiren aus ammoniakhaltigem Wasser gereinigt werden. Es verliert beim Trocknen auf  $100^{\circ}$  sein Ammoniak ziemlich vollständig. Die Verbindung, welche jedenfalls mehrere Ammoniakmoleküle enthielt, geht bei längerem Liegen über Chlorcalcium in das primäre Ammoniaksalz über.

Durch Zersetzen des Salzes mit Salzsäure lässt sich das Trioxim rein erhalten. Es bildet ein braungelbes krystallinisches Pulver, welches sich, ohne zu schmelzen, bei ca.  $250^{\circ}$  unter Verpuffung zersetzt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N_3O_4$ .

Procente: C 39.34, H 2.78, N 22.95.

Gef. - > 40.10, 39.58, > 2.98, 2.98 < 23.40, 23.39.

Analyse: Berechnet für  $C_6H_4N_3O_4 \cdot NH_4$ .

Procente: C 36.00, H 4.00, N 28.00

Gef. » 35.67, » 4.49, » 28.00.

Für die Constitution des Dichinoyltrioxims sind (abgesehen von den möglichen Tautomerien) zwei Formeln möglich:



von welchen man die erste schlechtweg als benachbarte, die zweite als die unsymmetrische bezeichnen kann. Die bis jetzt vorliegenden Thatsachen gestatten noch nicht, zwischen diesen Formeln zu entscheiden.

Nach den vorliegenden Erfahrungen von Ilinski, Goldschmidt und Anderen wäre bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Substanz die Bildung eines innern Anhydrids zu erwarten gewesen.

Beim Erwärmen mit diesem Reagens konnten nur wenig erquickliche Producte erhalten werden. Besser verlief die Einwirkung in der Kälte. Uebergiesst man das reine Trioxim mit etwa der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid, so verwandelt sich die gelbe Substanz im Lauf einiger Tage in eine farblose Krystallmasse. Obwohl der Körper sich in heissem Wasser oder Alkohol leicht löst, lässt er sich doch nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren. Die einzige Art, ihn für die Analyse möglichst rein zu erhalten, war, ihn aus reinem Material zu bereiten und successive mit Wasser, Alkohol und Aether zu waschen.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz zeigte, dass hier kein Anhydrid, sondern ein Diacetylderivat vorlag:

Analyse: Ber. für  $C_6H_3N_3O_4(C_2H_3O)_2$ .

Procente: C 44.94, H 3.37, N 15.73,

Gef. » 45.04, » 3.33, » 15.56.

Der Körper schmilzt bei  $142^\circ$ .

Sehr interessant ist das Verhalten dieser Substanz bei weiterer Einwirkung von Acetanhydrid. Während beim Kochen des Trioxims mit diesem Reagens ziemlich vollständige Zersetzung eintritt, verträgt das einmal gebildete Acetylderivat diese Behandlung ganz, gut und beim Eingiessen des Reactionsproductes in verdünnten Alkohol scheiden sich fast farblose, sternförmig gruppirte Nadeln aus.

Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei  $181^\circ$ , und die Analyse zeigte, dass hier wieder die Acetylgruppen abgespalten und das gesuchte Anhydrid entstanden war.



Die Analyse führte zu der Formel:  $C_6H_3N_3O_3$ ; es war somit ein Molekül Wasser von dem Trioxim abgespalten, vermuthlich hatte also eine Anhydrisation zwischen zwei Oximgruppen stattgefunden.

Analyse: Ber. Procente: C 43.63, H 1.82, N 25.46,  
Gef. » » 43.59, » 2.20, » 25.80.

Interessant ist, dass dieses Anhydrid mit Ferrosalzen (nicht mit Ferrisalzen) eine intensiv grüne Färbung bildet. Versetzt man die wässrige Lösung des Anhydrids mit Eisensulfatlösung, so entsteht ein dunkelgrüner krystallinischer Niederschlag. Das entstehende Eisensalz lässt sich aus Essigäther leicht krystallisirt erhalten. Der Eisengehalt stimmt auf die Formel  $(C_6H_3N_3O_3)_2Fe$ .

Analyse: Ber. Procente: Fe 14.58.  
Gef. » » 14.71.

## 2. Triamidophenol.

Reducirt man das Trioxim unter möglichster Vermeidung einer lebhaften Reaction mit Zinnchlorür und Salzsäure, so entsteht eine farblose Lösung, aus welcher sich jedoch nichts ausscheidet. Versetzt man dieselbe mit Schwefelsäure und Alkohol, so krystallisirt das Sulfat einer neuen Base aus. Dieses Salz ist in Wasser äusserst schwer löslich. Es löst sich jedoch leicht in verdünnter Salzsäure und lässt sich aus dieser Lösung durch Alkohol und etwas Schwefelsäure wieder abscheiden, ein Verhalten, welches zu seiner Reinigung benutzt wurde.

Die Analyse zeigte, dass hier das zweisäurige Sulfat eines Triamidophenols vorlag.

Analyse: Ber. für  $C_6H_9N_3O \cdot H_2SO_4$ .  
Procente: C 30.38, H 4.64, N 17.80,  $SO_4H_2$  41.52.  
Gef. » » 30.83, 30.09, » 5.08, 5.43, » 18.32, 18.36, » 41.61.

Das neue Triamidophenol giebt, ähnlich seinem aus Pikrinsäure dargestellten Isomeren, mit Eisenchlorid und anderen Oxydationsmitteln eine blaue Färbung. Auch ein Pikrat der Base wurde dargestellt und analysirt; dasselbe entsprach der Formel  $C_6H_9N_3O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Analyse: Ber. Procente: N 22.83.  
Gef. » » 22.80.

Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde ein in heissem Alkohol und Wasser schwer lösliches, bei  $230^\circ$  schmelzendes Acetylderivat erhalten.

Die Analyse zeigte ein Triacetylderivat,  $C_6H_6N_3O(C_2H_5O)_3$ , an.

Analyse: Ber. Procente: C 54.34, H 5.66, N 15.85.  
Gef. » » 54.71, » 6.06, » 16.05.

Behandelt man dieses Acetylderivat nochmals mit Acetanhydrid, so entsteht daraus eine bei  $211^\circ$  schmelzende, erheblich leichter in Alkohol lösliche Substanz.

Die Analyse liess, namentlich durch den niedrigeren Stickstoffgehalt, erkennen, dass hier das Tetracetylderivat vorlag.

Analyse: Ber. für  $C_8H_5N_3O(C_2H_3O)_4$ .

Procente: C 54.72, H 5.53, N 13.68.

Gef. » » 54.50, » 5.60, » 13.75.

### 3. Tetranitrophenol.

Für die Oxydation des Trioxims sind eine Reihe von Versuchen angestellt worden. Einmal konnte hier bei Oxydation mit Ferricyanalkalium ein Dinitrosochinonoxim entstehen, während bei der Behandlung mit Salpetersäure die Bildung eines der noch wenig gekannten Isomeren der Pikrinsäure zu erwarten war.

Weder in der einen noch in der anderen Weise konnte eine glatte Oxydation erzielt werden, bei Anwendung von Salpetersäure (selbst von ziemlich verdünnter) war diese stets von einer Nitrirung begleitet, und das Endresultat ist ein Tetranitrophenol. Für die Darstellung dieser Substanz muss mit einiger Vorsicht zu Werke gegangen werden. Behandlung mit kalter rauchender, oder Erwärmen mit weniger concentrirter Salpetersäure führte meistens zur Bildung von Oxalsäure. Schliesslich befolgten wir das folgende Verfahren: 1 Theil des Trioxims wurde in 3 Theile Salpetersäure von 1.30 spec. Gewicht eingetragen, das Gemisch in Eiswasser gekühlt, und noch 1 Theil Salpetersäure von 1.39 spec. Gew. hinzugegeben. Man lässt unter bisweiligem Schütteln in Eiswasser stehen. Unter langsamer Entwicklung von rothen Dämpfen geht das Oxim in Lösung, und nach etwa 4—6 Stunden erhält man eine klare dunkelgelbe Flüssigkeit. Man lässt diese zweckmässig noch 12 Stunden stehen. Für die Gewinnung dieser Substanz wurden zwei Verfahren mit fast gleichem Erfolg eingeschlagen.

1) Man verdünnt mit Wasser und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Die ätherischen Auszüge werden mit ziemlich concentrirter Pottaschelösung geschüttelt, wobei sich ein schwer lösliches Kaliumsalz abscheidet.

2) Man übersättigt unter Zusatz von etwas Eis die ganze Salpetersäure mit Pottasche, wobei ebenfalls das Kaliumsalz abgeschieden wird.

In beiden Fällen wird dieses Salz in heissem Wasser gelöst, etwa vorhandenes Kaliumcarbonat mit Essigsäure abgesättigt, und die heisse Lösung mit Chlorbaryum versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das Baryumsalz aus, welches durch Umkrystallisiren gereinigt, je nach Grösse der Krystalle hellgelbe bis dunkelgelbe Prismen mit violettem Flächenschimmer bildet.

Das freie Tetranitrophenol erhält man aus diesem Baryumsalz durch möglichst genaues Zersetzen mit Schwefelsäure und Eindunsten der Lösung bei mässiger Temperatur, oder Ausschütteln mit Aether

aus derselben. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus schwierig, Salzsäure scheidet es aus der Lösung leicht und vollständig ab. Es löst sich ausserdem leicht in Eisessig und Essigäther, sehr wenig in Benzol und Ligroin. Zur weiteren Reinigung krystallisirt man es am besten aus Essigäther um.

Es schmilzt bei 130°, häufig unter gleichzeitiger ziemlich heftiger Explosion.

Im Allgemeinen gehört das Tetranitrophenol zu den sehr leicht zersetzlichen Substanzen. Waschen mit Alkalihydraten, ja sogar Carbonaten, zersetzt es in noch nicht weiter ermittelter Weise. Für seine Krystallisation diente uns zu Anfang häufig Eisessig. Als einmal eine grössere Menge des Körpers, welchem von der Abscheidung her etwas Salzsäure anhaftete, auf diesem Wege gereinigt werden sollte, trat in der Siedehitze des Eisessigs plötzlich eine heftige Reaction unter Entwicklung rother Dämpfe ein, welche zu völliger Zersetzung der Substanz führte.

Tetranitrophenol sowohl wie seine Salze sind ausserordentlich explosiv; so explodirte einmal das Kaliumsalz beim Auskratzen der Porzellanschale, und bei Bestimmungen der Zersetzungstemperatur im Capillarröhrchen wurde wiederholt das als Bad dienende Becherglas durchgeschlagen. Im freien Zustande bildet das Tetranitrophenol goldgelbe breite Nadeln mit violetter Flächenschimmer. Es ist ein ausgesprochener Farbstoff, färbt Wolle und Seide in etwas röthlicherem Ton als Pikrinsäure (fast wie Dinitronaphtol) und übertrifft diese an Färbevermögen wohl um das Doppelte.

Analyse: Ber. für  $C_6H(NO_2)_4OH$ .

Procente: C 26.23. H 0.73, N 20.47.

Gef. » » 26.19, 26.32, » 1.00, 0.97, » 20.73.

Analyse: Ber. für  $C_6H(NO_2)_4O_2Ba$ .

Procente: C 20.78 H 0.29 N 16.16 Ba 19.77,

Gef. » » 21.23 20.63 » 0.26 0.67 » 16.17 16.39 » 19.82 20.11 20.04.

Analyse: Ber. für  $C_6H(NO_2)_4ONa$ .

Procente: C 24.32, H 0.34, N 18.92, Na 7.77.

Gef. » » 24.16, » 0.72, » 19.27, » 7.82.

Das Natriumsalz krystallisirt in rothgelben Nadeln.

Verhältnissmässig schlecht stimmende Analysen wurden mit dem Kaliumsalz erhalten, obwohl wir dasselbe unter Umständen darstellten, welche einen Natriumgehalt ausschlossen.

Das Silbersalz, durch doppelte Zersetzung des Kalium- oder Natrium-Salzes mit Silbernitrat erhalten, bildet einen schön rothgelben krystallinischen Niederschlag. Derselbe ist sehr explosiv, doch kaum in höherem Maasse als das Kaliumsalz.

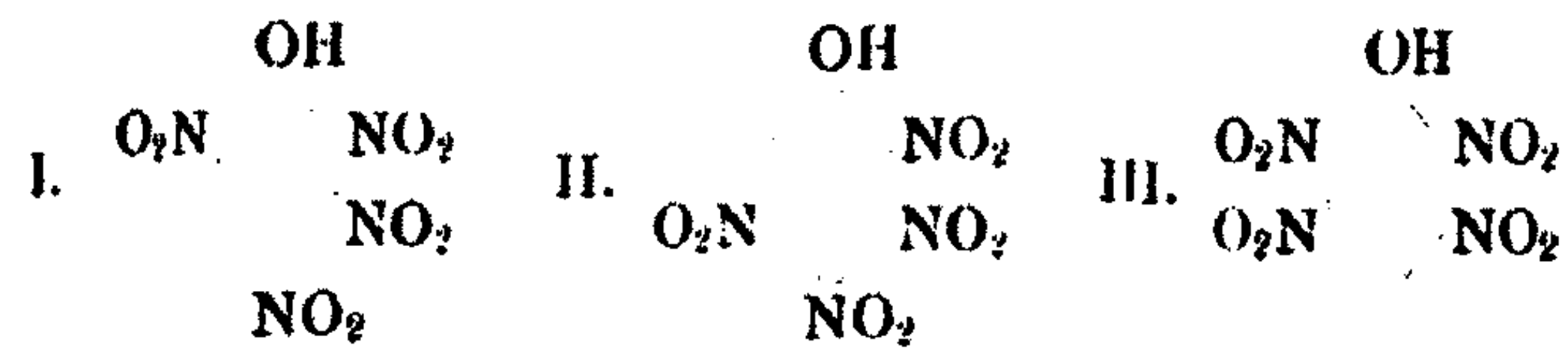


Analyse: Ber. für  $C_6H(NO_2)_4OAg$ .

Procente: Ag 28.35.

Gef. „ „ 28.06.

Mit Zugrundelegung der beiden Isomeriemöglichkeiten des Trioxims sind für das Tetranitrophenol drei verschiedene Strukturformeln möglich.



Von diesen scheint uns die unsymmetrische Formel I am meisten Wahrscheinlichkeit zu haben. Ein Tetranitrophenol von dieser Constitution kann sowohl aus einem unsymmetrischen wie aus einem benachbarten Trioxim entstehen. In einem Fall tritt dann die Nitrogruppe in Parastellung, im anderen in Orthostellung zum Hydroxyl, also in eine der für die Pikrinsäurebildung bevorzugten Stellen. Die Bildung eines benachbarten Tetranitrophenols (Formel II) ist wohl ziemlich ausgeschlossen, es käme nur noch die symmetrische Formel III in Frage, welche sich von einem unsymmetrischen Trioxim ableiten lässt. Aber auch hier wäre es sehr unwahrscheinlich, dass eine Nitrogruppe zu einer anderen in Orthostellung tritt, während die Parastelle zum Hydroxyl offen ist und noch dazu in Metastelle zu zwei Nitrogruppen steht.

Nach Formel I ist der Körper ein Derivat der Pikrinsäure; dass er sich aber durch Nitriren derselben nicht erhalten lässt, findet eine genügende Erklärung in der Lage der hinzukommenden Nitrogruppe. Diese steht zwischen zwei anderen Nitrogruppen, eine Stellung, in welche eine Nitrogruppe wohl nicht leicht direct eintritt.

Die Untersuchung des Tetranitrophenols wird fortgesetzt, namentlich sollen die Zersetzungs- und Reductions-Producte des Körpers eingehender studirt werden.

Basel, R. Nietzki's Laboratorium für organische Chemie an der Universität.

81. R. Nietzki und Th. Knapp: Ueber die Einwirkung von  
Untersalpetersäure auf  $\beta$ -Naphtholsulfosäure 2.6.

(Eingegangen am 12. Januar.)

Wohl öfters ist es beobachtet worden, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Schaeffer'sche  $\beta$ -Naphtholsulfosäure zum Zwecke der Darstellung der bekannten Nitrosoverbindung<sup>1)</sup> ein eigenthümliches Nebenproduct entsteht. Püßt man zu der angesäuerten Lösung der Sulfosäure das Natriumnitrit etwas rasch hinzu, sodass stellenweise rothe Dämpfe entweichen, so scheidet sich an der Berührungsfäche der Letzteren mit der Flüssigkeit eine schön roth gefärbte Substanz in kleinen Krystallen aus, welche im auffallenden Licht einen goldigen Reflex zeigen. Diese Substanz ist, mündlichen Mittheilungen zufolge, bereits früher von H. Caro, G. Schultz und verschiedenen anderen Fachgenossen beobachtet, aber niemals untersucht worden. Allerdings ist auch die Natur des Körpers derart, dass diese Untersuchung mit aussergewöhnlichen Schwierigkeiten verbunden ist.

Zunächst versuchten wir für die Gewinnung des Körpers, der nach obigen Verfahren nur immer spurenweise erhalten wird, eine ergiebigere Methode zu finden.

Die Bildung der Substanz lässt sich sehr schön nach einem von H. Caro mitgetheilten Verfahren zeigen:

Man füllt einen geräumigen Kolben mit Untersalpetersäuredämpfen und giesst in denselben einige Cubikcentimeter einer Lösung der Schaeffer'schen Naphtholsulfosäure in verdünnter Schwefelsäure. Beim Schütteln überziehen sich die Wände des Kolbens mit Krystallblättchen, welche im durchfallenden Licht prachtvoll eosinroth, im auffallenden stark goldglänzend erscheinen.

So elegant diese Methode die Bildung des Körpers zeigt, ist sie doch für die Herstellung grösserer Mengen wenig geeignet. Wir bedienten uns schliesslich des folgenden Verfahrens: Schaeffer'sche  $\beta$ -Naphtholsulfosäure (aus dem Bleisalz abgeschieden) wurde mit verdünnter Salpetersäure von 1.30 spec. Gew. zu einem Brei angerührt und mit Eis stark gekühlt. Dann tropft man bei einer Temperatur, die den Nullpunkt nicht erheblich übersteigt, rauchende Salpetersäure ein, welche vorher mit salpetriger Säure ziemlich gesättigt wurde. Die farblosen Krystalle der Säure verschwinden bald, und an Stelle derselben erscheinen die rothen goldglänzenden Blättchen, welche schliesslich die Flüssigkeit

<sup>1)</sup> Letzere dient zur Herstellung des unter dem Namen Eikonogen bekannten Entwickelers (Amidonaphtholsulfosäure) und bildet ferner in Form ihres Eisensalzes den unter dem Namen Naphtholgrün (Cassella) bekannten grünen Boizenfarbstoff.

wieder zum Brei erstarren machen. Die Operation, bei welcher zweckmässig mit der Turbine gerührt wird, dauert 2 — 3 Stunden. Statt der freien Sulfosäure kann auch das leichter zugängliche Natriumsalz genommen werden, doch ist es alsdann schwierig, die Substanz völlig aschenfrei zu erhalten.

Nachdem die Einwirkung der Salpetersäure vollzogen ist, verdünnt man mit dem gleichen Volum Wasser und filtrirt durch ein dichtes Filter, da die Krystalle sehr leicht durch die Filterporen laufen. Man wäscht alsdann so lange mit verdünnter Salpetersäure, bis das Waschwasser stark roth gefärbt abläuft, und trocknet die Substanz auf Thontellern. Man erhält schliesslich eine cantharidengrüne spröde Masse. Alle Versuche, den Körper weiter zu reinigen, scheiterten an der Zersetzlichkeit desselben.

In reinem Wasser, sowie in ganz schwachen Alkalien löst er sich mit gelber Farbe, concentrirte Alkalien färben ihn grün. Die Lösungen nehmen zwar beim Uebersättigen mit Säure wieder die rothe Farbe an, aber es gelingt immer nur einen sehr kleinen Theil der Substanz unverändert wieder zu erhalten. Die saure rothe Lösung des Körpers in Säuren ändert ihre Farbe schon nach kurzem Stehen in eine violette um. Der Körper lässt sich ohne sichtliche Veränderung bei 100° trocknen, verliert dann aber bis 145° noch erheblich an Gewicht. Es wurde die bei 100° und die bei 145° getrocknete Substanz analysirt, und die Analysen beweisen, dass hier nur Wasser entwichen ist.

Diese Analysen führten zu der interessanten Thatsache, dass hier auf 2 Moleküle der Naphtolsulfosäure ein Stickstoffatom eingetreten war. Bei den meisten der unten stehenden Analysen war ein kleiner Aschengehalt der Substanz in Abzug gebracht worden. Dieselben führten zu der Formel  $C_{20}H_{13}NS_2O_8$  für die wasserfreie Substanz, während die wasserhaltige 1 Mol. Wasser mehr enthält.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{13}NS_2O_8 + H_2O$ .			
	Procente: C 50.31,	H 3.14,	N 2.93.
Gef.	» 49.79, 50.03, 50.02, 50.21,	» 3.37, 3.75, 3.21, 3.06,	» 3.17.
	» S 13.41,	O 30.19.	
Gef.	» 13.11, 12.8.	» 30.19.	

Wasserbestimmung:

Analyse: Ber. für  $H_2O$ .

	Procente: $H_2O$ 3.79.
Gef.	» 3.90, 4.40, 4.00.

Analyse: Ber. für die wasserfreie Substanz:  $C_{20}H_{13}NS_2O_8$ .

	Procente: C 52.29, H 2.83, N 3.05, S 13.94.
Gef.	» 51.87, » 2.88, » —, » 13.50.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird die Substanz in eine farblose krystallinische Leukoverbindung übergeführt.



Aus dieser scheint aber durch Oxydation nicht mehr der ursprüngliche Farbstoff zu entstehen. Oxydationsmittel erzeugen vielmehr eine blauviolette Färbung. Anilin und seine Homologen, Hydroxylanilin und viele andere Basen reagieren unter Bildung eigenthümlicher Condensationsproducte, von deren Untersuchung wir uns einige Aufklärung über die Constitution der Verbindung versprechen.

Bis jetzt wurde nur das Anilineinwirkungsproduct untersucht. Zu seiner Darstellung suspendirt man den frisch bereiteten rothen Körper in Wasser, setzt überschüssiges Anilin zu und erwärmt unter Schütteln auf dem Wasserbade. Die entstandene klare braungelbe Lösung wird rasch filtrirt und mit Essigsäure übersättigt. Das Condensationsproduct scheidet sich beim Erkalten in kleinen gelbbraunen Nadeln ab, welche in Wasser schwierig, in Alkohol fast gar nicht löslich sind. Es wurde mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Analyse führte zu der bemerkenswerthen Thatsache, dass hier zwei Sauerstoffatome ausgetreten und durch Anilinreste ersetzt waren, die Substanz also, ausser dem in den Sulfogruppen vorhandenen, keinen Sauerstoff mehr enthielt. Bei 100° getrocknet, enthält sie aber noch 1 Mol. Wasser, welches bei 125° entweicht.

Analyse: Ber. für  $C_{32}H_{23}N_3S_2O_6 + H_2O$ .

Procente: C 61.23, H 3.99, N 6.69, S 10.20.  
Gef. » » 61.45, 61.37, 60.88, » 4.39, 4.83, 4.23, » 6.24, » 10.11.

Die Wasserbestimmung bei 135° ergab:

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  2.8.

Gef. » » 2.9, 3.0.

Eine Schwefelbestimmung der wasserfreien Substanz ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{32}H_{23}N_3S_2O_6$ .

Procente: C 63.05, H 3.77, S 10.51.

Gef. » » 62.78, » 4.12, » 10.70.

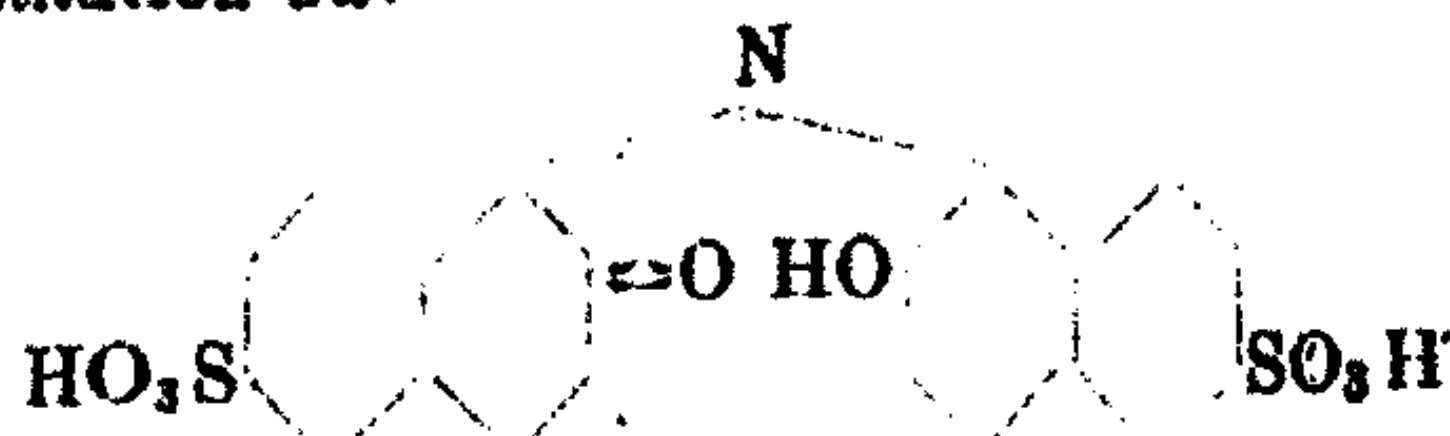
Der Körper war mithin durch Eintritt zweier Anilinreste unter Austritt zweier Wassermoleküle entstanden.

So wenig die Untersuchung dieser interessanten Körper zum Abschluss gebracht ist, berechtigen die erhaltenen Thatsachen doch schon zu einigen Schlüssen auf die Constitution der Verbindungen. Die Bildung der rothen Substanz geschieht dadurch, dass ein Stickstoffatom zwei Moleküle der Naphtolsulfosäure verkettet. Sie besitzt viel Aehnlichkeit mit der Bildung der Weselski'schen Resorcinfarbstoffe, welche nach den Untersuchungen von Nietzki, Dietze und Mäckler in die Klasse der Oxazone gehören. Es gab diese Analogie Veranlassung zu Versuchen, den Körper aus der Schaeffer'schen Säure durch Einwirkung ihrer Nitrosoverbindung zu erhalten; bis jetzt jedoch blieben diese Versuche ohne Erfolg.

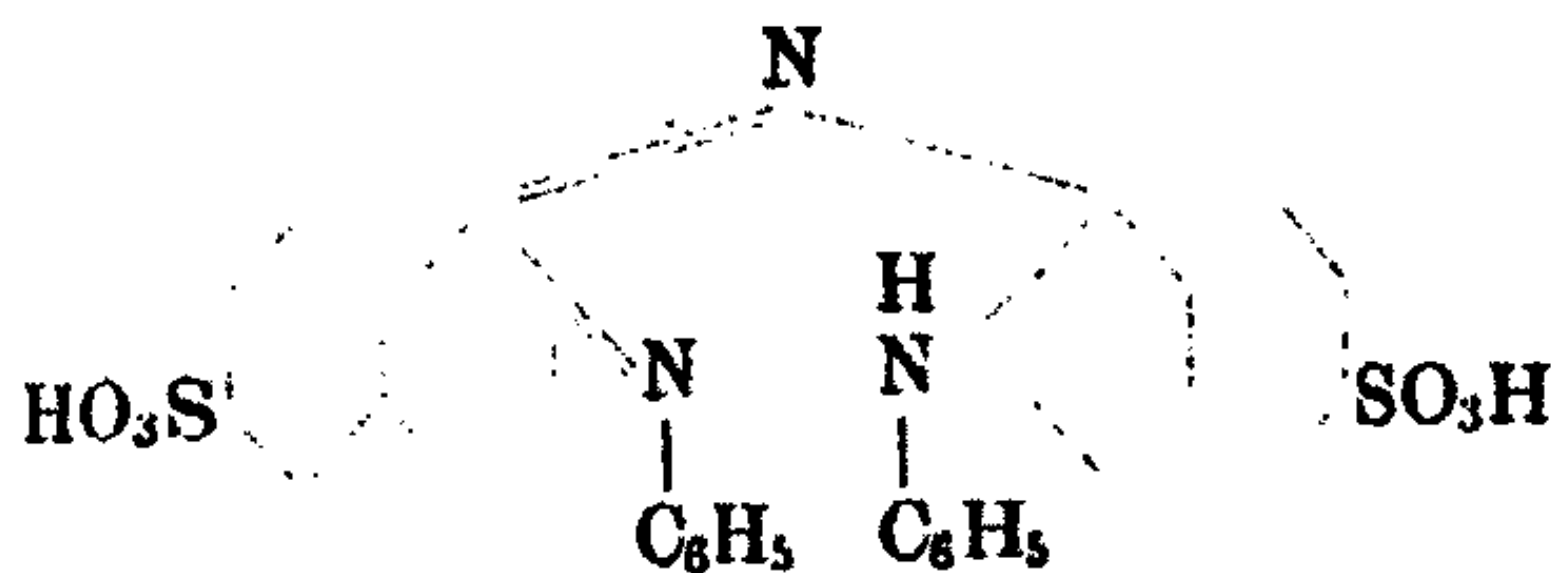
Was nun die Eigenschaften der Substanz betrifft, so erinnern diese weniger an die Oxazone als an die Indophenole, deren ein-

fachste Repräsentanten bei Herstellung der Weselski'schen Farbstoffe wohl als Zwischenproducte auftreten, aber noch nicht isolirt sind.

Mit einer indophenolartigen Constitution stimmt sowohl die procentische Zusammensetzung, als auch die grosse Zersetzlichkeit überein. Während das einfachste, bis jetzt noch hypothetische, Indophenol der Benzolreihe:  $O=C_6H_4=N-C_6H_4-OH$  als ein Derivat des Parachinons aufzufassen ist, lassen sich vom  $\beta$ -Naphthol nur Orthochinonderivate ableiten, und diese Constitutionsverschiedenheit dürfte wohl die gänzliche Abweichung in der Färbung des Körpers zur Genüge erklären. Nach dieser Anschauung käme der rothen Substanz die folgende Constitution zu:



Bei der Einwirkung von Anilin reagirt dieses in der Weise, wie es bei Chinonen und Oxychinonen sehr häufig vorkommt, unter Ersetzung der sauerstoffhaltigen Reste. Dem Anilid muss demnach die folgende Formel zukommen:



Beim  $\beta$ -Naphthol selber, sowie bei den übrigen isomeren Mono- und Disulfosäuren desselben konnte die Bildung ähnlicher Körper wenigstens niemals in glatter Weise constatirt werden.

Nietzki's Laborat. für organische Chemie an der Universität Basel.

### 32. W. Preyer: Ueber die Synthese der Hämoglobine.

(Eingegangen am 18. Januar.)

In einem Aufsatz über die biologischen Beziehungen des Blatt- und Blut-Farbstoffes<sup>1)</sup> erwähnt Nencki eine kurze, 1893 erschienene Mittheilung von Bertin-Sans und Moitessier, die aus Eiweiss und Hämatin in alkalischer Lösung Methämoglobin darstellten und mittels Schwefelammonium daraus Hämoglobin und dann Sauerstoffhämoglobin erhielten. Der Verfasser zweifelt aber an der Richtigkeit der Synthese, denn er fügt die Bemerkung hinzu, leider fehle der wichtigste Beweis, die Darstellung der Krystalle der betreffenden Hämoglobine.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2878.

Hiernach ist es dem Verfasser entgangen, dass dieser Beweis längst geliefert wurde. Ein Hinweis darauf ist auch deshalb von besonderem Interesse, weil damit zugleich die künstliche Zusammensetzung der Hämoglobine aus einem eisenfreien Farbstoff, einem echten Albumin und einer Ferro-Verbindung bewiesen wird.

In meiner Mittheilung »Synthese des rothen Blutfarbstoffes aus seinen Zersetzungsproducten« vom Februar 1871<sup>1)</sup> heisst es:

»Man vermische eine verdünnte Blutrothlösung mit so wenig Essigsäure, dass gerade die Coagulirbarkeit aufgehoben wird, und erwärme sie, bis alles Hämoglobin zerstört ist. Es zeigt die braune Lösung dann das Hämatoinspectrum. Wird sie nun mit so wenig Ammoniakwasser versetzt, als gerade ausreicht, die anfangs entstehende Fällung aufzulösen, so wird die Flüssigkeit blutroth und zeigt das Sauerstoffhämoglobinspectrum wieder. Es ist jedoch nicht so deutlich wie vor der Zersetzung und gehört wahrscheinlich einem sauerstoffreicheren Hämoglobin an, denn erst der Zusatz von äusserst geringen Mengen eines reducirenden Mittels, z. B. Ammoniumsulfid, zu der Lösung ruft die Absorptionsbänder in derselben Breite, Intensität, Lage und Deutlichkeit hervor, wie sie die ursprüngliche Lösung zeigte. Es ist dann auch kein anderer Unterschied wahrnehmbar und ich konnte sogar die Hämoglobinkrystalle wiedergewinnen.«

So kam die erste vollständige Hämoglobin-Synthese zu Stande. Bei früheren Versuchen gelang zwar, besonders leicht wenn Hämatin in alkalischer Lösung verwendet wurde<sup>2)</sup>, die Wiederherstellung des Spectrums, nicht aber die der Krystalle. Näheres findet man in meiner ausführlichen Darstellung vom Jahre 1871<sup>3)</sup>.

Ebenda wird auch schon der von Nencki mit Recht betonten Analogie des Chlorophylls und des Hämoglobins gedacht (S. 50), sofern auch jenes mit Säuren ein wahres Säureband giebt und, mit Alkalien zersetzt, eine merkliche Verschiebung seiner Streifen erkennen lässt.

Wiesbaden, im Januar 1897.

<sup>1)</sup> Centralbl. f. d. med. Wiss. 1871, 145.

<sup>2)</sup> Pflüger's Arch. 1, 1868, 439.

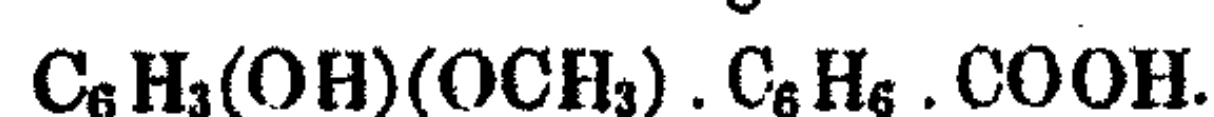
<sup>3)</sup> W. Preyer: Die Blutkrystalle. Untersuchungen. Mit 3 farbigen Tafeln. Jena, 1871, Gustav Fischer. S. 137, 215 f.



**88. Giacomo Ciamician und P. Silber: Zur Kenntniss des Curcumins.**

(Eingegangen am 20. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

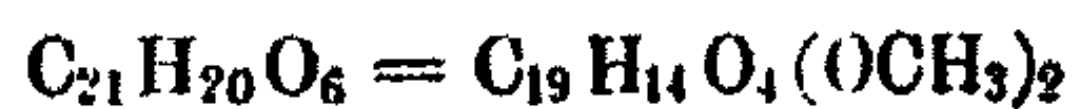
Ueber diesen interessanten natürlichen Farbstoff liegen eine Anzahl theilweise sich widersprechender Angaben in der älteren chemischen Literatur<sup>1)</sup> vor, so dass eine erneute Untersuchung desselben geboten erschien. Die ausführlichsten Mittheilungen über das Curcumin rühren von Jackson und Menke her<sup>2)</sup>; diese Forscher ertheilen dem Farbstoff auf Grund ihrer zahlreichen Analysen des ursprünglichen Körpers selbst, sowie seiner Derivate die empirische Formel  $C_{14}H_{14}O_4$ , welche sie in der folgenden Weise näher zergliedern:



Darnach wäre das Curcumin eine Säure und enthielte den Rest des Vanillins, weil man diesem Körper unter den Spaltungsproducten derselben thatsächlich begegnet.

Wir haben uns zunächst bemüht, das Curcumin in möglichst reinem Zustande zu erhalten, was uns auch durch das freundliche Engegenkommen der Firma E. Merck, wie wir hoffen, geglückt sein dürfte. Die Reinigung bietet, wie das so oft bei Farbstoffen der Fall ist, besondere Schwierigkeiten; das von Merck bezogene, schon gereinigte, schön krystallisirte Material zeigte den Schmp. 177—180°; es wurde sehr oft abwechselnd aus Methylalkohol und Benzol umkrystallisirt und zwar so lange, bis der Schmelzpunkt bei 183° constant blieb. Die schliesslich aus Methylalkohol sich abscheidende Krystallmasse bestand aus dicken, weniger gefärbten Prismen und aus feinen, leuchtend roth gefärbten Nadelchen; beide Formen haben jedoch denselben, scharfen, bei 183° liegenden Schmelzpunkt. Jackson und Menke geben den Schmp. 178° an.

Die Analysen und Methoxylbestimmungen nach Zeisel haben uns zu einer von der oben angegebenen etwas verschiedenen Formel, nämlich



geführt.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{20}O_6$ .

Procente: C 68.46, H 5.43.

Gef. " " 68.49, 68.72, " 5.58, 5.94.

Methoxylbestimmung: Ber. für  $C_{19}H_{14}O_4(OCH_3)_2$ .

Procente:  $OCH_3$  16.85.

Gef. " " 17.09, 17.11.

<sup>1)</sup> Siehe Daube, diese Berichte 3, 609; Iwanow, ibid. 624 und Kachler, ibid. 713.

<sup>2)</sup> Beilstein's Handbuch, II. Auflage, III, S. 414.

## Diacetylcurcumin.

Jackson und Menke beschreiben ein Monoacetylderivat und ein Diacetylderivat, welche sie durch Behandlung des Curcumins mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat erhalten haben. Das Erstere ist eine braune zähe Masse, das Letztere eine bei 154° schmelzende gelbe krystallinische Verbindung<sup>1)</sup>.

Wir haben 4 g Curcumin mit 40 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang im Oelbade erhitzt. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Anhydrides im Vacuum hinterbleibt ein dicker, harziger Rückstand, der zunächst mit Wasser und schliesslich mit Eisessig digerirt wurde. Auf diese Weise scheidet sich ein gelbes, sandiges Pulver aus, welches sich leicht aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Man erhält so grosse gelbe Nadeln, von sehr homogenem Aussehen, welche constant bei 170—171° schmelzen.

Die Analyse und die Methoxylbestimmung führten zur Formel  
 $C_{25}H_{24}O_8 = C_{19}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$ ,  
 welche mit unserer Curcuminformel in guter Uebereinstimmung steht.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{24}O_8$ .

Procente: C 66.87, H 5.31.

Gef. „ „ 66.52, „ 5.49.

Methoxylbestimmung: Ber. für  $C_{19}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$ .

Procente:  $OCH_3$  13.82.

Gef. „ „ 13.80.

In den essigsauren Mutterlaugen ist eine braunschwarze Masse enthalten, aus welcher, durch nochmalige Behandlung mit Essigsäureanhydrid, vergebens versucht wurde, neue Mengen des krystallinischen Acetylproducts zu erhalten. Das Curcumin ist scheinbar eine sehr zarte Verbindung, welche leicht durch chemische Eingriffe tiefgehend zersetzt wird; daher ist die Ausbeute an dem krystallinischen Acetat eine ziemlich dürftige.

## Dimethylcurcumin.

Jackson und Menke<sup>2)</sup> haben durch Aethylirung des Curcumins eine diäthylirte Verbindung erhalten, die sie aber als einen braunschwarzen Theer beschreiben. Bei der Oxydation liefert derselbe Aethylvanillinsäure. Wir sind in unseren Versuchen glücklicher gewesen, da es uns gelungen ist, eine wohlkrystallisirte Dimethylverbindung zu erhalten, allerdings jedoch wieder nur in spärlicher Menge.

Zu dem Zwecke wurden zu einer Lösung von 1.5 g Aetzkali in 30 ccm Methylalkohol 3 g Curcumin und 20 g Jodmethyl hinzugefügt, und das Ganze unter Quecksilberschluss 8 Stunden lang auf dem Wasserbade digerirt. Die Flüssigkeit, welche immer noch stark

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, Ref. 332.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 1762.

gefärbt ist, hinterlässt nach dem Abdestilliren des Alkohols und des überschüssigen Jodmethyls eine zähe harzige Masse; dabei macht sich der Geruch nach Vanillin bemerkbar. Das Harz wird durch längeres Verweilen unter Wasser spröde und lässt sich dann leicht von den Gefässwänden lösen und auf ein Filter bringen; nach dem Auswaschen mit Wasser haben wir die Masse mit wenig kaltem Alkohol digerirt und so ein gelbes feinkrystallisirtes Pulver erhalten, welches sich nun durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Methylalkohol, anfangs unter Zugabe von Thierkohle, reinigen lässt. Aus den ersten alkoholischen Laugen konnte durch Eindampfen und längeres Stehenlassen eine weitere Menge des krystallinischen Pulvers erhalten werden; die Ausbeute bleibt immerhin eine geringe, und wird das Curcumin auch in diesem Falle zum grossen Theile in harzartige Materie verwandelt. Das aus Methylalkohol gereinigte Methylcurcumin bildet schöne goldgelbe Nadeln, welche bei 135° schmelzen.

Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht der Formel



Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{21}O_6$ .

Procente: C 69.69, H 6.06.

Gef. » » 69.46. 6.41.

Das Dimethylcurcumin ist in Kali unlöslich, enthält also wahrscheinlich keine weiteren Hydroxyle; es löst sich in Eisessig, Methyl- und Aethylalkohol.

Verhalten des Curcumins gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

Das Curcumin verbindet sich sowohl mit Hydroxylamin als auch mit Phenylhydrazin, doch haben wir bis jetzt die entstehenden Producte nicht erschöpfend untersuchen können, so dass wir die folgenden Angaben nur mit Vorbehalt mittheilen.

Wenn man 3 g Curcumin mit 6 g salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung (100 ccm) auf dem Wasserbade längere Zeit kocht (5 Stunden), so wird die anfangs gelbrothe Lösung schliesslich nur schwach lichtgelb. Beim Abdestilliren des Alkohols hinterbleibt eine feste Masse, welche nach dem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die so erhaltene, aus feinen Nadelchen bestehende Substanz zeigte den Schmp. 178°, war indessen nicht rein. Wir haben sie daher in concentrirter alkalischer Lösung mit einem starken Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin behandelt, wodurch eine voluminöse Fällung entsteht. Dieselbe liefert, aus Alkohol umkrystallisirt, feine, zu Warzen vereinigte Nadelchen, welche bei 173° schmelzen.

Die Analyse derselben führte zur Formel:





doch können wir diese Formel nicht als unbedingt sicher hinstellen.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{19}O_5N$ .

Procente: C 69.04, H 5.21, N 3.83.

Gef. » » 69.15, » 5.59, » 4.35.<sup>1)</sup>

Ebenso zweifelhaft bleibt vor der Hand die Natur der Verbindung, die aus Curcumin mit Phenylhydrazin entsteht.

Wenn man diese beiden Substanzen in Eisessiglösung erwärmt, verschwindet die rothgelbe Farbe der ursprünglichen Flüssigkeit und es lässt sich aus der essigsäuren Lösung eine aus Alkohol beim längeren Stehenlassen in offenen Schalen in weissen Nadeln krystallisirende Substanz erhalten. Dieselbe lieferte jedoch bei der Analyse keine zuverlässigen Resultate.

Wir hoffen, bei Fortsetzung unserer Arbeit die Natur dieser Derivate aufzuklären und die Frage nach der Constitution des Curcumins ihrer Lösung näher zu bringen.

Bologna, 18. Januar 1897.

#### 34. Felix B. Ahrens: Zur Kenntniss des Sparteïns.

[Aus dem landw. technol. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Das Sparteïn geht unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln in eine Reihe sauerstoffhaltiger Verbindungen über, von denen für die folgende Abhandlung das Oxysparteïn,  $C_{15}H_{24}N_2O^2$ ), und das Dioxysparteïn,  $C_{15}H_{26}N_2O_2^3$ ), von Wichtigkeit sind. Die Natur der eingetretenen Sauerstoffatome ist eine zweifellos verschiedene, und es ist in dieser Beziehung das physiologische Experiment von Interesse, nach welchem das Oxysparteïn eine Erhöhung der Herzthätigkeit bedingt, bei welchem die vom einzelnen Schläge geleistete Arbeit vermehrt und trotz Abnahme der Pulszahl in den meisten Fällen auch die Gesamtarbeit des Herzens gesteigert wird<sup>4)</sup>, während das Dioxysparteïn eher im entgegengesetzten Sinne eine Wirkung auf das Herz äussert. Eine eingehende vergleichende Untersuchung dieser beiden Sparteïnabkömmlinge von pharmakologischer Seite würde gewiss ein hübsches Beispiel über die Abhängigkeit der physiologischen Wirkung von der chemischen Constitution liefern. Die chemische

<sup>1)</sup> Die Stickstoffbestimmung wurde mit einer bei 178° schmelzenden Substanzprobe ausgeführt und konnte aus Materialmangel nicht wiederholt werden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1095.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 2219 und 25, 3609.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 3609.

Natur dieser Sauerstoffatome aufzuklären, war der erste Zweck dieser Untersuchung, und es ergab sich, dass im Oxysparteïn,  $C_{15}H_{24}N_2O$ , eine Aldehydgruppe, im Dioxysparteïn,  $C_{15}H_{24}N_2O_2$ , zwei Hydroxylgruppen angenommen werden müssen.

Der letztere Nachweis wurde dadurch geführt, dass Dioxysparteïn mit concentrirter Salzsäure 5 Stunden lang in Einschmelzröhren auf ca.  $200^\circ$  erhitzt wurde. Der dunkle Röhreninhalt wurde zur Entfernung der meisten Salzsäure abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Natroulauge übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Es ging dabei eine ölige Base über, welche sich mit Aether leicht ausschütteln liess. Es war eine sauerstofffreie Base  $C_{15}H_{24}N_2$  entstanden, also waren aus dem Dioxysparteïn zwei Hydroxylgruppen ausgetreten. Die Identificirung des so entstandenen Alkaloids geschah durch folgende Salze:

Das Chlorhydrat,  $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl + 3\frac{1}{2}H_2O$ , wurde in schön ausgebildeten, farblos durchsichtigen, grossen Krystallen erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl + 3\frac{1}{2}H_2O$ .

Procente: C 48.9, H 9.1.

Gef.            49.2,    9.6.

Mit Jodwasserstoffsäure entsteht das Jodhydrat,  $C_{15}H_{24}N_2HJ$ , bei genauer Neutralisation der in Alkohol gelösten Base in ziemlich leicht löslichen, hübschen, glänzenden Blättchen, die bei  $222^\circ$  sintern und bei  $225-226^\circ$  schmelzen. Bei Ueberschuss von Säure entsteht das sehr leicht in Wasser lösliche Jodhydrat,  $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HJ$ , in grossen, wasserhellen Krystallen, die bei  $256-258^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{24}N_2 \cdot HJ$ .

Procente: C 50.1, H 6.9

Gef.            50.6,    6.8.

Das Chloroplatinat,  $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ , bildet schöne, schwer lösliche Krystalle, die oberhalb  $230^\circ$  sich schwärzen und bei  $239^\circ$  aufschäumen. 1 Mol. des Krystallwassers entweicht beim Erhitzen bis zu  $110^\circ$ , das zweite erst bei höherer Temperatur.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ .

Procentn: C 26.63, H 4.44

Gef.            26.85,    5.00.

Ber. für  $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ .

Procente: Pt 30.3.

Gef.            30.14.

Das Golddoppelsalz,  $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ , krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln, die sich beim Erhitzen verfärben, bei  $168^\circ$  Gasentwicklung zeigen und gleich darauf lebhaft aufschäumen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{24}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ .

Procente: Au 43.12.

Gef.            43.20.



Das Pikrat bildet gelbe Nadelchen (aus Wasser), die bei 200° bis 202° schmelzen.

Vergleicht man diese Daten über die Zusammensetzung und physikalischen Constanten der obigen Salze mit denen der entsprechenden Verbindungen der durch Einwirkung von Chlorkalk auf Spartein<sup>1)</sup> früher gewonnenen Base  $C_{15}H_{24}N_2$ , so ergibt sich völlige Uebereinstimmung. Nur der Krystallwassergehalt des Chlorhydrates differirt um  $1 H_2O$ , doch ist darauf in Anbetracht der zahlreichen anderen Uebereinstimmungen wohl kein Gewicht zu legen.

Dass das Sauerstoffatom des Oxysparteins,  $C_{15}H_{24}N_2O$ , in einer Aldehydgruppe zu suchen ist, lehrte folgender Versuch. Oxyspartein wurde in Druckflaschen mit 25 Theilen 3-procentigem Wasserstoffsuperoxyd im kochendem Wasserbade ca. 4 Stunden lang erhitzt. Die Reactionsflüssigkeit war darnach stark sauer. Sie wurde, da ihr durch Aether und Chloroform nichts entzogen werden konnte, eingedunstet, und der farblose, syrupöse Rückstand mit Alkohol extrahirt. Das Filtrat wurde wiederum eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Barythydrat bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, worauf mit Chloroform so lange ausgeschüttelt wurde, als davon noch etwas extrahirt wurde. In die Chloroformausschüttelung ging unverändertes Oxyspartein und Trioxyspartein,  $C_{15}H_{24}N_2O_3$ <sup>2)</sup>. Ersteres wurde durch das Bromhydrat identificirt, welches (getrocknet) ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HBr$ .

Procente: C 54.7, H 7.6, Br 24.5.

Gef. » » 55.0, » 8.1, » 24.7.

Letzteres wurde als Platindoppelsalz, das in orangen Nadeln erhalten wurde, bei 105° getrocknet, analysirt.

Analyse: Ber. für  $(C_{15}H_{24}N_2O_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: C 37.19, H 5.17 Pt 20.04.

Gef. » » 37.0, » 5.4, » 20.1.

In die ausgeschüttelte wässrige Lösung wurde zur Entfernung des überschüssigen Baryts Kohlendioxyd geleitet, der Niederschlag abgesaugt, und das Filtrat eingedunstet. Es hinterblieb ein Baryumsalz als sprödes, in Alkohol und Wasser sehr leicht lösliches Harz. Dasselbe wurde zur Reinigung mit absolutem Alkohol ausgezogen, und das klare Filtrat einige Zeit stehen gelassen. Dabei schied sich allmählich eine weisse, pulverige Substanz ab. Als sich nichts mehr ausschied, wurde filtrirt, und das Filtrat eingedunstet. Dabei blieb ein hellbrauner, durchsichtiger, amorpher Rückstand, welcher nach dem Zerreiben ein gelbes hygroskopisches Pulver darstellte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 3038.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3611.



Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{16}N_4O_8Ba$ .

Procente: C 49.52, H 6.4, N 7.7.  
Gef. » » 49.9, » 7.2, » 7.98.

Der etwas zu hohe Befund an Wasserstoff kann bei der Hygroskopicität der Substanz nicht Wunder nehmen.

Zieht man nun in Betracht, dass durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Spartein Dihydroxysparteïn,  $C_{15}H_{24}N_2(OH)_2$ , entsteht und dass auch das Oxysparteïn in der Kälte mit Wasserstoffsperoxyd in gleicher Weise reagirt, so ergibt sich ohne Weiteres für das obige Baryumsalz die Zusammensetzung  $(C_{14}H_{23}N_2O_7 \cdot COO)_2Ba$  und für die demselben zu Grunde liegende einbasische Säure  $C_{14}H_{21}(OH)_2N_2CO_2H$ ; dieselbe hat stark saure Eigenschaften; Platin- und Gold-Doppelsalze konnten nicht erhalten werden. Gleichzeitig ergibt sich daraus für das Oxysparteïn die Formel  $C_{14}H_{23}N_2CHO$ .

#### Spaltung des Sparteïns.

Das Verhalten des Sparteïns gegen Oxydationsmittel ist ein eigenthümliches. Behandelt man es mit milden oxydirenden Agentien, so nimmt es, wie ich in vielen Beispielen gezeigt habe, ein Sauerstoffatom nach dem andern auf und vergrössert so seine Molekel; ist das Oxydationsmittel etwas energisch, so tritt tiefgreifender Zerfall und Verbrennung bis auf Kohlendioxyd, Ameisensäure und Oxalsäure ein. Es wurde nun versucht, ob es nicht möglich wäre, die Sparteïnmolekel allmählich so mit Sauerstoff zu belasten, dass in einer gegebenen Zeit Zerfall in grössere Complexe einträte, welche zur Aufklärung der Constitution des Alkaloides sich eignen würden. Es scheint, als ob dieser Weg in der That Aussicht auf Erfolg gewährt.

Ausgegangen wurde vom Oxysparteïn; dasselbe wurde mit einem grossen Ueberschusse (auf 10 kamen 850 g) 3-procentigem Wasserstoffsperoxyde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach ca. 6 Wochen erwies sich die Flüssigkeit als neutral und wurde dann allmählich sauer. Nach 12 Wochen wurde die stark saure Lösung in folgender Weise verarbeitet. Sie wurde zunächst — da Aether nichts aufnahm — mit Chloroform so lange ausgeschüttelt, als dasselbe nach dem Abdestilliren noch einen Rückstand hinterliess. Dadurch wurde eine syrupöse Säure gewonnen, welche allmählich krystallisirte.

Die ausgeschüttelte wässrige Lösung wurde nun eingedunstet, der Rückstand mit gereinigtem Sande vermischt, auf dem Wasserbade so gut wie möglich getrocknet und in einem Soxhlet'schen Aufsatze mit Chloroform extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterblieb ein bräunlicher Rückstand, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Endlich wurde der Sand mit Wasser ausgezogen und nach dem Abdunsten desselben ein brauner, fester Rückstand gewonnen.

Die durch Chloroformausschüttelung gewonnene, grösstentheils krystallisirte Säure wurde mit kaltem Aceton von flüssigen Beimengungen befreit und hinterblieb nunmehr in schwach gelben Krystallen. Die abfiltrirte Acetonlösung schied beim Stehen auch noch etwas davon aus. Die Säure wurde aus kochendem Aceton umkrystallisirt und so in grossen, wasserhellen, sehr schön ausgebildeten Krystallen erhalten. Dieselben sind sehr beständig; beim Erhitzen bleiben sie bis 270° unverändert, färben sich dann allmählich und schmelzen bei 287—289°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}NO_2 + 3H_2O$ .

Procente: C 50.84, H 9.3, N 5.93,  $H_2O$  22.8.

Gef. » » 50.28, » 9.8, » 6.11, » 22.5 (bei 105°).

Die getrocknete Säure ist sehr hygroskopisch. Sie giebt leicht lösliche Ammonium-, Calcium- und Zink-Salze, die sämmtlich krystallisiren; ferner ein ziemlich leicht lösliches, schön krystallisirtes Gold-doppelsalz  $C_{10}H_{16}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$  vom Schmp. 194° und ein leicht lösliches, krystallisirtes Platindoppelsalz.

Die aus der Sandmischung durch Chloroform erhaltene Substanz wurde in Wasser gelöst, mit Barythydrat stark alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Letzteres nahm einen basischen Bestandtheil auf, welcher als Platindoppelsalz zur Bestimmung kam.

Analyse: Ber. für  $(C_{15}H_{21}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  7.37.

Gef. » » 7.57.

Analyse: Ber. für  $(C_{15}H_{21}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: C 39.82, H 5.53, Pt 21.4.

Gef. » 39.55, 5.8 » 21.1.

Die Base war demnach Oxysparteïn.

Aus der Barytlösung wurde durch Kohlendioxyd das Baryumhydrat entfernt und nach dem Eindampfen des Filtrats ein Baryumsalz erhalten, welches die vorhin skizzirten Eigenschaften des Salzes  $(C_{14}H_{21}[OH]_2N_2CO_2)_2Ba$  besass.

Der letzte mit Wasser aus der Sandmischung ausgezogene Rückstand enthielt viel schmierige Beimengungen, die sich zum Theil durch geeignete Behandlung mit Wasser und Alkohol beseitigen liessen. Es gelang schliesslich ein Pikrat in kleinen, gelben, leichten, matten, sternförmigen Warzen zu erhalten, welche bei 224° sinterten und bei 227—228° zur dicken Flüssigkeit schmolzen, um bald darauf unter starkem Aufschäumen sich völlig zu zersetzen. Bei der ohne besondere Vorsicht ausgeführten Elementaranalyse verpuffte das Salz, als es erhitzt wurde, explosionsartig. Es wurde daher in der Folge mit Bleichromatpulver vermischt zur Verbrennung gebracht, wobei dieselbe ziemlich ruhig verlief.



Analyse: Ber. für  $C_8H_{11}N_4O_{10}$ .

Procente: C 29.7, H 3.4, N 17.3.

Gef. » » 29.3, » 3.3, » 17.55.

Die aus den Analysendaten berechnete Formel löst sich, da ein Pikrat vorlag, auf in  $C_7H_9NO_7 \cdot C_6H_9(NO_2)_3OH$ .

Ueber die Natur der Spaltungsproducte fehlt vorderhand noch jeder Anhalt. Doch weisen auch sie, wie schon frühere Ergebnisse<sup>1)</sup>, darauf hin, dass nur ein Stickstoffatom im Ringe, das zweite dagegen in offener Kette zu suchen ist.

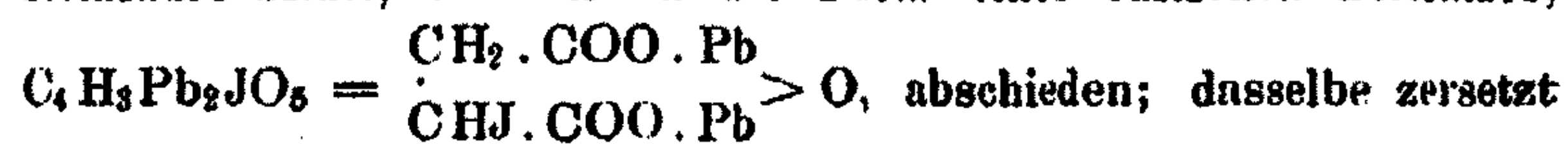
Die Aufklärung der Constitution dieser Spaltungsproducte ist zweifellos ein Weg, der für die Erkenntniss der Constitution der Sparteinmolekel von Bedeutung ist; aber er ist keineswegs bequem, da die Ausbeuten bei 12wöchentlicher Reactionszeit noch recht schlechte sind. Es sind daher Versuche im Gange, den Weg zu verkürzen und dasselbe oder ein ähnliches Resultat nach abgeänderter Methode zu erreichen und so schneller zum Ziele zu kommen. Hoffentlich kann ich der Gesellschaft darüber bald Mittheilung machen.

Breslau, im Januar 1897.

### 35. Heinrich Brunner und Ernest Chuard: Ueber Monojodbernsteinsäure.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Gelegentlich unserer Studien über die Absorption des Jodes durch Frucht- und Pflanzen-Säfte<sup>1)</sup> theilten wir mit, dass sich Monojodbernsteinsäure bildet, die wir in der Form eines basischen Bleisalzes,



sich in concentrirter wässriger Lösung, ebenso wie beim Erhitzen, unter Abscheidung von Jodblei und giebt beim Behandeln mit molekularem Silber und Wasser Aepfelsäure.

Da nun bisher die Monojodbernsteinsäure nicht untersucht wurde, so war es für uns von Interesse, dieselbe darzustellen und speciell zu prüfen, ob die synthetisch gewonnene Säure dasselbe Bleisalz wie die aus Pflanzensäften erhaltene giebt. Es gelang uns, geringe Mengen der Säure durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Jod und Quecksilberoxyd im geschlossenen Rohr darzustellen, leichter jedoch durch Einwirkung von Jodkalium auf Monobrombernsteinsäure, und zeigt die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 3402.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 598.



so gewonnene Säure genau dasselbe Verhalten wie die aus Pflanzensäften gewonnene.

Ein Molekül Monobrombernsteinsäure (3.9 g), in absolutem Alkohol gelöst, wurde mit einem Molekül Kaliumjodid (3.3 g) bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden lang, unter öfterem Umschwenken und bis der in Alkohol unlösliche Rückstand keine Jodreaction mehr zeigte, stehen gelassen; dann wurde abfiltrirt und das Filtrat mit so viel Wasser verdünnt, bis basisches Bleiacetat nicht mehr einen gelben, sondern einen weissen Niederschlag erzeugte; nun wurde die Fällung des Bleisalzes, wie bei den Fruchtsäften, durch Zusatz von Alkohol vollendet. Das nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° analysirte Bleisalz liefert dieselben Zahlen wie das aus Pflanzen erhaltene basische Bleimonojodsuccinat,  $C_4H_3Pb_2JO_5$ , wie die Bleibestimmung es beweist:

Analyse: Ber. Procente: Pb 61.4 pCt.  
Gef. » » 62.04 »

Ferner zeigte es dasselbe qualitative Verhalten: Für sich oder in concentrirter wässriger Lösung erhitzt, schied es Jodblei ab; auch wurde es auf folgende Weise, wie das früher beschriebene Salz, in Aepfelsäure übergeführt. Das in Wasser suspendirte Bleisalz wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt, und die filtrirte Lösung nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes mit wässrigem Silberoxyd digerirt, bis in der Lösung kein Jod mehr nachzuweisen war; da nach dieser Behandlung die Lösung noch etwas Silber enthielt, so wurde mit Salzsäure versetzt, abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft; es bildeten sich weisse, zerfliessliche, büschelförmige Nadeln, bei 100° schmelzbar, welche alle Reactionen der Aepfelsäure gaben.

Die Monojodbernsteinsäure zu isoliren gelang nicht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sie sich beim Verdampfen ihrer alkoholischen Lösung — wie zu erwarten war — unter Abscheidung von Jod in Fumarsäure. Wir erkannten letztere an folgenden Reactionen: sie stellte kleine, weisse, prismatische Krystalle dar, schwer in Wasser löslich, und schied sich, nach dem Auflösen in Natriumhydrat, auf Zusatz von Salzsäure als weisser Niederschlag wieder ab; sie bildete ein unlösliches Silbersalz und sublimirte gegen 200°.

Lausanne, Laboratorium der Universität, im Januar 1897.

**36. Walther Hempel: Die Elementar-Analyse unter Druck in der Autoclave.**

(Eingeg. am 20. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Ausgehend von der Thatsache, dass es möglich ist, zum Zwecke der calorimetrischen Bestimmung die meisten organischen Körper ohne Schwierigkeiten nach Berthelot in der Bombe zu verbrennen, liegt der Gedanke nahe, eine wesentliche Abkürzung des elementar-analytischen Verfahrens dadurch zu erreichen, dass man nicht, wie üblich, die fraglichen Körper mittels eines Elementar-Apparates mit Kupferoxyd, chromsaurem Blei oder im Schiffchen mit Sauerstoff verbrennt, sondern die Verbrennung unter Druck in einer entsprechend construirten, mit Sauerstoff gefüllten Autoclave vornimmt und die gebildeten Verbrennungsproducte wägt oder misst.

Berthelot hat bereits früher gezeigt, dass es leicht möglich ist, in Bezug auf die Kohlensäure befriedigende Resultate zu erhalten, auch Vorschläge gemacht, wie man den Wasserstoff bestimmen soll<sup>1)</sup>. Kroecker hat in der Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie (Bd. 46 Heft 482) in gleicher Weise empfohlen, man solle zum Zweck der Wasserbestimmung die calorimetrische Bombe auf 105° erhitzen, das Wasser in ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr übertreiben und dieses wägen. Kroecker versieht, um dies zu erleichtern, die Bombe mit zwei Ventilen. Das letztere Verfahren ist vorgeschlagen speciell zur Bestimmung des bei der Verbrennung der Kohlen gebildeten Wassers, um den sogenannten nutzbaren Heizeffect eines Brennmaterials berechnen zu können. Dass die so erhaltenen Werthe keinerlei Anspruch auf weitergehende Genauigkeit haben können, geht ohne Weiteres aus der Erwägung hervor, dass alle Kohlen Schwefel und Stickstoff enthalten, die bei der Verbrennung Schwefelsäure und etwas Salpetersäure geben. Selbstverständlich ist es unmöglich, ein Gemisch von Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser durch einfaches Erhitzen auf 105° und Durchleiten eines Luftstromes so zu trennen, dass nur Wasser überdestillirt, die Schwefelsäure und Salpetersäure wasserfrei zurückbleiben. Da der Schwefelgehalt der meisten Kohlen wenigstens 1 pCt. beträgt, so begreift man, dass derartige Bestimmungen nur zu sehr annähernden Werthen führen können.

Die Construction der von Kroecker angegebenen Bombe ist bis in die kleinsten Einzelheiten die, welche ich auf Grund sehr vielfacher Versuche in einer Reihe von Veröffentlichungen angegeben

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [VI] 26, 555.



habe, mit der Ausnahme, dass man zwei, statt eines Ventils angebracht hat. Obgleich sie mit der von Berthelot und Mahler gegebenen Construction viel weniger gemein hat, ist sie von Kroecker als Mahler'sche Bombe bezeichnet.

Uebrigens hebe ich hervor, dass die Anbringung von zwei Ventilen nur eine Verschlechterung des Apparats ist. Bei Apparaten, in denen unter hohem Druck gearbeitet werden soll, ist es ein entschiedener Vorzug, so wenig Dichtstellen als möglich zu haben. Ich habe am andern Ort<sup>1)</sup> gezeigt, dass man vermittelst jeder gewöhnlichen Wasserluftpumpe, wenn nur Wasser in Frage kommt, dasselbe mit Leichtigkeit quantitativ aus der Autoclave in das Chlorcalciumrohr überführen kann.

Weder Berthelot noch Kroecker gaben Beleganalysen, aus denen man ersehen könnte, bis zu welchem Grade der Genauigkeit die Wasserstoffbestimmung möglich ist.

Während der letzten 3 Jahre habe ich eine sehr grosse Anzahl von Versuchen angestellt, um die Construction eines handlichen Apparats zu finden, der gestattet, in kurzer Zeit den Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoff-Gehalt einer Substanz zu ermitteln.

Es ist mir gelungen, auf gasvolumetrischem Wege alle 4 Bestandtheile nebeneinander zu bestimmen; es ist mir aber nicht möglich gewesen, dem Apparat die Einfachheit zu geben, die nothwendig sein würde, um die Methode mit Recht als eine Verbesserung der jetzt gebräuchlichen Verfahren zu bezeichnen. In Bezug auf dieses Verfahren möchte ich nur erwähnen, dass ich die Verbrennung in einer gläsernen Gaspipette ausgeführt habe, in welcher man den erforderlichen Druck von 12–25 Atmosphären in der Weise erzeugt, dass man eine Einrichtung macht, die gestattet, den Glaskörper in ganz gleicher Weise, wie er im Innern durch den Druck beansprucht wird, von aussen zu belasten, wodurch er natürlich in den Stand gesetzt wird, jedem beliebigen Druck zu widerstehen, ohne zu zerbrechen. Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure und der Stickstoff wurden gemessen.

Durch Bestimmung des zur Verbrennung benötigten Sauerstoffs liess sich ein Rückschluss auf den Wasserstoff- und Sauerstoff-Gehalt der Substanz ziehen.

Schliesslich ist es mir jedoch gelungen, einen einfachen Weg zu finden, der in sehr vielen Fällen die elementar-analytische Bestim-

<sup>1)</sup> Z. angew. Chem. 1896, Heft 12.



mung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, des Schwefels und der Halogene ermöglicht und gegenüber den jetzt gebräuchlichen Methoden eine sehr grosse Ersparniss an Zeit gestattet.

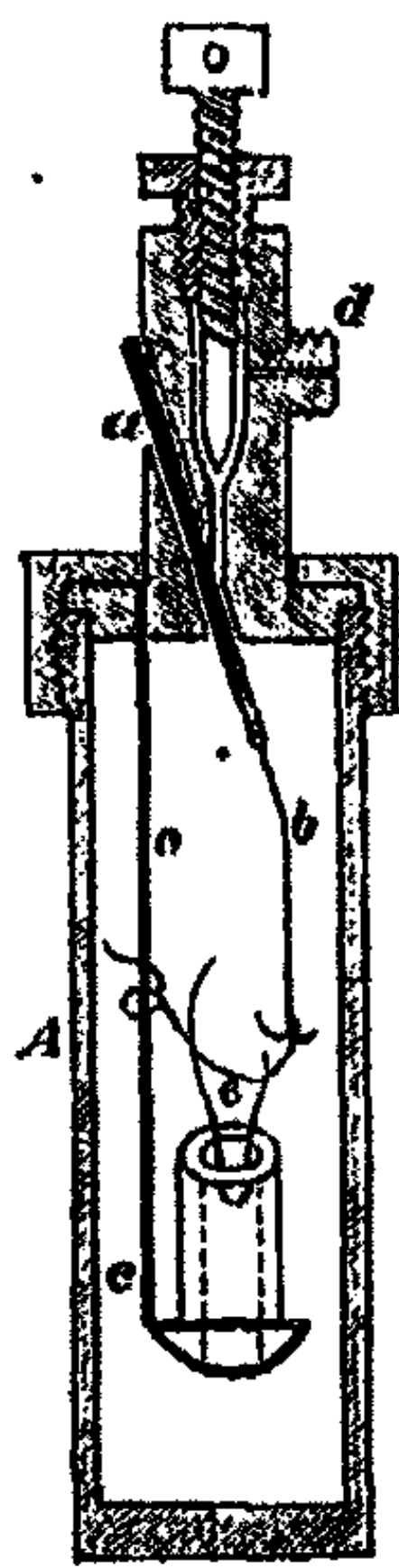
Das zu Grunde liegende Princip ist das folgende: Die Substanz wird in einer möglichst leichten, emaillirten, kleinen Autoclave verbrannt, die gebildete Kohlensäure und das Wasser werden gewogen. Etwa entstehende Schwefelsäure und die Halogene werden in der rückständigen wässrigen Lösung nach bekannten analytischen Verfahren bestimmt. Das Wasser wägt man theils in der Autoclave, theils in einem vorgelegten Chlorcalciumrohr. Durch Titration mit  $\frac{1}{100}$  normaler Alkalilauge werden die in der Autoclave mit dem Wasser zurückbleibende Salpetersäure und etwaige andere Säuren ihrer Gesamtmenge nach bestimmt, und so die Grundlage erlangt, um die Menge des gebildeten Wassers zu berechnen.

Die Gründe, warum ich eine besondere Autoclave für diesen Zweck in Vorschlag bringe und nicht die zur Calorimetrie dienenden Apparate verwende, sind die folgenden: Bei den calorimetrischen Bestimmungen verwendet man zweckmässig 1 g Substanz. Ganz abgesehen davon, dass es in sehr vielen Fällen wegen Mangel an Material sehr wünschenswerth sein wird, mit ungefähr 0.2 g Substanz genaue Bestimmungen zu erhalten, liegt es in der Natur der Sache, dass zur Verbrennung von 1 g fünfmal so viel Sauerstoff nöthig ist, als zur Verbrennung von 0.2 g, in Folge davon dauert die Entleerung der Autoclave auch fünfmal so lange und nimmt dann eine ganz unnöthig lange Zeit in Anspruch, da man, um Verluste zu vermeiden, nur Gasblase nach Gasblase austreten lassen kann. Da die Methode es nothwendig macht, das Gewicht der Autoclave genau zu bestimmen, und die gebräuchlichen calorimetrischen Bomben mehr als 1 kg wiegen, so werden die wenigsten Laboratorien mit den hierzu eingerichteten Waagen versehen sein.

Bei der Bearbeitung des Gegenstandes zeigte es sich, dass es mit den für calorimetrische Zwecke gebräuchlichen Zündungsmethoden durchaus nicht möglich ist, alle möglichen Substanzen so zu verbrennen, dass sie vollständig in Kohlensäure und Wasser übergehen.

Trotz der Anwendung eines Druckes von 25 Atmosphären traten bei der Zündung mit einem dünnen Eisendraht nach Berthelot oder einem dünnen Platindraht, wie ich es selbst früher angegeben habe, bei vielen Substanzen Producte der unvollkommenen Verbrennung auf. Schliesslich gelang es aber doch, einen Weg zu finden, der mit Sicherheit alle Producte unvollständiger Verbrennung vermeidet, bei dem höchstens eine ganz geringe Quantität von Kohle auf dem als Träger dienenden Platinlöffel zurückbleibt, die sich leicht nachträglich direct wiegen lässt.

Was zunächst die Construction der Autoclave anlangt, so ist dieselbe in nebenstehender Fig. 1 in halber natürlicher Grösse gegeben. Dieselbe ist gebildet aus einem im Innern ausgebohrten Stück besten, ganz weichen Flusseisens. Sie ist emaillirt und besitzt 2 mm Wandstärke. Die Verhältnisse sind so gewählt, dass sie einen Druck bis 200 kg pro Quadrat-Centimeter zu ertragen vermag. Ihr Fassungsraum beträgt etwa 33 ccm, so dass sie bei 25 kg Druck pro Quadrat-Centimeter etwa 800 ccm Sauerstoff zu fassen vermag.



F . . .

Der Deckel, welcher das Ventil enthält, wird mit einer Uebermutter aufgeschraubt. Durch ein conisches Loch *a* ist zum Zweck der Möglichkeit der elektrischen Zündung ein conischer Eisenstift mittels eines Gummischlauches eingedichtet, in dem Eisenstift ist ein starker Platindraht befestigt. Als Substanzträger dient ein in den Deckel eingeschraubter Platinlöffel *c*, in welchem ein oben und unten offener kleiner Hohlcyylinder aus feuerfestem Thon steht, der durch einen kleinen Ring aus Platindraht vor dem Umfallen geschützt wird.

Handelt es sich um die Verbrennung fester Körper, so werden dieselben in einer kleinen Eisenform (Fig. 2) in Cylinder gepresst. Zum Zwecke der Zündung wird vorher in die Form ein ganz dünner Zwirnsfaden in der Weise eingelegt, wie es die Fig. 2 zeigt, die in natürlicher Grösse gezeichnet ist.

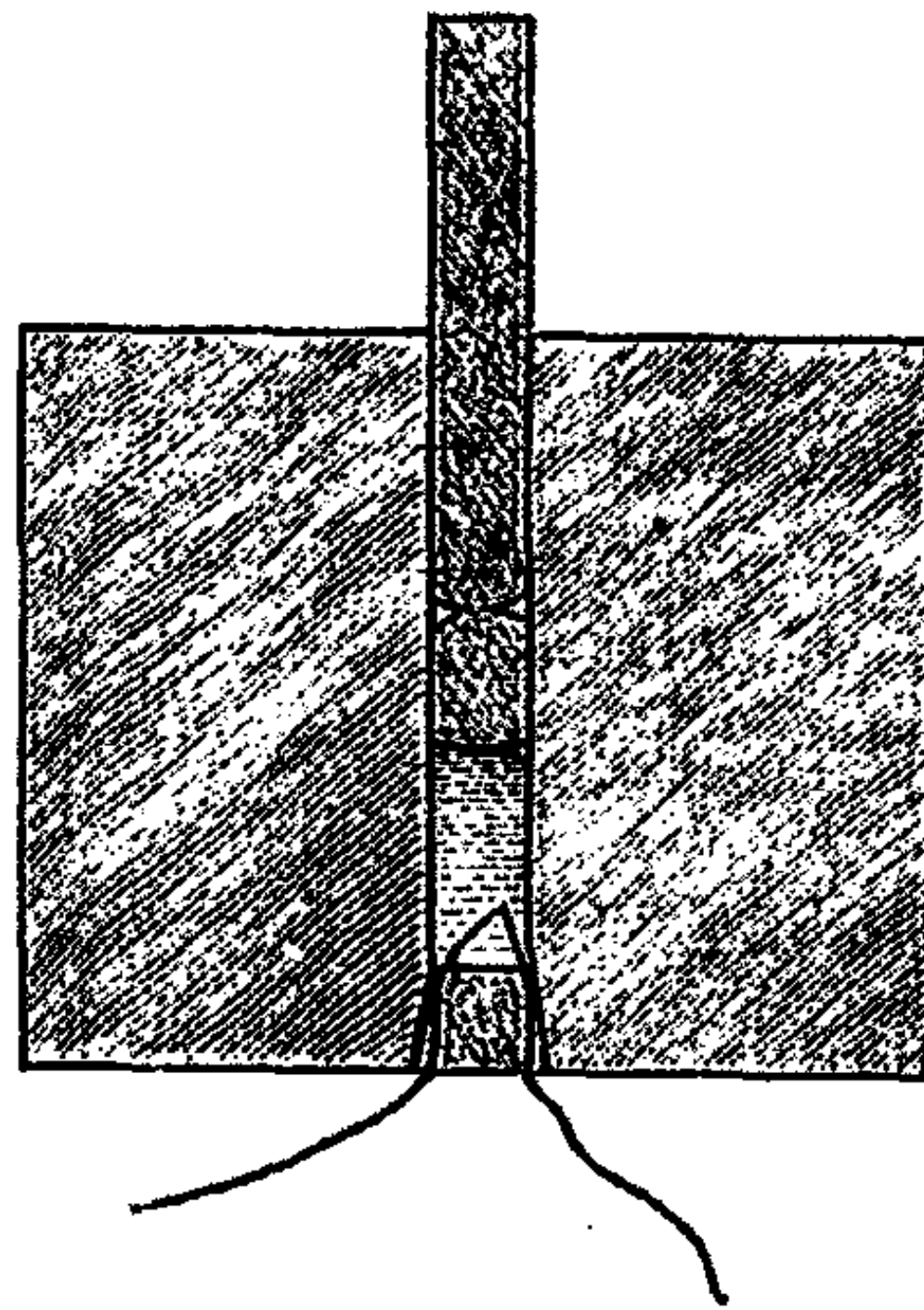


Fig. 2.

Es entsteht so ein Cylinderchen, aus welchem die beiden Enden des Zwirnsfadens heraushängen. Flüssigkeiten bringt man zur Verbrennung, indem man mittels einer ganz kleinen Gewichtspipette einige Tropfen derselben in den Platinlöffel bringt, in welchem vorher ein Zwirnsfaden, von dem dünnen Platindraht *e* herabhängend, eingelegt worden ist. Durch Zurückwägen der Pipette wird die Quantität der Flüssigkeit bestimmt.

Da ein Stück des fraglichen Zwirnsfadens von 100 mm Länge nur etwa  $2\frac{1}{2}$  mg wiegt, so kann man ohne jeden messbaren Fehler die



Correctur für die aus der Verbrennung des Fadens stammende Kohlensäure und des Wassers einfach finden, indem man ein grosses Stück Faden von etwa 1 m Länge nimmt, durch Trocknen bei 105° dessen Gehalt an hygroskopischem Wasser und durch eine Verbrennung in gewogenem Platintiegel den Aschengehalt bestimmt; den Rest kann man dann als chemisch reine Cellulose in Berechnung setzen. Der Zwirnsfaden wird bei den Versuchen später nur abgemessen, man erhält so die Gewichte bis auf Hundertstel eines Milligramms genau.

Die Zündung erfolgt in der Weise, dass man das Substanzcylinderchen auf dem Platinlöffel in den Thoncylinder stellt, die Enden des Zwirnsfadens um einen zwischen c und b gespannten dünnen Platindraht schlingt und dann durch Glühen des Drahtes mittels eines elektrischen Stromes den Faden zur Entzündung bringt. Hat man eine kleine Tauchbatterie zur Verfügung, so kann man leicht durch entsprechend geringes Eintauchen, was man ein für alle Mal durch einen Vorversuch ermittelt, die Sache so einrichten, dass ein und derselbe Platindraht ohne zu schmelzen für eine ganze Reihe von Versuchen benutzt werden kann. Der Grund, warum ich der Zündung mit dem Baumwollfaden den Vorzug gebe vor der Zündung mit dem Eisen- oder Platin-Draht, ist folgender:

Zündet man mit dem Eisendraht, so kommt es bei sehr flüchtigen Substanzen vor, dass durch die Hitze der weissglühenden Eisenoxyd-oxydulkörner ein Theil der Substanz verdampft, sich aber doch nicht entzündet, so dass also unvollständige Verbrennung entsteht. Ganz das Gleiche gilt vom Platindraht, auch wenn er in die Substanz eingepresst wird.

Wichtig ist, dass die Substanz von oben nach unten verbrennt, genau so wie ein gewöhnliches Licht ohne zu russen brennt, wenn man es oben anzündet, jedoch sofort stark zu blacken anfängt, wenn man es umkehrt, so dass die Flamme sich unterhalb der Lichtmasse befindet.

Führt man die Zündung in der Weise aus, wie eben beschrieben, so beginnt der Cylinder oben zu brennen; dadurch, dass er innerhalb des Thoncylinders steht, ist jedes Umherspritzen ausgeschlossen. In den meisten Fällen verbrennt die Substanz bis zum letzten Rest, bei sehr schwer verbrennlichen Körpern bleibt etwa ein Milligramm von Kohle im Platinlöffel, deren Gewicht man bestimmt, indem man den Platinlöffel herausschraubt, bei 105° trocknet, wägt, dann kurze Zeit glüht und wieder wägt. Bei Flüssigkeiten wirkt der Faden anfangs als Docht, auch hier erreicht man leicht völlige Verbrennung. Da der Apparat nur auf etwa zwei- bis vierfache Sicherheit hergestellt ist, gegenüber den Drucken, die sich im Augenblick der Verbrennung entwickeln, so wird die Autoclave vor der Zündung in einen starken Eisencylinder gestellt, der selbst im Falle eines Bruches die unbedingte Sicherheit bietet, dass Niemand beschädigt werden kann.



Dieser Cylinder dient gleichzeitig zum Festhalten der Autoclave beim Zuschrauben, indem er drei kleine Löcher besitzt, in die passende Vorsprünge am Boden der Autoclave eingreifen.

Die Dichtung des Autoclaven-Ventils geschieht mit Vulcanfiber (auch flexible Celluvert genannt), die Dichtung des Deckels mit einem Bleiring. Obgleich die Vulcanfiber sich als ausgezeichnetes Dichtungsmaterial für die Ventile bewährt hat, gebe ich doch da, wo dieselbe auf grösserer Fläche der Luft ausgesetzt sein würde, dem Blei den Vorzug, da dieses nicht hygroskopisch ist, während Vulcanfiber beträchtliche Quantitäten Wasser bindet, die es bei Temperaturwechsel theilweise wieder abgibt.

Der Gang der Analyse gestaltet sich folgendermassen: Die Substanz wird gepresst, gewogen und auf den Verbrennungslöffel gebracht, hierauf wird die Autoclave zugeschraubt und auf einer feinen Waage deren Gesamtgewicht ermittelt. Die Autoclave wird dann mittels des Schraubengewindes *d* mit einem passenden Zwischenstück, an welchem sich ein Manometer befindet, mit einem Cylinder verbunden, der verdichteten Sauerstoff enthält, hierauf mit Sauerstoff bis zu einem Druck von 25 Kilo pro qcm gefüllt, das Ventil geschlossen und nach Lösen der Verschraubung *d* in den Schutzcylinder zum Zweck der Verbrennung gebracht. Hierauf wird gezündet. Bei stickstofffreien Körpern kann man nach einer halben Stunde mit dem Auslassen der Verbrennungsproducte zum Zweck der Wägung beginnen. Bei stickstoffhaltigen Körpern und bei allen Substanzen, die Schwefel oder die Halogene enthalten, muss man jedoch 2 Stunden warten, ehe man die Autoclave entleert, um den in Form ganz feinen Flüssigkeitsstaubes in der Autoclave schwebenden Säuren Zeit zu geben, sich abzusetzen, damit dieselben nicht mit in die Absorptionsapparate übergehen.

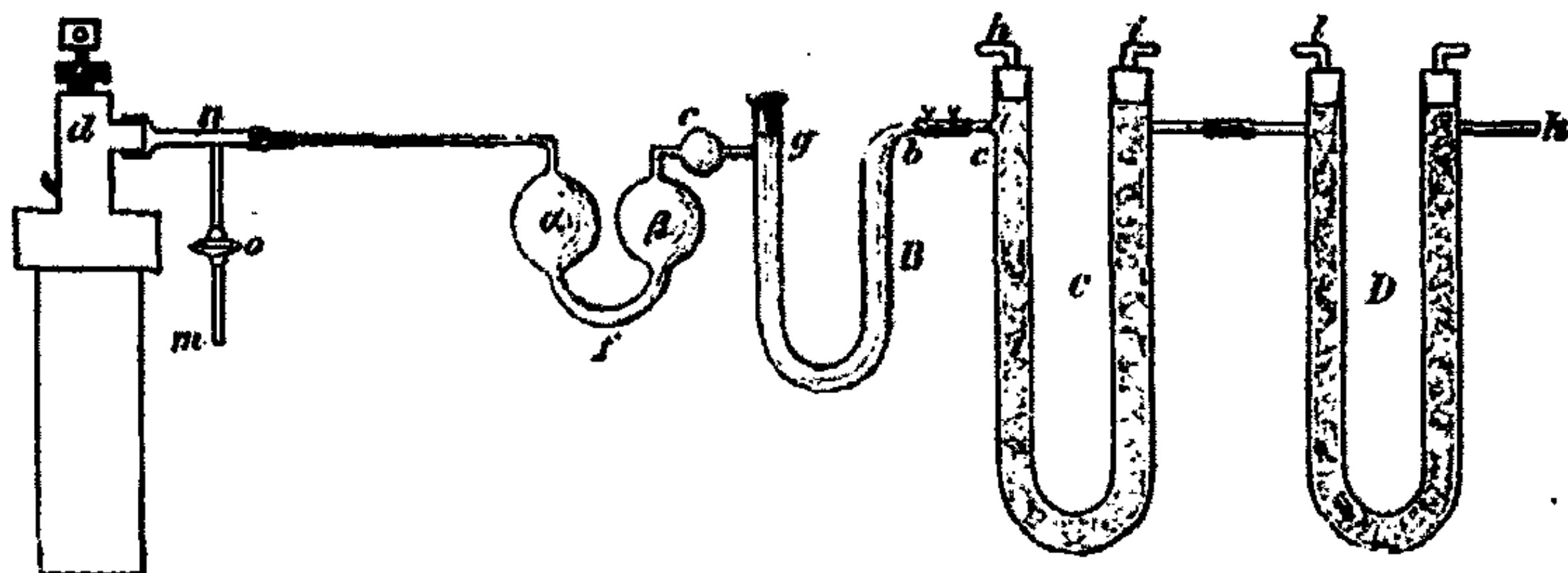


Fig. 3.

Diese Zeit benutzt man zweckmässig, um die vorzulegenden Chlorcalcium- und Natronkalk-Röhren zu wägen und so weit nöthig neu zu beschicken. Nach dieser Zeit wird an die Autoclave mittels eines passenden Ansatzstückes bei *d* ein gewogenes Chlorcalciumrohr und Natronkalkrohr angeschlossen, deren Einrichtung aus Fig. 3 ersichtlich ist.

Das Chlorcalciumrohr B besteht aus dem kleinen Doppelkugelapparat  $\alpha\beta$  und dem eigentlichen Chlorcalciumrohr, welches ungefähr 10 ccm Inhalt hat. Bei c steckt ein fester Wattepfropfen. In den Doppelkugelapparat kommt eine ganz geringe Quantität concentrirter Schwefelsäure, so dass diese in dem Rohre f einen Faden von etwa 5 Millimeter Länge bildet, in das Rohr B kommt ausgesiebtes Chlorcalcium von  $1\frac{1}{2}$  mm bis 3 mm Durchmesser der Körner. Das Rohr ist bei g mit einem Kork und Siegellaack luftdicht geschlossen. Erneuert man nur für jeden Versuch die Schwefelsäure, so kann ein und dasselbe Chlorcalcium zu Dutzenden von Bestimmungen benutzt werden. Das Natronkalkrohr C hat einen Inhalt von 35 ccm, es wird mit ausgesiebttem Natronkalk von  $1\frac{1}{2}$  mm bis 3 mm Korngröße gefüllt und hat bei h und i Stopfenhähne. D ist ein Sicherheitsrohr, gefüllt mit Chlorcalcium, um zu vermeiden, dass Wasser aus der Luft in das Natronkalkrohr gelangt. Das Natronkalkrohr wird nach jeder Analyse frisch beschickt. Es ist nothwendig, an Stelle des gebräuchlichen Kaliapparates ein Natronkalkrohr anzuwenden, da dieses ein weitergehendes Evacuiren der Autoclave zulässt, was zur schnellen vollständigen Entnahme der Kohlensäure zweckmässig ist.

In Bezug auf die Darstellung guten Natronkalkes hebe ich hervor, dass derselbe stark erhitzt werden muss, was man zweckmässig in einer eisernen Schale über freiem Kohlenfeuer in dem geöffneten Ringeinsatz eines gewöhnlichen Ofens macht. Es muss unbedingt dafür gesorgt werden, dass die Flammengase die Schale nicht ausräumen, so dass sie mit dem Natronkalk zusammen kommen. So dargestellter Natronkalk ist ein vorzügliches Absorptionsmittel, das noch den Vorzug besitzt, dass die Erwärmung des Natronkalkrohrs jederzeit Aufschluss giebt, wie weit dasselbe abgenutzt ist. Der Schwefelsäurefaden im Kugelapparat des Chlorcalciumrohrs giebt die Möglichkeit, die Geschwindigkeit des Gasstromes genau zu beurtheilen, ohne einen in Frage kommenden Widerstand beim Evacuiren zu bieten. Die Schwefelsäure bietet ferner den Vortheil, dass man die geringste Spur von Producten unvollständiger Verbrennung leicht erkennen kann, indem die Schwefelsäure sich dann braun färbt. Die Verwendung dieser Einrichtung führte mich erst zu der Erkenntniss, dass bei der Verbrennung unter Druck in der gewöhnlichen Weise nicht immer vollständige Verbrennung stattfindet.

Sind die Absorptionsapparate angeschlossen, so öffnet man das Ventil, so dass Blase auf Blase die Absorptionsapparate durchstreicht. Ist der Ueberdruck der Autoclave entwichen, so verbindet man das Sicherheitsrohr bei k mit einer gewöhnlichen Wasserluftpumpe und saugt den grössten Theil der Gase aus der Autoclave in die Absorptionsröhren. Um den letzten Rest zu entfernen, schliesst man nach erfolgter Evacuierung den Hahn l und lässt bei m durch das



Dreiwegstück n und den Hahn o einen langsamen Strom von vorher von Kohlensäure und Wasser befreiter Luft zu und evacürt dann nochmals.

Mehrfache Versuche lehrten, dass ein zweimaliges Füllen und Evacuiren genügt, um die letzte wägbare Menge an Kohlensäure aus der Autoclave zu entfernen.

Nach dem Auseinandernehmen werden die Autoclave, das Chlorcalciumrohr und das Natronkalkrohr gewogen.

Die Autoclave wird dann geöffnet, mit wenig Wasser mehrere Male ausgespült und unter Anwendung von Phenolphthaleïn und  $\frac{1}{100}$  Normalalkali die Menge der gebildeten Salpetersäure und Schwefelsäure u. s. w. bestimmt.

Hat man Substanzen, die viel Stickstoff als Salpetersäurereste enthalten, so bringt man zweckmässig vor der Verbrennung etwa 1.5 g Wasser in die Autoclave, was immer genügt, um die letzte Spur von Salpetersäure zurückzuhalten. Directe Versuche lehrten, dass der Schwefel vollständig in Schwefelsäure übergeführt wird, so dass keine Spur von schwefliger Säure entsteht.

Durch einen Vorversuch, bei welchem man genau wie bei der Analyse verfährt, ermittelt man ein für alle Mal die Menge Wasser und Kohlensäure, welche durch den verdichteten Sauerstoff in die Autoclave gebracht wird.

Wiederholte Versuche haben gezeigt, dass der von Elkan in den Handel gebrachte Sauerstoff ganz frei war von brennbaren Bestandtheilen. Er enthielt eine ganz geringe Quantität Kohlensäure und Wasser und etwa 4 pCt. Stickstoff.

Im Nachfolgenden soll an einem Beispiel der Gang der Berechnung gezeigt werden:

Vorgängige Bestimmungen:

Gehalt des Sauerstoffs (der bei einem Druck von 25 Kilo pro qcm in die Autoclave geht) . . . . .	an Kohlensäure	0.0005 g
	» Wasser	0.0015 »
1 m Baumwollfaden wog . . . . .		0.022 »
1 » » » nach dem Trocknen bei 105° . . . . .		0.0195 »
1 » » » ergab Asche . . . . .		0.0001 »
Für 10 cm Faden sind demnach in Rechnung zu stellen		0.0022 »
Gesammtgewicht.		
Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure wiegt . . . . .		0.0031 »
Das » » » » Wasser » . . . . .		0.0013 »

Hierzu das Wasser und die Kohlensäure, die durch den Sauerstoff hinzugebracht werden, gerechnet, ergibt 0.0036 g CO<sub>2</sub> und 0.0028 g H<sub>2</sub>O.



## Analyse einer chemisch reinen Salicylsäure.

Gewicht der Salicylsäure + 10 cm Faden . . . . .	0.2615 g
Gewicht von 10 » » . . . . .	0.0022 »
Gewicht der Salicylsäure	0.2593 »
Gewicht der Autoclave + Salicylsäure + Faden . . . . .	617.101 g
»   »   »   nach der Verbrennung . . . . .	616.943 »
Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres . . . . .	0.004 »
»   »   »   Natronkalkrohres . . . . .	0.576 »
Gewicht des Platinlöffels + unverbrannte Kohle . . . . .	4.5851 »
»   »   »   »   »   »   »   »   »   »   »   »   »   »	4.5839 »
unverbrannte Kohle	0.0012 »

Zur Titration des gebildeten  $N_2O_5$  wurde gebraucht 7 cem  $\frac{1}{100}$  normal Alkali, entsprechend 0.0039 g  $N_2O_5$ .

Unter Abzug der 0.0036 g  $CO_2$ , welche aus dem Sauerstoff und von dem Faden stammen, waren demnach 0.5724 g  $CO_2$  durch die Verbrennung von 0.2593 g Salicylsäure entstanden, entsprechend einem Kohlenstoffgehalt von 60.2 pCt.; unter Hinzurechnung der 0.0012 g unverbrannten Kohlenstoffs erhält man 60.66 pCt. Kohlenstoff; die Theorie erfordert 60.87 pCt.

Unter Abzug der aus dem Faden und dem Sauerstoff stammenden 0.0028 g Wasser und der 0.0039 g  $N_2O_5$  ergibt sich das aus den 0.2593 g Salicylsäure gebildete Wasser wie folgt.

Gewicht der Autoclave + Salicylsäure + Faden . . . . .	617.101 g
»   »   »   »   »   »   »   »   »   »   »   »   »	0.2615 »
Gewicht der Autoclave	616.8395 »

Ferner:

Gewicht der Autoclave nach der Verbrennung, also +	
Wasser + $N_2O_5$ . . . . .	616.943 g
Gewicht der Autoclave. . . . .	616.8395 »
»   des in der Autoclave enthaltenen Wassers und	
der $N_2O_5$ . . . . .	0.1035 »
Hierzu kommt das Wasser, welches vom Chlorcalciumrohr	
aufgefangen wurde . . . . .	0.004 »
Gesamtwasser + $N_2O_5$	0.1075 »

Hiervon gehen ab 0.0028 g Wasser aus Faden und 0.004 g  $N_2O_5$ ; es ergibt sich mithin 0.1007 g Wasser als durch Verbrennung der Salicylsäure entstanden, entsprechend 38.9 pCt.; die Theorie würde ergeben haben 39.1 pCt. Wasser.

Es ist besonders hervorzuheben, dass man höchstens 40 pCt. des vorhandenen Sauerstoffs zur Verbrennung verwenden darf, was bereits früher von Berthelot angegeben worden ist. Ich möchte ferner bemerken, dass besonders leicht flüchtige und leicht schmelzbare Körper

Schwierigkeiten bei der Verbrennung bieten, während Stoffe, die sich beim Erhitzen zunächst unter Ausscheidung von Kohlenstoff zersetzen, wie z. B. die verschiedenen Zuckerarten, leicht verbrennen.

Es ist unzweifelhaft, dass die Analyse schwefelhaltiger Körper in der Autoclave mit unvergleichlicher Einfachheit gelingt.

Während meine eigene Autoclave noch unverhältnissmässig schwer war, ist es inzwischen gelungen, das Gewicht auf etwa 250 g herunterzubringen, der Preis derselben wird etwa 50 Mark<sup>1)</sup> betragen. Noch immer hoffe ich, den rein volumetrischen Weg so vereinfachen zu können, dass er allen Ansprüchen einer handlichen Methode genügt; ich gedenke später ein grösseres Zahlenmaterial zu veröffentlichen.

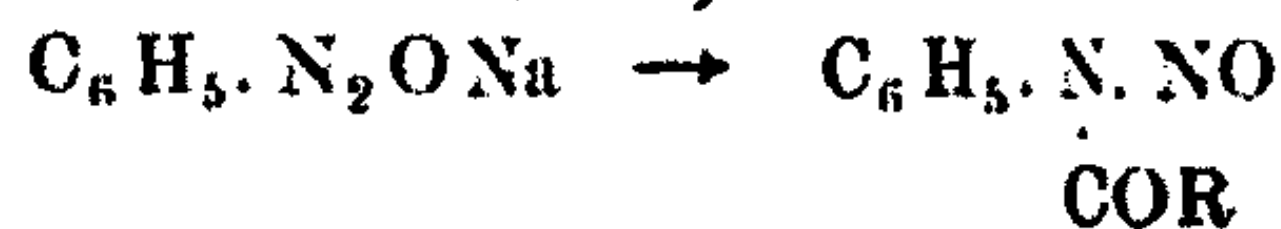
### 37. Eug. Bamberger: Einige vergleichende Versuche über normale und Iso-Diazotate.

[XXIX. Mittheilung über Diazokörper.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Ich wies unlängst<sup>2)</sup> darauf hin, dass die in der Ueberschrift genannten Körperklassen in ihrem Verhalten eine Reihe erheblicher Unterschiede aufweisen. Zur Vervollständigung jener Darlegungen theile ich noch Folgendes mit:

Normales Diazobenzol- oder Diazo-*p*-toluol-Natrium verwandelt sich, wenn es der Baumann-Schotten'schen Reaction unterworfen wird, in ein nitrosirtes Säureanilid<sup>3)</sup>:



COR

Das Isomere dagegen erzeugt — mit Acetanhydrid (oder Benzoylchlorid) und Natronlauge geschüttelt — kein acylirtes Nitrosamin<sup>4)</sup>, sondern lagert sich (in andauernd stark alkalischer Lösung!) zu normalem Diazotat um. Dieses (recht unerwartete) Ergebniss steht in scheinbarem Widerspruch mit den bisherigen Erfahrungen, denen zufolge gerade umgekehrt alkalische Agentien die Umwandlung von normalen Diazometallsalzen in die Isomeren herbeiführen.

<sup>1)</sup> Mechaniker Oscar Leuner, Technische Hochschule zu Dresden, liefert die gesammten nothwendigen Apparate.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 447.

<sup>3)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 25, 3505; 27, 651. Wohl, diese Berichte 25, 3631.

<sup>4)</sup> Die Benzoylirungsversuche lieferten freilich sehr geringe Mengen der acylirten Nitrosamine, ich zweifle aber nicht, dass dieselben den durch die Reaction erzeugten normalen Diazotaten entstammen (s. unten).



Ich glaube, das merkwürdige Verhalten des Isodiazobenzol- und Isodiazotoluol-Kaliums durch die Annahme erklären zu dürfen, dass diese Körper sich mit Benzoylchlorid zunächst im Sinne der Gleichung  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OK + Cl \cdot COC_6H_5 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + C_6H_5 \cdot COOK$  umsetzen, und alsdann das Diazoniumchlorid durch die reichlich vorhandene Alkalilauge in das normale Diazotat verwandelt wird<sup>1)</sup>.

Ein derartiger Erklärungsversuch entbehrt insofern nicht der experimentellen Grundlage, als constatirt werden konnte, dass alkoholische Lösungen von Isodiazobenzolkalium und Pikrylchlorid, wenn sie bei niedriger Temperatur (0 bis -5°) in äquimolekularer Menge zusammentreffen, einen Niederschlag ausscheiden, welcher ausser Chlorkalium erhebliche Mengen Kaliumpikrat enthält. Das alkoholische Filtrat, das sich durch Zusatz von Alkali tiefroth färbt, scheidet, in eine hinreichend mit Wasser versetzte alkalische  $\beta$ -Naphthollösung gegossen, Phenylazo- $\beta$ -naphthol ab.

Zur sichereren Beurtheilung des Isomerieverhältnisses von normalen und Isodiazotaten habe ich die neulich<sup>2)</sup> mitgetheilten Versuche über die Reduction der Diazometallsalze durch Herrn N. Rongger auf einige andere Vertreter dieser Körperklasse übertragen lassen. Aus seinen, S. 215 ff., von ihm selbst berichteten Versuchen geht hervor, dass normales *p*-Chlor- und *p*-Brom-Diazobenzolkalium bei der Behandlung mit Natriumamalgam kein oder doch sehr wenig Chlor- resp. Brom-Phenylhydrazin liefern, während die Isomeren unter gleichen Umständen diese Basen in reichlicher Menge entstehen lassen. Bei den Diazosulfonaten war das Ergebniss insofern anders, als auch das Normalsalz  $C_6H_4 \begin{matrix} N_2 \cdot ONa \\ SO_3 Na \end{matrix}$  erhebliche Quantitäten *p*-Phenylhydrazinsulfosäure erzeugte, deren Ertrag freilich auch hier bei Anwendung des Isodiazotats ausserordentlich viel ergiebiger war.

Remerkenswerth ist, dass die halogenirten Normaldiazotate ungleich grössere Mengen nichtbasischer Reductionsproducte ergaben als die Isomeren<sup>3)</sup>.

#### *Acetylrung von Isodiazobenzolkalium.*

3 g des Salzes, gelöst in 20 ccm Wasser und 10 ccm Natronlauge (30 pCt.), wurden bei -15° tropfenweis und unter kräftigem Schütteln mit 2 g Essigsäureanhydrid versetzt und nach viertelstün-

<sup>1)</sup> Die analoge Erklärung gilt natürlich für die Wirkungsweise des Essigsäureanhydrids.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 473.

<sup>3)</sup> Die in dieser Mittheilung enthaltenen Resultate sind unlängst von Blomstrand in seiner Abhandlung Zur Diazofrage (J. prakt. Ch. 54, 327 u. 329) bereits kurz erwähnt; ich hatte ihm dieselben im vergangenen Sommer schriftlich mitgetheilt.



digem Agitiren vier Mal ausgeäthert; der sich jedesmal von Neuem färbende Aether hinterliess nichts als Spuren eines nicht kuppelnden, braunen Oels. Die wässrige Schicht enthielt reichliche Mengen von normalem Diazobenzolsalz; mit einer alkalischen Lösung von 2 g  $\beta$ -Naphthol versetzt, schied sie sofort 1.3 g Phenylazo- $\beta$ -naphthol ab.

Als der Versuch in der Weise wiederholt wurde, dass die Isodiazolösung vor dem Zusatz des Essigsäureanhydrids mit Aether überschichtet wurde, und letzteres in ätherischer Lösung zur Verwendung kam, ergab sich im Wesentlichen das gleiche Resultat.

Ein Controllversuch lehrte, dass dieses Versuchsergebniss nicht etwa einer localen Uebersäuerung zuzuschreiben ist: 3 g Isodiazobenzolkalium wurden wie oben — aber statt mit Acetanhydrid, mit 3 g Eisessig — behandelt. Bei nachherigem Zusatz von  $\beta$ -Naphthol schied sich kein Farbstoff ab; die Lösung nahm nur eine rothe Färbung an.

Führt man den Controllversuch mit Salzsäure (3 g in 37 pCt. + 10 g Wasser) aus, so lässt sich ein locales Sauerwerden zwar nicht ganz vermeiden, aber immerhin soweit einschränken, dass die Menge des abgeschiedenen Farbstoffs nur 0.2 g beträgt.

#### *Benzoylirung von Isodiazobenzolkalium.*

5 g des Salzes, in 60 cem 10-procentiger Natronlauge gelöst und bei  $-5^{\circ}$  unter heftigem Quirlen tropfenweis mit 3.5 g Benzoylchlorid versetzt, hatten nach 5 Min. langem Schütteln braune, harzige Flocken abgeschieden, welche abgesaugt, ausgewaschen und auf Thon von Spuren anhaftenden Säurechlorids durch Waschen mit etwas Petroläther befreit, 0.08 g wogen und sich — durch Ausspritzen der kalten Acetonlösung mit Eiswasser gereinigt — als Nitrosobenzanilid erwiesen; sie zeigten den Schmelzpunkt des letzteren, den Krystallhabitus, die Verpuffungsfähigkeit etc. Nach dem oben Mitgetheilten unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass diese äusserst geringe Menge (welche überdies erst gründlicher Reinigung bedurfte, ehe sie die unverfälschten Eigenschaften des Nitrosamins zeigte) aus dem während der Benzoylirung erzeugten, normalen Diazotat entstanden ist<sup>1)</sup>.

Das alkalische Filtrat wurde mit 4 g  $\beta$ -Naphthol versetzt, mit Wasser verdünnt und eine Stunde sich selbst überlassen. Der alsdann abfiltrirte Farbstoff wog 2.5 g und erwies sich durch Schmelzpunkt etc. als reines Phenylazo- $\beta$ -naphthol.

<sup>1)</sup> Ein sehr geringer Theil des normalen Salzes könnte auch in Folge der nicht ganz zu vermeidenden localen Uebersäuerung beim Zusatz des Benzoylchlorids entstanden sein. Vgl. oben den unter Anwendung von Salzsäure ausgeführten Controllversuch.

*Benzoylirung von normalem Diazobenzolkalium.*

Ich wiederholte zunächst des Vergleichs halber die Versuche von Pechmann's und erhielt aus einer alkalischen Diazolösung, welche aus 2.5 g Anilin hergestellt war, ohne Weiteres 0.95 g Nitrosobenzanilid, in ungereinigtem Zustand bereits bei 74° schmelzend. Um jedoch dem Einwand zu begegnen, dass die Versuchsbedingungen bei dieser Operation den zuvor beschriebenen zu wenig entsprachen, um einen Vergleich zwischen normalem und Iso-Diazotat zuzulassen, benzoylirte ich auch in festem Zustand dargestelltes Diazobenzolkalium.

16 g frisch bereitetes Salz, welche entsprechend ihrer Herstellungsweise anorganische Salze und freies Alkali, ausserdem auch Wasser, von reinem Kaliumdiazotat,  $C_6H_5 \cdot N_2OK$ , aber 4.8 g enthielten<sup>1)</sup>, wurden in 58 ccm 10-procentiger Natronlauge gelöst und in oben beschriebener Weise bei -5° bis 0° mit 3.4 g Benzoylchlorid versetzt. Der Geruch des letzteren war nach 15-20 Minuten langem Schütteln (Temp. -5 bis 0°) nahezu verschwunden. Die alsdann reichlich abgeschiedenen, völlig harten Krystallbrocken von Nitrosobenzanilid wogen, nachdem sie gründlich mit Eiswasser gewaschen, auf Thon abgepresst, mit Petroläther extrahirt und getrocknet waren, reichlich 1 g und schmolzen direct bei 71-72°, waren also fast rein.

*Benzoylirung von Isodiazop-toluolkalium.*

Letzteres wurde aus normalem *p*-Diazotat bereitet, indem man dasselbe so lange der freiwilligen Isomerisation an der Luft überliess<sup>2)</sup>, bis die Reaction der normalen Diazokörper ausblieb. Der Gehalt an dem Salz  $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot N_2OK$  ward auch hier durch Wägen der Farbstoffmenge bestimmt, welche ein aliquoter Theil des Rohproducts mit  $\beta$ -Naphthol zu erzeugen im Stande war.

2 g dieses Präparats, enthaltend 1.1 g  $C_6H_4(CH_3) \cdot N_2OK$ , wurden in 14 ccm 10-procentiger Natronlauge gelöst, zur Entfernung von Verunreinigungen ausgeäthert und, nachdem der in Lösung bleibende Aether durch einen Luftstrom entfernt war, mit 0.9 g Benzoylchlorid bei -5° versetzt. Die sich alsbald ausscheidende und nach 10 bis 15 Minuten abfiltrirte braune Masse wog nahezu 0.2 g. Das Filtrat derselben schied auf Zusatz von  $\beta$ -Naphthol 0.5 g *p*-Tolylazonaphthol ab, welches ohne Weiteres bei 131° schmolz.

<sup>1)</sup> Dieser Gehalt wurde ermittelt, indem ein aliquoter Theil des Rohsalzes in Phenylazo- $\beta$ -naphthol verwandelt wurde, aus dessen Gewicht die Menge des Diazotats,  $C_6H_5 \cdot N_2OK$ , berechnet werden konnte.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 1385. Bei grösseren Substanzmengen erfordert die Isomerisation viel längere Zeit als 1 Stunde. Man vertheile das Salz in möglichst dünner Schicht auf Thonplatten.



Die braune Masse enthielt neben sehr viel Harz Nitrosobenztoluid, von letzterem aber so wenig, dass es nicht einmal möglich war, den richtigen Schmp.  $75^{\circ}$  zu erreichen. Durch öfters wiederholtes fractionirtes Ausspritzen der Acetonlösung mit Eiswasser gelang es schliesslich, geringe Mengen gelber Kryställchen zu isoliren, welche bei  $63^{\circ}$  schmolzen und die charakteristischen Eigenschaften des genannten Nitrosamins zeigten. Ich glaube, dass von jenen 0.2 g Rohproduct weit weniger als die Hälfte aus Nitrosobenztoluid bestand.

Der Versuch wurde ein zweites Mal mit gleichem Erfolg ausgeführt.

*Benzoylirung von normalem Diazo-p-toluolkalium.*

16 g rohes Diazotat<sup>1)</sup>, welche 2.88 g reines  $C_6H_4(CH_3).N_2OK$  enthielten, wurden in 40 ccm Natronlauge (10 pCt.) gelöst und bei  $-5^{\circ}$  mit 2.37 g Benzoylchlorid versetzt. Das nach 10 Minuten langem Schütteln abfiltrirte, hellgelbe, harte und krystallinische Einwirkungsproduct schmolz direct bei  $71^{\circ}$ , war also nahezu reines Nitrosobenztoluid. Sein Gewicht betrug 1.1 g. Einmaliges Ausspritzen der Acetonlösung mit Eiswasser genügte, um es auf den constanten Schmelzpunkt von  $75^{\circ}$  zu bringen.

Durch Vermehrung des Benzoylchlorids hätte man selbstredend die Ausbeute erheblich steigern können; ein Theil desselben wurde sofort durch die absichtlich in grossem Ueberschuss verwendete Lauge zersetzt und daher der Einwirkung auf das Diazotat entzogen.

In der Toluolreihe sind begrifflicherweise die Unterschiede zwischen normalem und Isodiazotat — obwohl erheblich genug — doch nicht so bedeutend wie in der Benzolreihe, weil dort die durch das Benzoylchlorid veranlasste Umwandlung des normalen Salzes in das Nitrosamin in viel grösserem Betrage stattfindet als hier<sup>2)</sup>.

Bei diesen, grösstentheils schon im Sommer 1895 ausgeführten Versuchen hatte ich mich der werthvollen Hülfe meines damaligen Assistenten, Herrn Dr. Franz Meimberg, zu erfreuen.

Verhalten von normalen und Iso-Diazotaten gegen Natriumamalgam, von N. Rongger.

Wie unlängst<sup>3)</sup> gezeigt wurde, liefert normales Diazobenzolkalium bei der Reduction mit Amalgam keine merklichen Mengen Phenylhydrazin, das Isomere dagegen ungefähr 70 pCt. Unterschiede gleichen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 457.

<sup>2)</sup> Vgl. v. Pechmann diese Berichte 27, 652. Aus analoger Ursache erklärt es sich, dass bei der Acetylirung von Isodiazobenzolkalium überhaupt kein Nitrosoacetoluid erhalten werden konnte. (s. oben.)

<sup>3)</sup> Bamberger, diese Berichte 29, 473.



Sinnes konnten durch Parallelversuche constatirt werden, welchen parachlorirte, parabromirte und parasulfirte Diazotate unterworfen wurden.

*Normales p-Bromdiazobenzolkalium*

kam als festes Salz<sup>1)</sup> in rohem Zustand zur Anwendung. Der Gehalt an  $C_6H_4Br.N_2OK$  wurde durch Wägen des  $\beta$ -Naphtholfarbstoffs bestimmt, welchen ein aliquoter Theil lieferte.

3 g, mit einem Reingehalt von 1.68 g, wurden in 40 ccm Wasser + 4 ccm Natronlauge (8 pCt.) gelöst und nach der Filtration mit 19 g vierprocentigen Amalgams allmählich unter äusserer und innerer Eiskühlung reducirt. Nach etwa 2 Stunden zeigte die Flüssigkeit, in welcher sich anfangs einige braune, bald verharzende Flocken abschieden, keine Kupplungserscheinungen mehr.

An basischen Reactionsproducten<sup>2)</sup> wurden nur 0.013 g gewonnen, welche kein Hydrazin enthielten; durch Dampfdestillation konnten äusserst geringe Mengen p-Bromanilin daraus isolirt werden.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Diazotat nicht erst in Substanz dargestellt. 4 g Bromanilin + 5 ccm conc. Salzsäure + 5 ccm Wasser wurden mit 1.7 g Natriumnitrit + 5 ccm Wasser diazotirt, auf 20 ccm verdünnt und unter Kühlung und fleissigem Rühren in 10 g Kali + 50 g Wasser eingetragen. Die von einigen schmutzig gelbbraunen Flocken filtrirte, völlig klare<sup>3)</sup> Lösung wurde wie oben reducirt. Verbrauch an Amalgam nahezu 45 g. Ertrag an Rohbasen 0.15 g, welche kein Bromphenylhydrazin, sondern nur Bromanilin (Schmp. 62°) enthielten.

*Iso-p-Bromdiazobenzolkalium<sup>4)</sup>*

3 g, deren Gehalt an  $i-C_6H_4Br.N_2OK$  in angegebener Weise zu 2.19 g ermittelt wurde, schieden bei der Reduction, welche wie oben vorgenommen wurde, sehr bald glänzende Blättchen von Bromphenyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 469.

<sup>2)</sup> Die nichtbasischen (0.31 g) wurden vorerst nicht untersucht; das gilt auch für die folgenden Versuche.

<sup>3)</sup> Als diese Filtration unterblieb, entstand merkwürdigerweise Bromhydrazin — etwa 10 pCt. des angewendeten Bromanilins. Es scheint, dass jene unfiltrirten Flocken einen isomerisirenden Einfluss ausübten und auf diese Weise die Hydrazinbildung veranlaasten. Der Versuch wurde 2 Mal mit gleichem Erfolg ausgeführt.

<sup>4)</sup> Hr. Rongger hat das Präparat nach der (diese Berichte 28, 830) gegebenen Vorschrift dargestellt; dieselbe lässt sich durch folgenden Zusatz noch verbessern: Nachdem die Diazolösung in das Alkali eingetragen ist, wird Wasser (etwa 30 ccm) hinzugefügt und auf 30–40° erwärmt. Die nun ganz dünne, auf einem Nassfilter von etwas Harz und anorganischen Salzen abfiltrirte Flüssigkeit scheidet, wenn sie in einer Porzellanschale über freier

hydrazin ab, welche nach kurzer Zeit die Flüssigkeit breiartig erfüllten. Der nach 3 Stunden beendete Process erforderte etwa 17 g Amalgam.

Gewicht der Rohbase 0.92 g. Der Schmelzpunkt derselben —  $102^{\circ}$  — zeigte, dass sie fast reines *p*-Bromphenylhydrazin darstellt; einmalige Krystallisation aus heissem Ligroin genügte, um den Schmelzpunkt des letzteren ( $105.5^{\circ}$ ) zu erreichen. Zur weiteren Identificirung diente das Aceton-*p*-Bromphenylhydrazon, glänzend weisse Blättchen vom Schmp.  $95^{\circ}$ . Ausbeute an Hydrazin = 54 pCt. der Theorie. Die nichtbasischen Producte waren unwägbar.

*Normales p-Chlordiazobenzolkalium.*

42 g Rohproduct, enthaltend 14.2 g  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{N}_2\text{OK}$ , wurden in 10 ccm Natronlauge (8 pCt.) + 150 ccm Wasser gelöst und nach der Filtration reducirt. Dauer 2 Stunden. Amalgamverbrauch annähernd 150 g. Auch hier schieden sich einige braune, bald verharzende Flocken ab. Gewicht des als sehr stark verharztes Oel erhaltenen Rohbasen 1.7 g, aus welchen durch kochendes Ligroin insgesamt 0.7 g extrahirbar waren. Das erkaltende Ligroin setzte weisse Nadeln vom Schmp.  $85^{\circ}$  ab, welche nochmals umkrystallisirt constant bei  $88^{\circ}$  schmolzen und alsdann reines *p*-Chlorphenylhydrazin darstellten. Gewicht der nichtbasischen Reactionsproducte 1.8 g.

Berechnet man die gesammte Menge der in Ligroin löslichen Rohbase (0.7 g) als Hydrazin, so betrug die Ausbeute an letzterem nicht ganz 7 pCt. der Theorie.

Als der Versuch mit einer Diazotatlösung wiederholt wurde, welche durch Eintragen einer Diazoniumlösung in überschüssige Lauge hergestellt worden war, erhielt man gar kein *p*-Chlorphenylhydrazin,

3 g *p*-Chloranilin wurden genau, wie es oben für 4 g Bromanilin angegeben wurde, in eine alkalische Diazotatlösung verwandelt, filtrirt<sup>1)</sup> und mittels 35 g Amalgam reducirt. Die Rohbasen — im Gewicht von 0.13 g — reducirten Fehling'sche Lösung nicht und bestanden fast ausschliesslich aus *p*-Chloranilin (Schmp.  $69^{\circ}$ ).

Flamme rasch bis fast zum Sieden erhitzt wird, sehr bald auf der Oberfläche Krystallkrusten des Isosalzes ab. Die Isomerisation — unter Dampfentwicklung vor sich gehend — ist innerhalb 15 Minuten beendet, wenn man die Temperatur während dieser Zeit auf der angegebenen Höhe erhält. Das scharf abgesaugte und auf Thon abgepresste Product wird (in Portionen von je 5 g) in warmem Alkohol gelöst, rasch filtrirt, abgekühlt und durch Aetherzusatz in perlmutterglänzenden Blättchen ausgefällt. Ausbeute etwa 18 g aus 20 g Bromanilin. Bamberger.

<sup>1)</sup> Auch die unfiltrirte Lösung lieferte in diesem Fall bei der Reduction kein Hydrazin (vgl. oben).



*Iso-p-Chlordiazobenzolkalium.*

4 g Rohprodukt, welche 1.7 g  $i\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{N}_2\text{OK}$  enthielten, wurden in oben geschilderter Weise reducirt. Nach einiger Zeit war die Lösung von reichlichen Mengen glänzend weisser Blättchen von *p*-Chlorphenylhydrazin durchsetzt. Versuchsdauer 1 Stunde. Amalgamverbrauch 21 g. Gewicht der ohne weitere Reinigung bei 80° schmelzenden und fast reines Chlorphenylhydrazin darstellenden Rohbasen 0.92 g d. h. 74 pCt. der Theorie. Gewicht der nichtbasischen Reactionsproducte 0.03 g.

Nach einmaliger Krystallisation aus Ligroin schmolz die Base constant bei 88°; da der Schmelzpunkt derselben in der Literatur zu 83° angegeben wird, stellte ich dieselbe aus einer *p*-Chlordiazoniumlösung mittels Zinnchlorür dar und fand genau die Eigenschaften meines aus dem Isodiazotat gewonnenen Präparats wieder.

Zur weiteren Charakteristik diene das noch nicht bekannte Aceton-*p*-Chlorphenylhydrazon, atlasglänzende silberweisse, flache Nadeln vom Schmp. 84°, welche sich an der Luft bald gelb färben und nach etwa 10 Stunden in eine blasig aufgetriebene, halb ölige Harzmasse verwandelt sind.

Zur Analyse wurde daher ein zwischen Fliesspapier abgepresstes, und 2 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknetes Präparat benützt.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ .

Procente N 15.34.

Gef. » » 15.36.

*Normal-p-Diazosulfanilsaures Natrium.*

4 g des nach Hantzsch bereiteten Salzes wurden in 30 cm Eiswasser gelöst, und in früher beschriebener Weise reducirt. Versuchsdauer 2 Stunden. Amalgamverbrauch 30 g. Die Flüssigkeit war zum Schluss mit flimmernden Blättchen von phenylhydrazinsulfonsaurem Natrium durchsetzt. Der nach dem Ansäuern und mehrstündigem Stehenlassen filtrirte Niederschlag — fast chemisch reine *p*-Phenylhydrazinsulfosäure, wie der Gehalt an Stickstoff und Schwefel lehrte — betrug 0.63 g, zu welchen noch weitere 0.06 g aus dem Filtrat durch Einengen gewinnbar, hinzukamen. Ausbeute also 28 pCt. der Theorie<sup>1)</sup>.

Im Wiederholungsfalle wurden aus 6.7 g Salz, gelöst in 40 cm Wasser, 1.3 g, d. h. 31 pCt. der theoretischen Ausbeute an sulfirtem Hydrazin erhalten.

<sup>1)</sup> Möglicherweise entstammt dieses Hydrazin in Wirklichkeit nicht dem normalen, sondern dem Isodiazotat. Vgl. die frühere Fussnote.



*Iso-p-Diazosulfanilsaures Natrium.*

4 g wurden unter genau denselben Bedingungen wie das Normal-salz reducirt. Versuchsdauer 2—2½ Stunden, Amalgamverbrauch 40 g. Ertrag an Phenylhydrazinsulfosäure 2.02 g = 63 pCt. der Theorie.

Bei einem zweiten Versuch kamen 5.5 g Salz, gelöst in 50 ccm Wasser, zur Anwendung. Ausbeute an sulfirtem Hydrazin 3.1 g = 70.5 pCt. der Theorie.

Die folgende Tabelle vereinigt sämtliche bisher erhaltenen Reductionsergebnisse:

	Norm. Salz lieferte Hydra- zin in Procenten der Theorie:	Isosalz lieferte Hydrazin in Procenten der Theorie:
Diazobenzokalium . . .	{1) Null 2) Null	{1) 72 2) 75
p-Chlordiazobenzokalium .	{1) 7½ 2) Null	{74
p-Bromdiazobenzokalium .	{1) Null 2) Null	{54
p-Sulfodiazobenzokalium .	1) 28 2) 31	1) 63 2) 70

Zürich, Analyt.-chem. Labor. des Polytechnicums.

38. Emil Fischer und O. Bromberg: Notiz über Caffeidin-carbonsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

Nach den Beobachtungen von Maly und Andreasch<sup>2)</sup> wird das Caffein durch kalte verdünnte Alkalien in Caffeidincarbon-säure verwandelt, welche beim Erwärmen der wässrigen Lösung weiter in Kohlensäure und das von Strecker entdeckte Caffeidin<sup>3)</sup> zerfällt.

Der Versuch, diesen Vorgang umzukehren, ist uns nur zur Hälfte gelungen. Die Caffeidincarbon-säure lässt sich zwar durch Er-

<sup>1)</sup> Diese Zahl bezieht sich auf den gesammten Ligölrückstand, dürfte also, da derselbe keine reine Hydrazinbase repräsentirt, noch zu hoch sein. Alle hier angegebenen Zahlen gelten selbstredend nur für den bei obigen Versuchen benutzten Maassstab.

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. 4, 369.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 128, 361.

hitzen mit Phosphoroxychlorid in Caffein zurückverwandeln; dagegen war uns die Einführung der Kohlensäure in das Caffeidin nicht möglich.

#### Caffeidincarbonsäure.

Für die Bereitung der Säure haben wir die Vorschrift von Maly und Andreasch mit folgenden kleinen Abänderungen befolgt. Das Gemisch von Alkali und Caffein wurde mit einer Maschine dauernd geschüttelt, wodurch bei Zimmertemperatur eine völlige Lösung in 3–4 Tagen erreicht werden kann, mithin die Zeit der Operation auf etwa ein Viertel reducirt wird. Ferner haben wir die wässrige Lösung der aus dem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff frei gemachten Säure im Vacuum aus einem Bade, dessen Temperatur auf 40° gehalten wurde, abdestillirt. Bei kleineren Mengen erstarrt die Säure bei dieser Art des Verdampfens direct krystallinisch, bei grösseren Mengen bleibt sie dagegen als dicker Syrup zurück.

Löst man denselben in etwa 5 Theilen Eisessig unter gelindem Erwärmen und versetzt die Flüssigkeit mit dem 4fachen Volumen Benzol, so scheiden sich schöne farblose Nadeln ab, welche zwischen 127° und 130° schmelzen und eine Verbindung von Caffeidincarbonsäure mit Essigsäure zu sein scheinen.

Um daraus die reine Caffeidincarbonsäure zu bereiten, löst man in etwa 30 Theilen siedendem Aceton und kühlt das Filtrat stark ab, wobei farblose, ziemlich lange, prismatische Nadeln ausfallen. Dieselben wurden für die Analyse im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}N_4O_2$ .

Procente: C 45.28, H 5.66.

Gef. » » 45.5, » 5.8

Das Präparat, welches jedenfalls reiner war, als die von Maly und Andreasch beschriebene »meist gelbliche, wenig krystallinische Masse«, schmolz unter starker Gasentwicklung und Rothfärbung im Capillarrohr gegen 160°.

#### Verwandlung der Caffeidincarbonsäure in Caffein.

2 g der reinen trockenen Säure wurden mit 12 g Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr 3 Stunden im Oelbad auf 115° erhitzt, und die entstandene hellgelbe Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zum dünnen Syrup verdampft. Letzterer löste sich in wenig Wasser, und als diese Lösung unter guter Kühlung mit starker Natronlauge im Ueberschuss versetzt wurde, fiel eine krystallinische Masse aus, welche mit kaltem Chloroform ausgelaugt wurde. Das Chloroform hinterliess beim Verdampfen 1.4 g eines krystallinischen, schwach grünlich-gelben Rückstandes, welcher zum allergrössten Theil aus Caffein bestand. Zur völligen Reinigung wurde die Base erst

aus heissem Benzol, dann zweimal aus wenig warmem Wasser und zum Schluss wieder aus Benzol umkrystallisirt. Die farblosen feinen Nadeln schmolzen dann bei 234–235° und hatten auch die Zusammensetzung des Caffeins.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_4O_2$ .

Procente C 49.48, H 5.15.

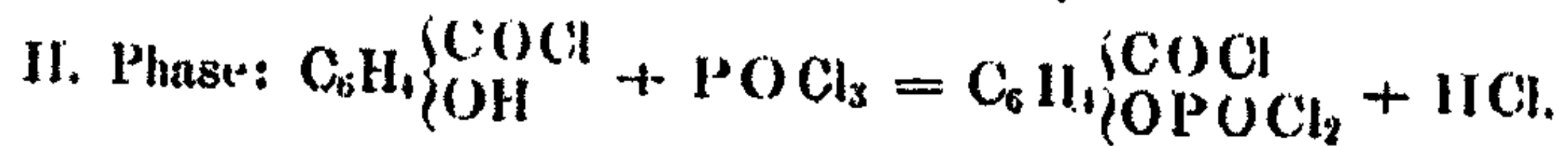
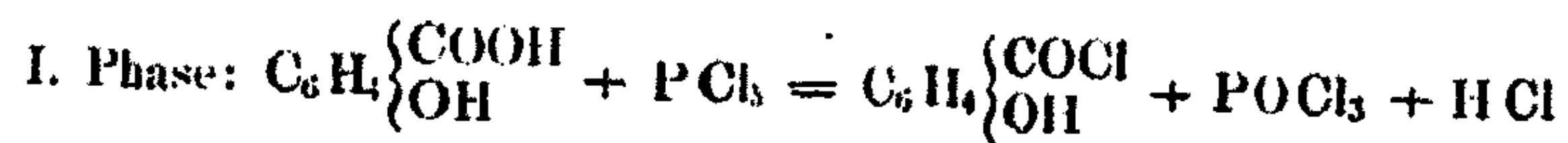
Gef. „ „ 49.63, „ 5.16

### 39. R. Anschütz: Ueber ein Gesetz der Bildung freier Phenolcarbonsäurechloride.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn].

(Eingegangen am 28. Januar.)

In Gemeinschaft mit Hru. G. D. Moore<sup>1)</sup> zeigte ich vor einigen Jahren, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die drei Monoxybenzoësäuren die freien Phenolcarbonsäurechloride deshalb nicht erhalten werden können, weil das bei der Reaction entstehende Phosphoroxychlorid sich mit dem Phenolhydroxyl umsetzt, und Phosphoroxychloridabkömmlinge der Phenolcarbonsäurechloride nach folgenden Gleichungen entstehen:



Später hatte ich gemeinschaftlich mit Hru. E. Schroeder<sup>2)</sup> gefunden, dass sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die  $\beta$ -Kresotin- oder  $o$ -Homosalicyl-Säure das  $o$ -Homosalicylid oder  $\beta$ -Kresotid  $[C_6H_3[3]C_6H_3 \begin{matrix} [1]CO \\ [2]O \end{matrix}]_4$  bildet. Diese Beobachtung gab die erste Veranlassung, im Verlaufe der letzten zwei Jahre eine grössere Anzahl von substituirten Salicylsäuren mit Phosphorpentachlorid zu behandeln. Bei diesen Versuchen hatte ich mich der Hilfe der Herren E. Weber, H. Mehring<sup>3)</sup>, Anspach, Robitsek und Hildebrand zu erfreuen. Das wichtigste Ergebniss unserer Arbeiten ist die Erkenntniss folgender Gesetzmässigkeit:

$o$ -Oxybenzoësäuren, bei denen die zweite  $o$ -Stellung in Bezug auf das Phenolhydroxyl substituiert ist, geben bei

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 228, 308; 239, 314, 333.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 273, 90.

<sup>3)</sup> Inaug.-Diss.: Ueber die Einwirkung der Chloride des Phosphors auf 3.5-Dichlorsalicylsäure. Bonn 1896.



der Einwirkung von Phosphorpentachlorid die freien Phenolcarbonsäurechloride.

Die beiden *o*-ständigen Substituenten schützen das Phenolhydroxyl vor dem Angriff des sich bildenden Phosphoroxychlorids.

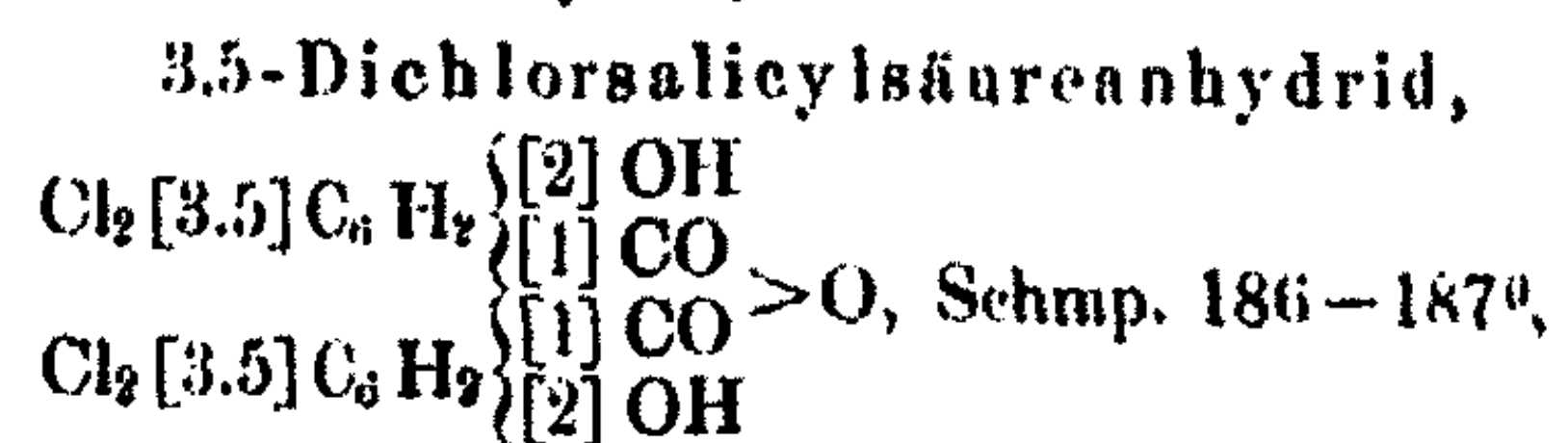
18 in den Kreis dieser Reaction eingeführte Phenolcarbonsäuren fügen sich dem Gesetz der Phenolcarbonsäurechloridbildung. 6 Säuren, die keinen oder nur einen orthoständigen Substituenten zum Phenolhydroxyl enthalten, liefern mit Phosphorpentachlorid die Phosphoroxychloridverbindung der betreffenden Phenolcarbonsäurechloride; die anderen 12 geben das freie Phenolcarbonsäurechlorid, sie sind sämmtlich Salicylsäuren, in denen die zweite *o*-Stellung zum Phenolhydroxyl substituirt ist.

Die folgenden 12 Phenolcarbonsäurechloride sind bis auf eines gut krystallisirende Verbindungen, die sämmtlich analysirt wurden.

- COCl
- $\begin{array}{c} \text{H}^1 \\ \text{H}^6 \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{X} \end{array}$  1) 3-Methylsalicylsäurechlorid, Schmp. 27—28°.  
 2) 3-Chlorsalicylsäurechlorid, Schmp. 62—63°.  
 3) 3-Nitrosalicylsäurechlorid, Schmp. 60°.
- H
- COCl
- $\begin{array}{c} \text{H}^1 \\ \text{H}^6 \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{X} \end{array}$  4) 3,5-Dichlorsalicylsäurechlorid, Schmp. 79°.  
 5) 3,5-Dibromsalicylsäurechlorid, Schmp. 87°.  
 6) 3,5-Dijodsalicylsäurechlorid, Schmp. 67—68°.  
 7) 3,5-Dinitrosalicylsäurechlorid, Schmp. 69—70°.
- H
- COCl
- $\begin{array}{c} \text{H}^1 \\ \text{H}^6 \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{X} \end{array}$  8) 3-Nitro-5-chlorsalicylsäurechlorid, flüssig.  
 9) 3-Nitro-5-bromsalicylsäurechlorid, Schmp. 56.5°.  
 10) 5-Nitro-3-bromsalicylsäurechlorid, Schmp. 51°.
- H
- COCl
- $\begin{array}{c} \text{H}^1 \\ \text{H}^6 \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{X} \end{array}$  11) Oxyvitinsäuredichlorid, Schmp. 67—68°.
- ClOC<sup>6</sup> CH<sub>3</sub>
- H OH
- $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COCl} \\ \text{H} \end{array}$  12)  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -naphtoësäurechlorid, Schmp. 82—84°.

Bei der  $\beta$ -Kresotidbildung aus  $\beta$ -Kresotinsäure und Phosphorpentachlorid ist das  $\beta$ -Kresotinsäurechlorid oder 3-Methylsalicylsäurechlorid das leicht zersetzliche Zwischenproduct der Reaction. Am eingehendsten ist das 3,5-Dichlorsalicylsäurechlorid untersucht, mit

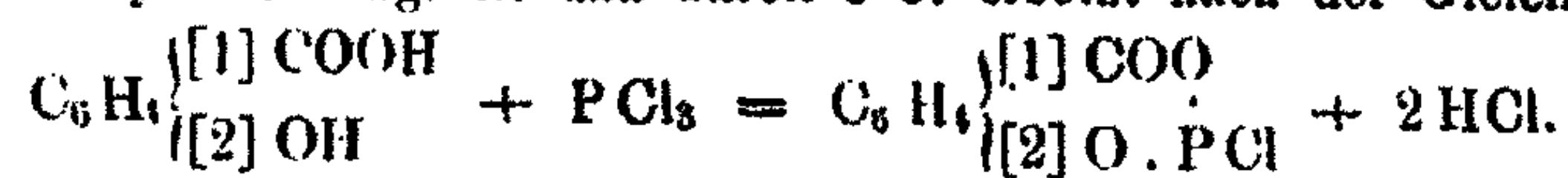
dessen Hilfe aus dem Silbersalz der 3,5-Dichlorsalicylsäure das erste freie Phenolcarbonsäureanhydrid, das



erhalten wurde.

Phosphoroxchloridabkömmlinge der Phenolcarbonsäurechloride entstanden, wie oben erwähnt, aus *o*-, *m*- und *p*-Oxybenzoesäure, sowie aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kresotinsäure und aus 5-Chlorsalicylsäure beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid.

Gemeinschaftlich mit O. W. Emery<sup>1)</sup> hatte ich früher gezeigt, dass Phosphortrichlorid die Wasserstoffatome der beiden Hydroxyle der Salicylsäure angreift und durch PCl ersetzt nach der Gleichung:



Es warf sich die Frage auf, ist diese Reaction noch möglich bei den orthosubstituirten Salicylsäuren oder schützt der *o*-Substituent das Phenolhydroxyl auch vor dem Angriff des Phosphortrichlorids? Die bis jetzt mit Phosphortrichlorid behandelten *o*-substituirten Salicylsäuren verhielten sich wie Salicylsäure selbst. So hindert, wie ich mit Hrn. Schroeder fand, die Methylgruppe der *o*-Methylsalicylsäure die Einwirkung des Phosphortrichlorids nicht, sondern es entsteht das bei 36–37° schmelzende *o*-Methylsalicylochlorphosphin,

$\text{CH}_3 [3] \text{C}_6 \text{H}_3 \begin{array}{l} \{ [1] \text{COO} \\ [2] \text{O} \cdot \text{P} \text{Cl} \end{array}$ . Dabei ist die letztere Reaction eine allmählich sich vollziehende, also keine Reaction, die sich etwa der rasch erfolgenden Fällung eines schwerlöslichen Silbersalzes vergleichen liesse.

Jedenfalls erinnert das Gesetz der Phenolcarbonsäurechloridbildung — der Schutz der Phenolhydroxylgruppe durch die beiden *o*-ständigen Substituenten vor der Einwirkung des Phosphoroxchlorids — lebhaft an das von V. Meyer entdeckte Gesetz der Esterbildung. Durch die Auffindung der *o*-substituirten Phenolcarbonsäurechloride ist man mit Vertretern einer Körperklasse bekannt geworden, von denen ich es früher für ausgeschlossen hielt, dass man sie mittels Phosphorpentachlorid aus den Säuren würde darstellen können.

Diese Untersuchungen werden im hiesigen chemischen Institut nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 239, 301.

40. Eug. Bamberger und Alfr. Einhorn: Zur Kenntniss der im Fuselöl enthaltenen Basen.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Als wir in letzter Zeit eine Reihe aromatischer Verbindungen (*p*-Amidophenol, Benzylamin, Benzylaminocarbonsäuren etc.) in amyloalkoholischer Lösung reducirten, gelang es in jedem einzelnen Falle, aus den Reactionsproducten Basen von der Formel  $C_6H_{14}N_2$  herauszuarbeiten. Unsere Vermuthung, dass dieselben dem als Wasserstoffquelle benützten Fuselöl entstammten, bestätigte sich, als wir reineten Kahlbaum'schen Amylalkohol der Einwirkung von Natriummetall unterwarfen, denn auch in diesem Fall entstand ein Körper von oben erwähnter Zusammensetzung; aus dem Amylalkohol selbst konnte durch Extraction mit Schwefelsäure die um sechs Wasserstoffatome ärmere Muttersubstanz von der Formel  $C_6H_8N_2$  isolirt werden. Die Natur beider Substanzen festzustellen, bot keine Schwierigkeit: die Fuselbase  $C_6H_8N_2$  erwies sich als 2,5-Dimethylpyrazin<sup>1)</sup>, die wasserstoffreichere als 2,5-Dimethylpiperazin<sup>2)</sup>, welches letzteres unter dem Namen „Lycetol“ bei der harnsauren Diathese verwendet wird.

Neben dem Dimethylpyrazin haben wir dem käuflichen Amylalkohol noch eine Reihe anderer Basen entziehen können, unter ihnen bisher aber nur eine — nämlich Pyridin — mit Sicherheit identificirt; das anscheinend complicirt zusammengesetzte Gemenge der übrigen, das sich wohl als Gemisch homologer Basen der Pyridin- und Pyrazinreihe herausstellen dürfte, zu entwirren, ist vorläufig unterlassen worden, soll aber noch versucht werden.

Das Vorkommen basischer Körper im Fuselöl ist eine längst bekannte Thatsache, wenn es auch mit Ausnahme eines Falles (Haitinger<sup>3)</sup>) constatirte die Anwesenheit von Pyridin im Amylalkohol nicht gelungen war, die chemische Natur dieser Substanzen auszumitteln. Schrötter<sup>4)</sup> fand in einem aus Runkelrübenmelasse stammenden Material ein Gemenge von mindestens 2 Körpern, welche den Formeln  $C_8H_{12}N_2$  resp.  $C_{11}H_{16}N_2$  zu entsprechen scheinen<sup>5)</sup>, Morin<sup>5)</sup> isolirte aus Fuselöl eine Base  $C_7H_{10}N_2$ , von welcher Stöhr<sup>6)</sup> annimmt, dass sie identisch sei mit dem von ihm synthetisirten Trimethylpyrazin — eine Vermuthung, welche durch unsere Beobachtungen sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

<sup>1)</sup> Vgl. Stöhr, Journ. f. prakt. Chem. 47, 454. <sup>2)</sup> Ibid. S. 494.

<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. 3, 688. Krämer und Pinuer gewannen aus Fuselöl eine Substanz, welche sie für Aldehydellidin halten, ohne sie jedoch näher charakterisirt oder analysirt zu haben. Diese Berichte 3, 75.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 12, 1431. <sup>5)</sup> Compt. rend. 106, 360.

<sup>6)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 53, 509.



Der Basengehalt des technischen »reinsten« Amylalkohols ist worauf übrigens bereits früher von anderer Seite aufmerksam gemacht wurde — je nach der Provenienz sehr wechselnd; während wir Jahre lang mit einem Präparat gearbeitet haben, welches Basen gar nicht oder nur spurenweise enthielt, konnten wir aus dem in letzter Zeit (aus verschiedenen Quellen) bezogenen Amylalkohol ungefähr 0.1 pCt. alkalischer Substanzen extrahiren.

#### *2,5-Dimethylpiperazin und Piperidin*

20 g *p*-Amidophenol<sup>1)</sup> wurden in 900 ccm siedendem Amylalkohol mit 70 g Natrium unter Anwendung eines absteigenden Kühlers in der Weise reducirt, dass das Lösungsmittel in dem Maasse, in welchem es im Destillat abtropfte, durch Zufluss von frischem während der Reduction ununterbrochen ersetzt wurde. Nach Auflösung sämtlichen Metalles gab man 500 ccm Wasser hinzu und trieb mit Dampf ab. Die abgehobene Wasserschicht wurde mit 20 g conc. Schwefelsäure versetzt und dazu benützt, sowohl den während der Reduction, als den nachher mit Dampf überdestillirten Amylalkohol systematisch durchzuschütteln.

Die unter Anwendung von 18 kg Fuselöl in 8 Operationen derart gewonnenen schwefelsauren Lösungen wurden, nachdem sie in gelinder Wärme concentrirt waren, mit Natron neutralisirt, und das sich hierbei abscheidende, intensiv nach Pyridin riechende Basengemisch (A) mittels Aether gesammelt. Aus der abgehobenen wässrigen Schicht schied sich auf Zusatz von Stangenkali eine zweite Basenfraction (B) ab, welche mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und dann ausgeäthert wurde, um ihr geringe Beimengungen von A zu entziehen; letztere wurden mit der Hauptpartie A vereinigt. Diese enthält vorzugsweise schwache Basen und zeigt Lakmus gegenüber eben erkennbare Alkalität, B dagegen enthält die starken, deutlich nach Piperidin riechenden Basen, welche durch Einleiten von Kohlendioxyd in die feuchte ätherische Lösung als Carbonate fällbar sind.

A in seine einzelnen Bestandtheile zu zerlegen, war bei der geringen Menge (8 g) nicht möglich, obwohl wir es wiederholt durchfractionirten, in die sehr schwer löslichen, in glänzenden Nadeln krystallisirenden Sublimatverbindungen überführten, aus diesen regenerirten etc. Es genüge daher die Bemerkung, dass Eigenschaften und Analysen der verschiedenen Fractionen die Annahme zulassen (s. später), dass sowohl Pyridin als 2,5-Dimethylpyrazin — zugleich aber noch andere Basen (Methylpyrazin? etc.) — darin vorkommen.

<sup>1)</sup> Körper, welche mit Sicherheit als Hydrirungsproducte des *p*-Amidophenols zu betrachten sind, haben wir nicht isoliren können. Dasselbe gilt für *o*-Amidophenol.

B wurde mittels Kohlendioxyd zunächst in die entsprechenden, schön krystallisirenden und in Wasser nicht eben leicht löslichen Carbonate verwandelt, welche durch Waschen mit Aether gereinigt und in die Basen zurückverwandelt wurden; ihre Isolirung gelingt nach der Methode des Ausätherns vollständig, wenn man reichlich Stangenkali anwendet und die Extraction des Oefteren wiederholt; die Basen hinterbleiben nach dem Abdestilliren des Aethers (Colonne) als schneeweisse, selbst bei Wasserbadtemperatur nicht schmelzende Krystallkruste, welche durch Abkühlung der kochenden Ligroinlösung unschwer in prächtig glänzende, breite Nadeln vom Schmp.  $109^{\circ}$  bis  $110^{\circ}$  — fast reines 2.5-Dimethylpiperazin — verwandelt werden können.

Aus den Mutterlaugen lassen sich noch weitere Mengen des letzteren, und schliesslich durch Zusatz von Phenylsenföf Piperidin in Form von Piperidylphenylthioharnstoff isoliren, welcher aus heissem Ligroin umkrystallisirt wurde<sup>1)</sup>. (Analysezahlen s. später.)

Um obige Base vom Schmp.  $109-110^{\circ}$  in chemisch reines 2.5-Dimethylpiperazin überzuführen, wurde sie nach Baumann-Schotten's Methode benzoylirt; das so erhaltene Dibenzozat, prachtvolle, stark lichtbrechende Prismen, schmolz — einige Male aus Alkohol und aus Xylol umkrystallisirt — genau gleich mit einer aus käuflichem „Lycetol“ hergestellten Substanzprobe bei  $224-225^{\circ}$ , lieferte die von der Formel  $C_{21}H_{22}N_2O_2$  berechneten Analysezahlen:

Analyse: Ber. Procente:	C 74.53,	H 6.83	N 8.7,
Gef. »	74.41,	6.96	8.9

und erwies sich auch krystallographisch identisch mit 2.5-Dibenzoyldimethylpiperazin, wie uns Herr Prof. Grubenmann mit folgenden Worten freundlichst mittheilte: „Ich kann Ihnen hierdurch bestätigen, dass beide Substanzen gleich sind. An beiden beobachtet man (001) ( $\bar{1}01$ ), (110) (100) und auch (010), was Fischer (der das Stöhr'sche Präparat bestimmt hat) nicht angab. Immer liegt auf (010) eine Auslösungsschiefe von  $32^{\circ}$ ; (001), ( $\bar{1}00$ ), (100) löschen gerade aus. Die Fläche (100) ist stark vorherrschend und bedingt annähernd tafelförmigen Habitus der Krystalle. In Anbetracht der klaren Uebereinstimmung hielt ich die Controlle von Fischer's Messungen für überflüssig.“

Die Molekulargewichtsbestimmung, im Depressimeter mittels Naphthalin ausgeführt, ergab als Mittel von 4 Bestimmungen  $M = 326$ , während sich 322 berechnet.

Aus dem Dibenzozat (0.6 g) wurde durch zweistündiges Erhitzen mit conc. Salzsäure (auf  $120^{\circ}$ ) die Base regenerirt, welche — der stark alkalischen Flüssigkeit durch Aether entzogen — nach dem

<sup>1)</sup> Diese Mutterlaugen enthalten noch eine andere Base, welche intensiv basisch — aber ganz anders wie Piperidin und Dimethylpiperazin — riecht und vielleicht aus dem Amidophenol stammt.



Verdunsten des Lösungsmittels in prächtigen Krystallen hinterblieb; das charakteristische, von Stöhr beschriebene Phänomen der regenartig niederschwebenden, irisirenden Krystallflimmerchen war dabei sehr schön zu beobachten. Einmal aus Ligroïn umkrystallisirt, schmolz sie constant und scharf bei 117°, genau übereinstimmend mit einem Controllpräparat von reinem Lycetol; Stöhr beobachtete 118°. Die Angaben des Letzteren fanden wir sämmtlich genau bestätigt — bis auf die »Unlöslichkeit<sup>1)</sup> der Base in Aether, denn, wie oben bemerkt, kann man dieselbe durch mehrmalige Extraction mit diesem Solvens aus stark alkalischer Lösung unschwer isoliren. Hinzuzufügen ist, dass sie sich aus sehr concentrirter, wässriger Lösung in erheblicher Menge mit Wasserdampf verflüchtigt.

Schliesslich wurde noch das Dinitrosamin hergestellt, pfeilbündelartig übereinander gelagerte Nadeln, welche genau wie eine Vergleichsprobe bei 172.5° schmolzen (Stöhr 172°).

*Direct aus Kahlbaum'schem Amylalkohol gewonnene Basen.*

30 kg »reinsten« Amylalkohol wurden in Portionen von 1.5 kg derart mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, dass jedesmal 6 kg mit 1 Liter Säure in Berührung kamen; obwohl die Gesamtoperation zwei Mal durchgeführt wurde (d. h. also Behandlung von 30 kg Alkohol mit insgesamt 10 L Säure), zeigte sich, dass die Basen noch immer nicht vollständig entfernt worden waren.

Die vereinigten sauren Waschflüssigkeiten, auf etwa 2.5 L eingedampft, wurden mit 1 kg Eis und 1.4 kg Kaliumcarbonat versetzt, mit Natron stark alkalisirt und mit Dampf behandelt, bis das Destillat auf Zusatz von Sublimat klar blieb; diese Dampfdestillation wurde unter Zusatz von etwas Schwefelsäure wiederholt. Das gesammte Destillat erstarrte, als es mit gesättigter, warmer Quecksilberchloridlösung versetzt wurde, zu einem steifen Krystallbrei, welcher abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet 240 g wog.

Die daraus unter Anwendung von 33 proc. Natronlauge und Wasserdampf regenerirten Basen wurden in ätherischer Lösung getrocknet, vom Lösungsmittel befreit<sup>2)</sup> und mit Colonnenaufsatz dreimal bei 724 mm Druck durchfractionirt (Temperatur des Oelbades anfangs 140°, zum Schluss 190°). Dabei ergab sich folgendes Siedebild:

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 47, 491 u. 494 »so gut wie unlöslich in Aether.« Die Base ist allerdings schwer löslich in Aether und kaltem Ligroïn.

<sup>2)</sup> Dabei verflüchtigte sich ein kleiner Theil der Basen, welcher durch abermalige Colonnendestillation des Aethers gesammelt und mit der Hauptportion vereinigt wurde.



Fraction	Siedep.	Geruch	Gewicht
I	115–20°	rein und stark nach Pyridin	2.3 g
II	120–35°		2.0 »
III	135–355	nach Pyridin, aber	2.5 »
IV	136–40°	schwächer wie I u. II	9.2 »
V	140–45°	schwach nach	3.8 »
VI	145–50°	Pyridin	3.8 »
VII	151–53°	nach Dimethylpyrazin	1.0 »

Fraction VII zeigt ziemlich genau den von Stöhr angegebenen Siedepunkt des 2.5-Dimethylpyrazins und, wie die folgende Analyse beweist, auch die dieser Base eigene Zusammensetzung.

Analyse: Ber. für  $C_6H_8N_2$ .

Procente: C 66.7, H 7.4.

Gef. » 66.1, » 7.46.

Jeden Zweifel an der Identität beseitigte die Untersuchung des Pikrats und Chloraurats. Ersteres, in Form prächtig glänzender gelber Nadeln erhalten, schmolz genau übereinstimmend mit demjenigen Salz, welches wir aus einer von Hrn. Stöhr gütigst übersandten 2.5-Dimethylpyrazinprobe hergestellt hatten, nämlich bei 155–156°; ebenso zeigte sich das Chloraurat in jeder Beziehung identisch mit einem Stöhr'schen Controllpräparat.

Fraction I — durch abgestufte Destillation (bei der geringen Menge von 2.3 g) nicht weiter zerlegbar — wurde in äthylalkoholischer Lösung mittels Natrium reducirt. Die in bekannter Weise isolirten Hydrobasen liessen sich in verdünnt wässriger Lösung mittels eines Dampfstroms in einen flüchtigen und einen nicht oder sehr schwer flüchtigen Theil zerlegen. Ersterer gab sich als Piperidin zu erkennen, als man seine ätherische Lösung mit Phenylsenföl versetzte; der Piperidylphenylthioharnstoff krystallisirte aus erkaltendem Ligroin genau wie ein Vergleichspräparat, schmolz wie dieses bei 97° und lieferte nachfolgende Analysenzahlen:

Ber. für  $(C_5H_{11}N + CSN \cdot C_6H_5)$ .

Procente: C 65.45, H 7.27, N 12.73.

Gef. » 65.49, » 7.45, » 12.85.

Die schwer flüchtigen Basen wurden in alkalischer Lösung mittels Benzoylchlorid in Benzoate verwandelt, aus welchen sich durch achtmaliges Umkrystallisiren chemisch reines 2.5-Dibenzoyldimethylpiperazin von allen oben angegebenen Eigenschaften isoliren liess.

Fraction I enthält demnach — neben anderen Körpern (Pyrazin, Methylpyrazin etc.?) — Pyridin und 2.5-Dimethylpyrazin.

Zum Schluss sei beiläufig erwähnt, dass wir auch einer sauerstoffhaltigen Base begegnet sind, als wir *p*-Amidophenol in einer Lösung von ungereinigtem Amylalkohol in oben angegebener Weise reducirten.

Die gesammten Rohbasen wurden in diesem Falle direct fractionirt, und die höchstübergehenden Parthieen theils mit Phenylcyanat, theils mit Platinchlorid versetzt. Ersteres erzeugte in ätherischer Lösung einen in Alkohol schwer löslichen und daraus in glänzenden, weissen Nadeln krystallisirenden Harnstoff vom Schmp. 286°, welcher auf eine dreisäurige Basis  $C_{10}H_{21}N_3O$  schliessen lässt:

Gef. Procente: C 67.39, H 6.71, N 15.5;

denn die Formel  $C_{10}H_{21}N_3O + 3(C_7H_5NO)$  verlangt:

Procente: C 66.91, H 6.47, N 15.1.

Das aus derselben Basenfraction erhaltene, in orangeröthen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Säulen krystallisirende Chloroplatinat lieferte Werthe:

Procente: C 14.62—14.41, H 3.23—3.08, Pt 35.89,

welche ebenfalls auf eine Base von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{21}N_3O$  hinweisen, wie die für ein Chloroplatinat von der Formel  $[C_{10}H_{21}N_3O]_2 [H_2PtCl_6]_3$  berechneten Zahlen zeigen:

Procente: C 14.76, H 2.95, Pt 35.85.

Wir begnügen uns mit diesen wenigen Angaben, da wir von der letzterwähnten Base zu wenig hatten, um auch nur ihre Zusammensetzung mit Sicherheit feststellen zu können.

Herrn Dr. Alex. Meyenberg sprechen wir für seine hingebungs-volle, vortreffliche Assistenz unseren herzlichsten Dank aus.

#### Nachschrift.

Die soeben — nach Niederschrift unserer Mittheilung — erschienene Arbeit von Brandes und Stöhr<sup>1)</sup> bringt den Nachweis, dass die von Tanret aus Traubenzucker und Ammoniak gewonnenen Basen (die »Glucosine«) Pyridin, Pyrazin und Homologe des letzteren enthalten. Diese neueste Abhandlung und die unsrige ergänzen sich insofern, als gerade das Dimethylpyrazin, welches Brandes und Stöhr unter den Zuckerbasen zwar vermuthen, aber nicht nachweisen konnten, von uns aus Fuselöl in relativ beträchtlicher Menge isolirt werden konnte.

Zürich. Chem.-analyt. Labor. des Polytechnicums.

München. Chem. Labor. der kgl. Akad. der Wissensch.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 54, 481.

41. C. Harries und Fritz Lehmann: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron.

(Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Schon mehrfach ist die Beobachtung gemacht worden, dass Ketone, welche eine ungesättigte Bindung besitzen, mit Hydroxylamin anormal reagiren.

Die Beobachtung des Einen<sup>1)</sup> von uns, welche er gemeinschaftlich mit G. Busse und G. Eschenbach bearbeitet hat, dass ungesättigte Ketone der allgemeinen Formel  $R_2C:CH.CO R$  bei der Reduction zunächst immer an der doppelten Bindung verändert werden, gab zu der Vorstellung Anlass, dass sich derartige Ketone auch anormal gegenüber Hydroxylamin verhalten würden, indem erst die labilere doppelte Bindung durch Anlagerung von Hydroxylamin verändert werde, und dann erst mit einem zweiten Molekül Hydroxylamin Oximbildung erfolge. Ein Keton bei dem diese Erscheinung besonders charakteristisch auftreten sollte, ist das Phoron, da in demselben die Carbonylgruppe von zwei doppelten Bindungen begrenzt ist:



Mit dieser Anschauungsweise stand aber die Angabe des Hrn. Naegeli<sup>2)</sup> in Widerspruch, der die glatte Bildung eines normalen Oxims bei dem Phoron beobachtet hat. Das von Naegeli beschriebene Oxim konnten wir nun bisher nicht wiedererhalten, wohl aber je nach dem wir ein oder zwei Moleküle Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erwärmen oder bei Druck auf Phoron einwirken liessen, eine Reihe schön krystallisirender Verbindungen. Die Entstehung derselben kann nur dadurch Erklärung finden, dass ein oder zwei Moleküle Hydroxylamin sich zunächst an die doppelten Bindungen des Phorons anlagern und Hydroxylaminderivate liefern.

So bildet Phoron mit einem Molekül Hydroxylamin in der Kälte ein Product, welches aus Petroläther in schönen Tafeln krystallisirt, wasserlöslich ist und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte stark reducirt. Demselben kommt augenscheinlich die Formel zu:



OHNH

Erwärmt man dagegegen Phoron am Rückflusskühler oder unter Druck mit einem Molekül Hydroxylamin in alkoholischer Lösung, so erhält man einen anderen Körper, der in schönen Blättchen kry-

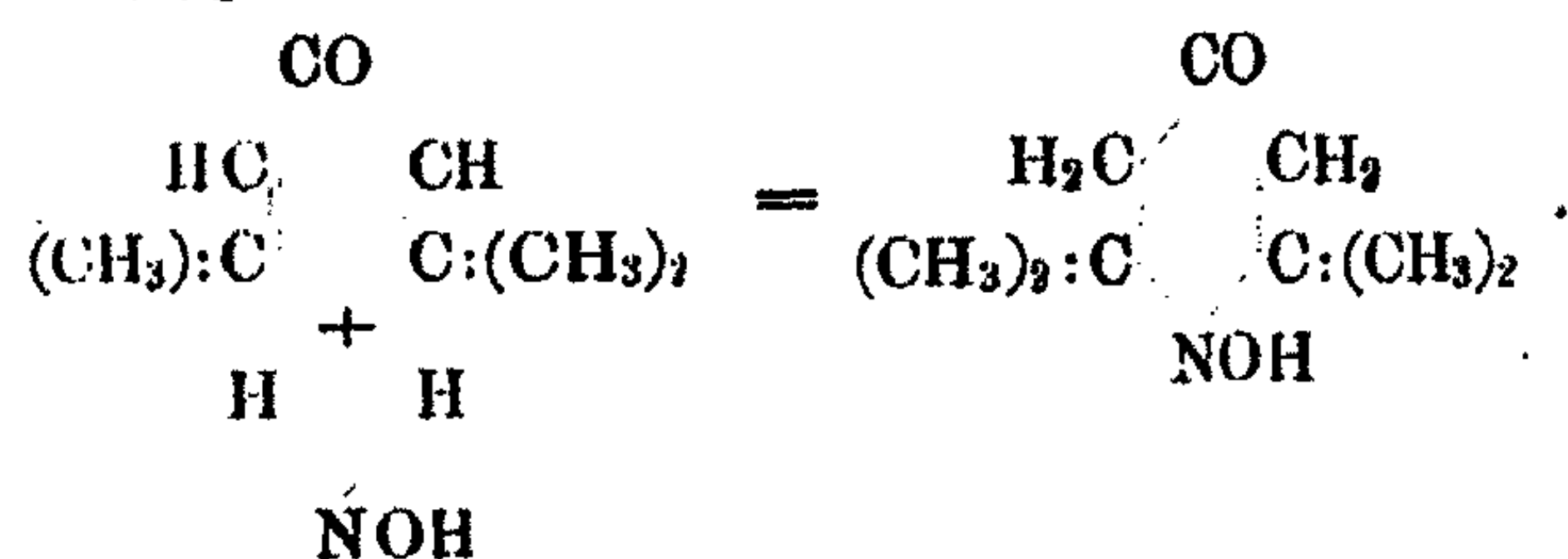
<sup>1)</sup> Diese Berichte 28 150, 29 375 und 380.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 496.



stallisiert, unzersetzt destilliert und erst beim Erwärmen Fehling'sche Lösung reducirt.

Guareschi <sup>1)</sup> hat beobachtet, dass Phoron beim Behandeln mit Ammoniak in Triacetonamin übergeht. Augenscheinlich liegt hier eine analoge Reaction vor, und wir interpretiren den Vorgang in folgender Weise:



Sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt diese Annahme dadurch, dass aus diesem Körper ebenso leicht wie aus Triacetonamin ein Oxim gebildet wird:



Bei der Einwirkung von zwei Molekülen alkoholischer Hydroxylaminlösung auf ein Molekül Phoron lagern sich zwei Moleküle Hydroxylamin an das Phoron an.

In der Wärme entsteht hierbei eine prachtvoll krystallisierende Base, welche isomer dem Oxim des Triacetonhydroxylamins ist,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ , aber stark basischen Charakter besitzt und Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Augenscheinlich liegt ein Oxim-Hydroxylaminanhydrid vor. Der Körper besitzt keine Ketonnatur mehr, seine Constitution haben wir aber bisher noch nicht mit Sicherheit aufzuklären vermocht.

Es bleibt uns noch die Untersuchung des Verhaltens von 1 Mol. Phoron gegen 3 Mol. Hydroxylamin vorbehalten.

#### Experimentelles.

Verhalten von 1 Mol. Phoron gegen 1 Mol. Hydroxylamin in der Wärme.

##### Triacetonhydroxylamin, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_2$ .

100 g Phoron werden mit einer Lösung von freiem Hydroxylamin, welche in 500 ccm Alkohol 25 g (1 Mol.) Hydroxylamin enthält, in einem Digestor 24 Stunden im Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdampfen des Alkohols im Vacuum hinterbleibt ein braunes Oel, welches zur Entfernung von unangegriffenem Phoron mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und mit Aether mehrmals ausgeschüttelt wird. Hernach wird die Base durch Kaliumcarbonat aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, Ref. 160.

der sauren Lösung abgeschieden, und das ölige Product mit Wasserdampf destillirt. Hierbei geht ein grünliches Oel über, welches sich dem wässrigen Destillat durch Aether entziehen lässt und beim Verdunsten des Aethers zum grössten Theil erstarrt. Man presst die Krystalle von dem Oel ab und krystallisirt aus Petroläther um. Nach mehrmaligem Unkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel entsteht ein reinweisses Product, welches bei 50–51° schmilzt und unzersetzt destillirt.

Das Triacetonhydroxylamin besitzt mehr basische als saure Eigenschaften und wird aus seiner Lösung in Säuren durch concentrirte Alkalien sofort krystallinisch abgeschieden. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, beim Erwärmen in verdünnten Alkalien und Säuren; von concentrirten Säuren wird es leicht aufgenommen.

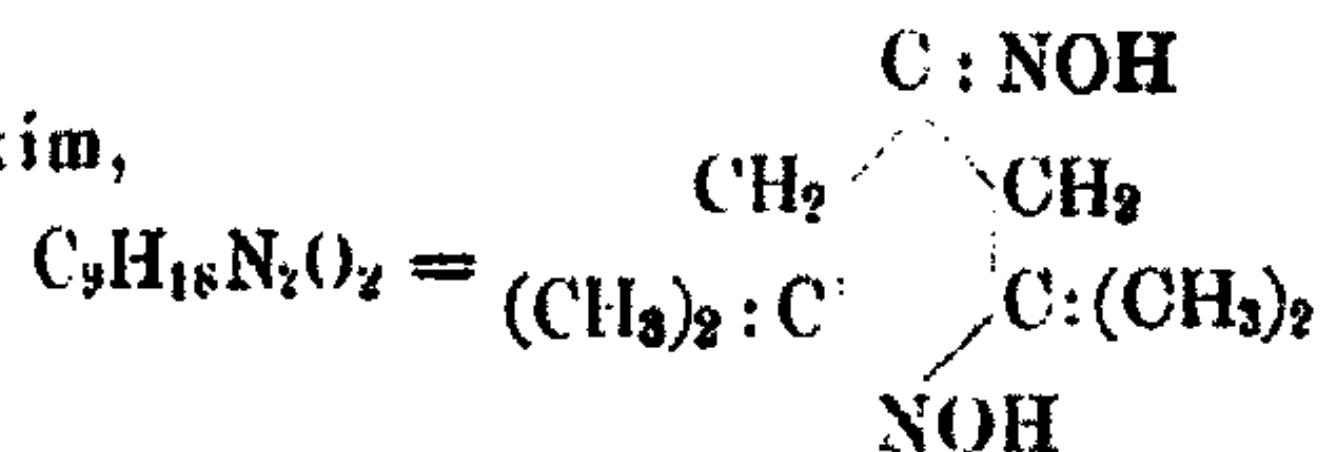
Ammoniakalisches Silbernitrat wird in der Kälte, Fehling'sche Lösung erst beim Kochen reducirt. Beim Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung der Base mit einer ätherischen Lösung von Salzsäuregas scheidet sich ein krystallinisches Chlorhydrat ab. Mit anderen Säuren giebt es ebenfalls gut krystallisirte, aber leicht lösliche Salze.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz: Ber. für  $C_9H_{17}NO_2$ .

Procente: C 63.16, H 9.94, N 8.18.

Gef.                    » 63.12,    10.05,    8.40.

Triacetonhydroxylaminoxim,



Nach der Vorschrift für die Darstellung des Triacetonaminoxims werden 1 Mol. der Base in Wasser gelöst, mit einer wässrigen Lösung der für 1 Mol. berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat vermischt, und das Oxim mit der berechneten Menge titrirten Aetzkalis in Freiheit gesetzt. Hierbei entsteht ein dicker krystallinischer Niederschlag, welcher aus Petroläther unkrystallisirt bei 126–127° schmilzt. Ausbeute 90 pCt. Das Oxim wird von verdünnten Säuren und Alkalien leicht aufgenommen und ist in heissem Wasser löslich. Es reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme.

Analyse des bei 100° getrockneten Körpers: Ber. für  $C_9H_{18}N_2O_2$ .

Procente: C 58.06, H 9.68, N 15.05.

Gef.                    » 57.94,    » 9.68,    » 15.12.

Wir haben bereits eine Reihe schön krystallisirter Derivate des Triacetonhydroxylamins dargestellt, deren Beschreibung wir uns ebenso wie eine genauere Bestimmung der Constitution für eine zusammenfassende Mittheilung vorbehalten.

Verhalten von 1 Mol. Phoron gegen 2 Mol. Hydroxylamin in der Wärme.

Base  $C_9H_{18}N_2O_2$ .

100 g Phoron werden mit einer alkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin, welche auf 1000 ccm Alkohol ca. 50 g Hydroxylamin enthält, 24 Stunden in einem Digestor im Wasserbade erhitzt. Nach dem Eindampfen der Reaktionsmasse im Vacuum wird der braune ölige Rückstand der Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen, der Destillationsrückstand scheidet auf Zusatz von starkem Alkali eine feste Base aus, welche aus Aether in über centimeterlangen, prachtvollen glänzenden Säulen krystallisirt. Die krystallographische Bestimmung hat Herr Dr. Klautzsch gütigst übernommen. Aus Petroläther schießt die Substanz in langen Spiessen an, von dem 100 ccm bei Siedehitze ungefähr 12 g lösen. Sie reducirt Fehlingsche Lösung selbst beim Kochen nicht und bildet kein Oxim.

Der Schmelzpunkt liegt bei  $101-102^\circ$ , in kleinen Portionen ist der Körper unzersetzt destillirbar. Ausbeute ca. 60 g.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für  $C_9H_{18}N_2O_2$ .

Procente: C 58.06, H 9.69, N 15.05.

Gef. » 57.93, » 9.77, » 15.19.

Eine Molekulargewichtsbestimmung im Beckmannschen Apparat durch Gefrierpunktniedrigung ergab in Benzol die Zahl 187, während die Formel  $C_9H_{18}N_2O_2$  186 verlangt.

Das Chlorhydrat wird erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung der Base und kann aus absolutem Alkohol und Aether umkrystallisirt werden, aus dem es in schönen Nadelchen herauskommt. Schmelzpunkt  $165^\circ$  unter Zersetzung.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für  $C_9H_{18}N_2O_2, 2HCl$ .

Procente: Cl 27.41, N 10.81.

Gef. » » 27.53, 10.74.

Die Diacetylverbindung wird durch Zusammenbringen der Base mit Essigsäureanhydrid erhalten.

Aus Petroläther krystallisirt die Verbindung in schönen Blättern und besitzt den Schmelzpunkt  $141^\circ$ .

Analyse der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz. Ber. für  $C_9H_{16}N_2O_2(COCH_3)_2$ .

Procente: N 10.37.

Gef. » » 10.26.

Die Base geht bei der Behandlung mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung in ein noch stärker basisches Product über.

Zum Schluss soll erwähnt werden, dass wir die Einwirkung von alkoholischer Hydroxylaminlösung unter den gleichen Bedingungen auch



auf Mesityloxyd<sup>1)</sup> untersucht haben und dabei zu einem ähnlichen Resultat gekommen sind. In der Kälte scheint sich hauptsächlich das Diacetonhydroxylamin  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCH}_3$  zu bilden, während

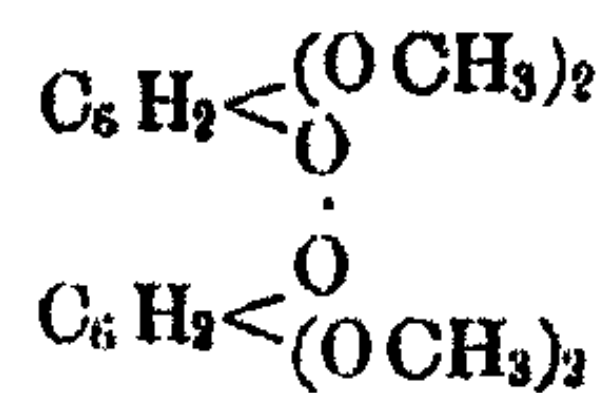


in der Wärme mehrere Körper entstehen.

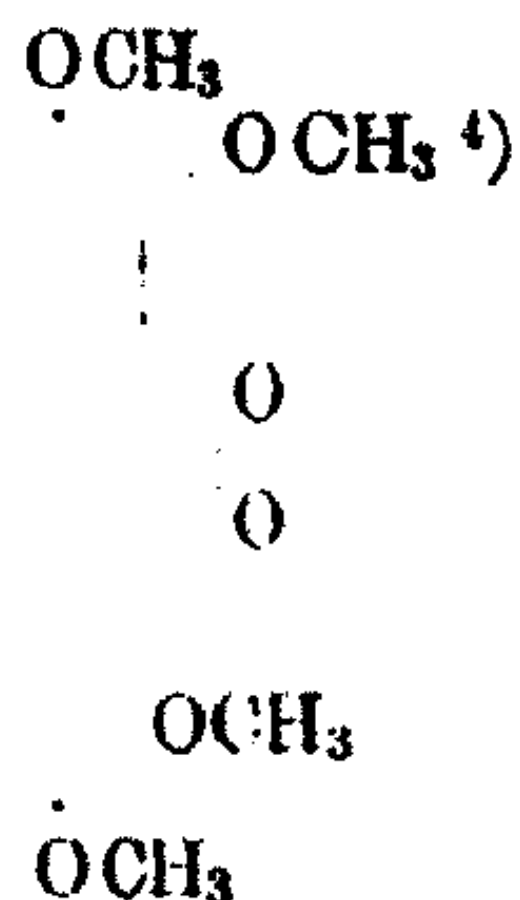
42. C. Liebermann und J. Flatau:  
Ueber Cörolignonfarbstoffe.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Das Cörolignon ist, seit der Feststellung seiner Constitution durch den Einen<sup>2)</sup> von uns, der einzige Vertreter einer eigenartigen, zweikernigen Chinongruppirung geblieben, wenn man von der 6 Jahre später von A. W. Hofmann<sup>3)</sup> synthetisch dargestellten analogen Aethylverbindung absieht. Seit jener Zeit haben die Anschauungen über die Constitution der Chinone beträchtlich gewechselt, sodass es gegenwärtig nicht ausgemacht erscheint, ob man dem Cörolignon noch die frühere Hyperoxydform



die man übrigens im Sinne der heutigen Ringhypothese wohl ringförmig als



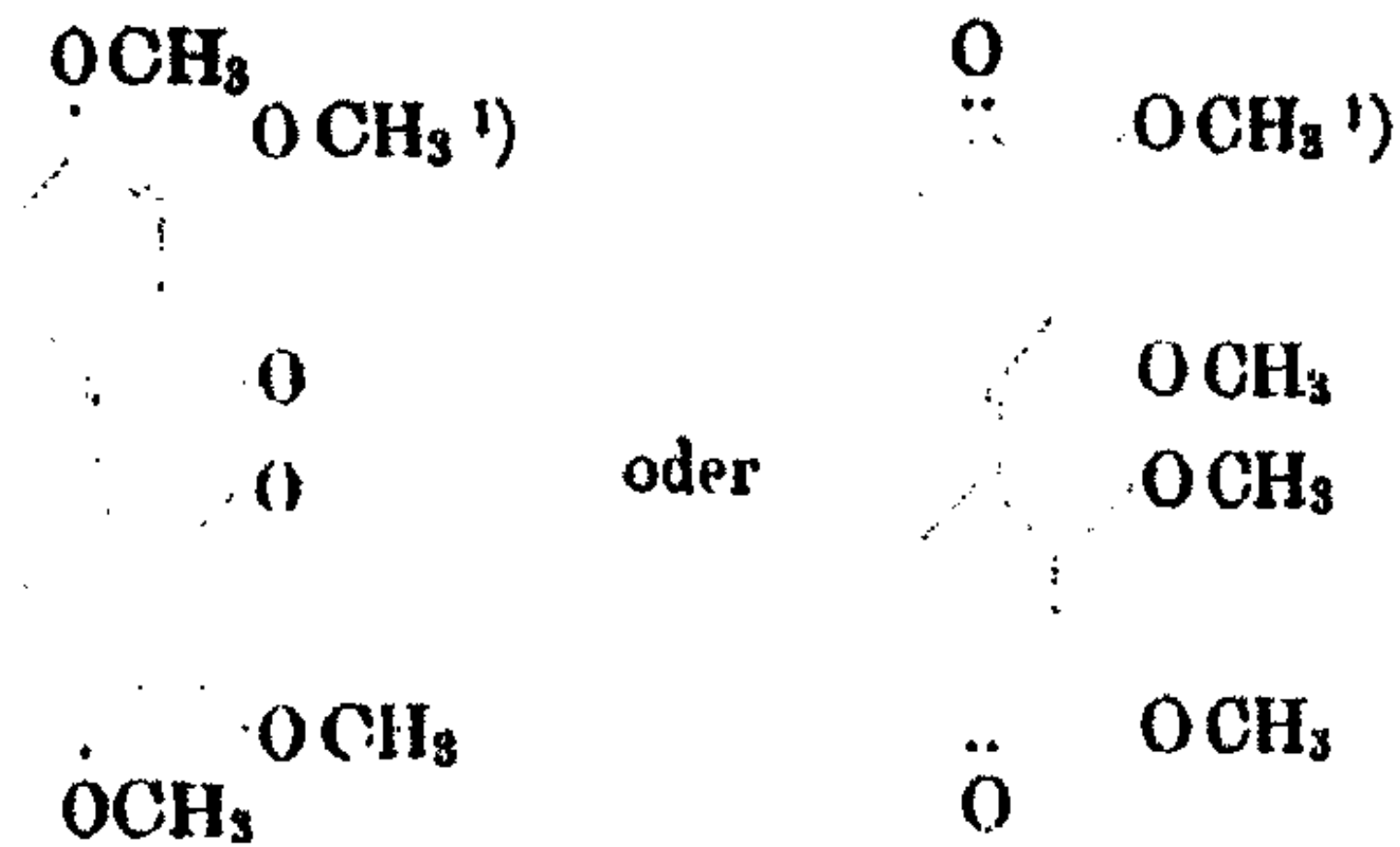
<sup>1)</sup> Naegeli, diese Berichte 16, 495.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 5, 746; 6, 781; u. Lieb. Ann. 160, 221.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 11, 801.

<sup>4)</sup> Die Stellung der 3 Substituenten jedes Kernes bleibt hier wie in den folgenden Formeln soweit willkürlich, dass lediglich ihre gegenseitige 1, 2, 3-Stellung festgelegt ist.

zu deuten geneigt sein könnte, oder eine Diketoformel:



zuschreiben soll.

Aus diesem Grunde erschien eine erweiterte Constitutionserforschung des Cöralignons wünschenswerth. Beim Beginn der hierauf gerichteten Untersuchung sind wir auf eine ausgedehnte Gruppe schöner blauer Farbstoffe gestossen, über welche wir nachstehend berichten wollen.

Erhitzt man Cöralignon einige Augenblicke mit Anilin, so entsteht eine prächtige Blaufärbung. Besser verfährt man so, dass man 2 Mol. Anilin mit 1 Mol. Cöralignon und mehr oder weniger Eisessig einige Minuten kocht oder  $\frac{1}{2}$  Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt. Der gebildete Farbstoff geht dabei mit tiefblauer, iudulinartiger Farbe in Lösung.

Mit derselben Leichtigkeit und unter ähnlichen Erscheinungen reagiren nicht allein die Homologen des Anilins, sondern die verschiedensten primären aromatischen Amine, namentlich wenn man die Reaction durch kleine Veränderungen in der Art des Erhitzens oder der Concentration der Essigsäure zweckentsprechend modificirt. Von den folgenden Aminen haben wir die Farbstoffe bereits rein dargestellt und meist eingehend analysirt.

Anilin, *o*-, *m*- und *p*-Toluidin, *s*-Xylidin,  $\psi$ -Cumidin, *m*- und *p*-Chloranilin, *p*-Bromanilin, *o*- und *p*-Anisidin, *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzoësäure, *p*- und *m*-Anilinsulfosäure, Anilindisulfosäure, Amidoacetanilid, *m*-Nitranilin (violett), *o*-Nitro-*p*-Toluidin, *p*-Nitro-*o*-Toluidin u. A.

Die mehr indifferenten Substituenten bilden also weder an sich noch vermöge ihrer Stellung ein wesentliches Hinderniss für die Reaction. Alle diese schön blauen Verbindungen gehören ihrem Bau nach derselben Grundgruppierung an, und variiren unter sich nur entsprechend den jedesmal mit eingeführten Substituenten und den durch diese bedingten Eigenschaften.

<sup>1)</sup> Die Stellung der 3 Substituenten jedes Kernes bleibt hier wie in den folgenden Formeln soweit willkürlich, dass lediglich ihre gegenseitige 1, 2, 3-Stellung festgelegt ist.

Von den fernerhin dargestellten Verbindungen, welche das Cörolignon mit:

Amidophenol, Amidothymol (roth), *m*- und *p*-Phenylendiamin  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin, Nitro- $\psi$ -cumidin, Amidoazobenzol u. A. hervorruft, ist die Zugehörigkeit zum gleichen Bau zwar wahrscheinlich, aber analytisch noch nicht genügend festgelegt.

Die Reaction ist demnach eine sehr allgemeine für die aromatischen Amine, soweit dieselben nicht durch anderweitige Substituenten zu leicht oxydabel sind, und damit der bekannten oxydirenden Wirkung des Cörolignons nach anderer Richtung anheim fallen. Die Schwierigkeit der Reindarstellung einiger der letztgenannten Verbindungen hängt damit zusammen. Auffallend ist die Schwierigkeit, die Resultate der Benzolreihe auf die Verbindungen der Naphtalinreihe zu übertragen.

Secundäre aromatische Basen wie Monomethylanilin, Acetanilid, Diphenylamin wirken unter den obigen Bedingungen nicht auf Cörolignon ein. Wenn demgegenüber Benzylanilin einen blauen Farbstoff giebt, so beruht dies, wie aus dem sehr langsamen und unvollkommenen Eintritt der Reaction und dem gleichzeitig wahrnehmbaren Geruch nach Benzaldehyd geschlossen werden darf, darauf, dass hier in der Reaction eine allmähliche Benzylabspaltung stattfindet, die Anilin entstehen lässt. Auch zeigte der entstandene Farbstoff die Eigenschaften und Zusammensetzung des Anilinfarbstoffes. Tetrahydrochinolin, das sehr heftig auf Cörolignon einwirkt, reducirt dasselbe einfach mittels der angelagerten Wasserstoffe zu Hydrocörolignon und giebt eine farblose Lösung.

Ebenso wenig wirken tertiäre Basen, wie Dimethylanilin, Chinolin u. A. Wenn Chinolin eine Blaufärbung mit Cörolignon giebt, so rührt diese von einer nicht genügend beseitigten Verunreinigung mit Anilin her. 1–2 pCt. Anilin im Chinolin lassen sich auf diese Art noch nachweisen.

Von vorn herein war bei diesen Blaufärbungen der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, dass denselben indulinartige Reactionen zu Grunde liegen könnten, bei deren Bildung das Cörolignon nur als Oxydationsmittel mitwirkt. Dass dies indessen nicht der Fall ist, zeigen die Eigenschaften, z. B. Löslichkeitsverhältnisse der Verbindungen, ihre Unfähigkeit mit conc. Schwefelsäure blaue Sulfosäuren zu bilden, die vollständige Abspaltung der Salzsäure, wenn man ihren Lösungen in alkoholischer Salzsäure Wasser zufügt u. A. m. Hydrocörolignon tritt zwar meist, aber stets in nur ganz untergeordneter Menge, auf. Das verschwindende Cörolignon geht also offenbar in das Farbstoffmolekül mit ein. Dies zeigt sich auch in der Nachweisbarkeit von aus dem Cörolignon stammenden Oxymethylen in den Farbstoffen, wie aus den Analysen der letzteren.

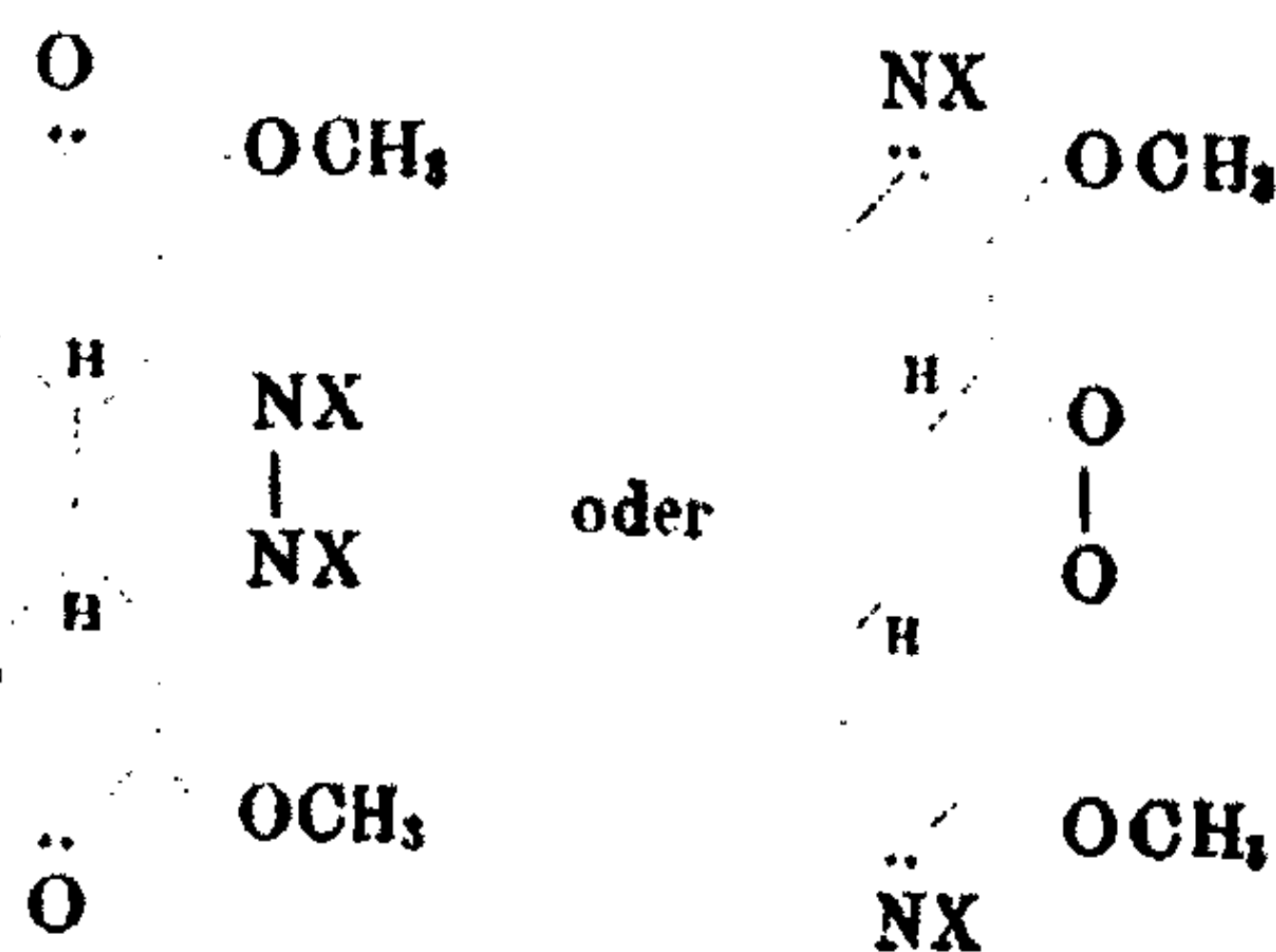


Der Umstand, dass die Farbreaction nur mit primären Basen erfolgt, also Amidgruppen erfordert, liess uns anfänglich an einen Ersatz der Ketonsauerstoffe des Cörulignons durch die Reste  $>NX$  glauben, zumal die ersten Analysen annähernd mit einer Reaction stimmten, bei der 1 Mol. Cörulignon sich mit 2 Mol. Base unter Austritt zweier Mol. Wasser vereinigt hätte. Als wir dann aber einiger Zweifel wegen, die namentlich darin bestanden, dass die Farbstoffe sich nicht zu Cörulignon zurückoxydiren liessen, sowie zur besseren Begründung der Formel zu einer quantitativen Bestimmung der Oxy-methyle nach Zeisel in einzelnen Farbstoffen übergangen, zeigte es sich, dass nur die Hälfte der unter obiger Annahme in den Verbindungen zu erwartenden Methoxyle gefunden wurde. Eine Controllanalyse am Hydrocörulignou hatte ganz scharf dessen 4 Methoxyle ergeben (gef. 19.68 pCt.  $CH_3$ , ber. 19.61 pCt.  $CH_3$ ), und gezeigt, dass Zeisel's Methode auch in dieser Gruppe durchaus anwendbar ist. Dass die Abspaltung der beiden Methyle bei der Farbstoffbildung aber nicht etwa Hydroxyle hinterlassen hatte, ging daraus hervor, dass z. B. die Farbstoffe mit Anilin, Toluidin etc. sich nicht in Alkali lösen, also keine Phenolhydroxyle haben. Hieraus ergibt sich, dass die Reaction so erfolgt, dass die beiden Basenreste 2 Methoxyle des Cö-rulignons unter Austritt von Methylalkohol ersetzen nach der Gleichung:



Mit diesem Vorgang stimmen auch die Analysen der Producte gut überein.

Die ausführlichen Formeln der einzelnen Farbstoffe ergeben sich hiernach aus den eingangs aufgestellten, vorläufig gleichwerthigen Formeln. Nur ist es bei dem Ersatz von Oxymethyl durch den einwerthigen Aminrest nicht recht verständlich, weshalb nur primäre, nicht auch secundäre und tertiäre Basen die Reaction zeigen. Man muss annehmen, dass der eine am Stickstoff eingeführte Wasserstoff beim Zustandekommen der Farbstoffe eine besondere Verwendung erfährt. Dies würden die folgenden Formeln der Farbstoffe verständlich machen:



welche mit demselben Vorbehalt der Vertheilung der Substituenten wie oben vorläufig als der Ausdruck dieser Verbindungen gelten mögen.

Hiernach fallen die Farbstoffe als besondere Species unter die Gruppe der Chinonanilide, tief dunkel gefärbter Verbindungen, welche aber keineswegs den Farbenreichtum unserer Verbindungsgruppe, speciell auch Nichts von den die Letztere charakterisirenden prächtigen Blaufärbungen zeigen. Noch jüngst haben *Astre*<sup>1)</sup> und *Astre und Ville*<sup>2)</sup> Chinonanilide aus Benzolchinon und Trichlorchinon mit den Amidobenzoësäuren dargestellt, und wir haben uns bei der Wiederholung ihrer Arbeiten überzeugen können, dass hierbei nur recht schwach rothe oder in den alkalischen Lösungen auch tiefere gelbbraune Färbungen erhalten werden, so dass das Tinctivvermögen weit geringer ist und in einer andern Spectralregion liegt. Naphtochinonanilid ist eine gelbrothe Substanz. Diese Betrachtung ist deshalb nicht uninteressant, weil sie auf die Ursache der blauen Färbung unsrer Substanzen hinweist. Erstere stehen nämlich zu den letzteren in dem Verhältniss der Phenyl- zu den Diphenyl-Verbindungen, welches bei den Azofarbstoffen die analoge Verschiedenheit der früher bekannten Azofarbstoffe zu den später aufgefundenen weit dunkleren und vielfach nach Blau hin liegenden Benzindifarbstoffen begründet.

Mit dem Chinoncharakter unsrer Farbstoffe stimmt auch ihre leichte Reducirbarkeit. Sie gehen leicht, z. B. schon durch schweflige Säure, in Leukoverbindungen über. Diese Reducionsfähigkeit erschwert ihre Anwendung in der Färberei beträchtlich. Bezüglich der Letzteren sind die Versuche noch nicht genügend abgeschlossen. Sie färben theils aus der reducirenden Küpe, theils direct aus Lösungen, zeigen aber vorläufig noch eine mangelhafte Beständigkeit.

#### Experimentelles.

Unser Ausgangsmaterial an Cörolignon bestand anfangs aus einigen Vorräthen aus der früheren Arbeit des Einen von uns. Seitdem hat uns der Verein für chemische Industrie zu Frankfurt a/M. mehrere Kilo Rohecörolignon, die aus hochsiedendem Buchentheerkreosot dargestellt waren, in zuvorkommenster Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir demselben auch an dieser Stelle unsern besten Dank sagen. Es scheint nicht ausgeschlossen, dass ziemlich beträchtliche Mengen Cörolignon technisch gewinnbar sind.

Für die Arbeit kam nur ganz reines Cörolignon zur Verwendung. Das Rohmaterial kocht man zuerst mit Wasser, das Natriumsulfat und etwas Dimethoxychinon auszieht, dann, nach dem Trocknen, mit Eisessig aus, um den Rest des Dimethoxychinons zu entfernen.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3], 15, 1025.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 120, 684.



Hierauf wird das Rohcörlignon mit 2–3-procentiger Salzsäure und überschüssigem Zinkstaub zu Rohhydrocörlignon reducirt, dieses in soviel siedendem Alkohol gelöst, dass bei etwa 40° noch keine Ausscheidung stattfindet, und mit einer frisch bereiteten, überschüssig anzuwendenden Lösung von Eisenchlorid in Alkohol oxydirt. Das ausfallende Cörlignon ist dann rein. 100 g des Rohmaterials gaben 65 g reines Cörlignon. — Dimethoxychinon giebt den Cörlignonfarbstoffen analoge blaue Farbstoffe nicht.

Die erste Isolirung der Farbstoffe bot, wie das Folgende zeigt, keine besonderen Schwierigkeiten. Etwas mehr die Reindarstellung der Analysesubstanzen, wobei es sich darum handelte, sowohl etwa unverbrauchtes Cörlignon, wie gebildetes Hydrocörlignon und einen etwaigen Rest der Ausgangsbasis zu entfernen. Das Cörlignon wird bei richtigen Verhältnissen meist fast ganz aufgebraucht, und ist auch durch seine fast vollständige Unlöslichkeit leicht abtrennbar. Grosse Schwierigkeit bereiten bisweilen die beiden anderen Begleiter. Mit Vortheil bedienen wir uns zur Trennung bei den einfachen Verbindungen der Gruppe, welche in Alkohol, bisweilen auch in Eisessig, recht schwer löslich sind, des Auskochens mit viel Alkohol oder Eisessig, der spielenden Löslichkeit mancher der Farbstoffe in kaltem Chloroform, und der ebenso grossen Löslichkeit in kalter alkoholischer Salzsäure, aus welcher letzteren der Farbstoff durch Wasser, bisweilen schon durch Alkohol, wiedergefällt wird. Bei den Monaminen fallen dabei nicht die salzsauren Salze, sondern salzsäurefreie Verbindungen aus. Einige Schwierigkeiten bietet die grosse Schwerverbrennlichkeit der Verbindungen. Die Kohlenwasserstoffbestimmungen wurden fast durchgehend mit einer Mischung von Bleichromat und Kaliumdichromat ausgeführt.

Das einfachste Glied unserer Gruppe würde rationell als Dianilindodimethoxydiphenylchinon zu bezeichnen sein, und die übrigen Namen sich entsprechend ableiten. Als kürzeren Ausdruck schlagen wir für die erstere, zu Grunde liegende Verbindung, den Namen Lignonblau vor, und werden uns im Folgenden desselben weiter bedienen.

Lignonblau,  $C_{14}H_{12}O_4(NC_6H_5)_2$ . Wie die folgende Verbindung dargestellt und gereinigt. Gleicht letzterer sehr. Aus Chloroform schön kantharidenglänzende Nadeln, die Krystallechloroform enthalten, nach dessen Verjagen bei 110° der Metallglanz verschwindet.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{22}N_2O_4$ .

Procente: C 73.24, H 5.16,

Gef. „ „ 73.82, „ 5.68.

*p*-Dimethylignonblau  $C_{14}H_{10}O_4(NC_6H_4 \cdot CH_3)_2$ . 10 Theile Cörlignon werden mit 120 Theilen Eisessig erhitzt, und 8 Theile *p*-Toluidin hinzugegeben. Die Reaction tritt augenblicklich ein und



ist in kürzester Zeit beendet. Schon in der Wärme krystallisirt ein Theil des Farbstoffs in mikroskopischen dunklen Nadelchen aus, der grösste übrige Theil beim Erkalten. Der Farbstoff kann aus Eisessig umkrystallisirt werden. In kaltem Chloroform gelöst, krystallisirt er in metallisch glänzenden Nadeln. Die blaue Chloroformlösung zeigt zwei Spectralstreifen seitlich der D-Linie.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{30}N_2O_4$ .

Procente: C 74.00, H 5.70, N 6.16,  $CH_3$  6.61.

Gef. » » 73.41, 73.80, 73.53, 74.37, 74.43.

H 5.70, 5.97, 5.95, 6.23, 6.24, 6.25.

N 6.07, 5.95, 6.03.

$CH_3$  6.23.

Ausbeute 60—70 pCt. der Theorie. Die alkoholische Lösung bleibt bei Zusatz eines Tropfens alkoholischen Kalis blau. In alkoholischer Salzsäure in der Kälte mit grünblauer Farbe löslich; allmählich entfärbt sich die Lösung unter Bildung der Leukosubstanz, die durch Eisenchlorid wieder in den Farbstoff übergeführt wird. Lange Berührung mit alkoholischer Salzsäure zersetzt die Verbindung. Unmittelbar nach der Lösung wird dagegen der Farbstoff durch Wasser unverändert und salzsäurefrei ausgefällt.

Ein Versuch, die Verbindung bezw. ihr Leukoprodukt durch Salzsäure im Rohr bei  $200^{\circ}$  zu spalten, lieferte hauptsächlich verkohlte Substanz, daneben aber in Lösung eine Verbindung, welche, ausgeäthert, mit Hexaoxydiphenyl viel Aehnlichkeit hatte, aber noch nicht sicher damit identificirt werden konnte.

Hexamethylignonblau  $C_{14}H_{12}O_4(NC_6H_2[CH_3]_3)_2$ . Aehnlich wie die vorige Verbindung mittels  $\psi$ -Cumidin dargestellt. Mit wachsender Methylzahl werden die Homologen des Lignonblaus in ihren Lösungsmitteln leichter löslich. Die Verbindung krystallisirt in roth-metallglänzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_{32}H_{34}N_2O_4$ .

Procente: C 75.3, H 6.7, N 5.5.

Gef. » » 75.50, » 6.96 » 5.38, 5.75.

*p*-Dibromlignonblau  $C_{14}H_{12}O_4(NC_6H_4Br)_2$  aus *p*-Bromanilin. Sehr schwer löslich. Aus heissem Chloroform durch Alkohol gefällt.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{20}Br_2N_2O_4$ .

Procente: C 53.42, H 3.42, Br 27.57.

Gef. » » 53.02, » 3.73, 27.60.

*m*-Dichlorlignonblau  $C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_4Cl)_2$ , aus *m*-Chloranilin. Verbindung etwas leichter löslich als die vorhergehende.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{20}Cl_2N_2O_4$ .

Procente: C 63.03 H 4.04 N 5.6 Cl 14.4

Gef. » » 62.51, 63.06, 64.00, » 4.69, 4.64, 4.60 » 5.75 » 13.95, 13.95.

*o*-Dimethoxylignonblau,  $C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_4.OCH_3)_2$ , entsteht aus 2 Mol. *o*-Anisidin und 1 Mol. Cörlignon beim Erwärmen

mit Eisessig. In kaltem Eisessig, noch leichter in kaltem Chloroform löslich. In heissem Benzol löslich, ziemlich schwer in heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Den früheren Farbstoffen sehr ähnlich.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{20}N_2O_6$ .

Procente: C 69.13, H 5.35.

Gef. » » 69.57, » 5.81.

*p*-Anisidin giebt einen analogen Farbstoff, wenn man die siedende Lösung der Base in möglichst wenig Wasser in mit siedendem Eisessig angeschlemmtes Cörlignon einträgt.

Lignonblau-*o*-dicarbonsäure,  $C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_4.CO_2H)_2$ , mittels Anthranilsäure dargestellt. Farbstoff in den Lösungsmitteln schwer löslich, nach der Reaction auskrystallisirend. Vom Eisessig ausgewaschen und mit Sodälösung übergossen bleibt er ungelöst, weil das Natronsalz in Soda unlöslich ist. Man kann dann indulinartige Verunreinigungen gut auswaschen. Sobald der Sodaüberschuss entfernt ist, geht er in reinem kaltem Wasser leicht mit schön blauer Farbe in Lösung. Aus derselben wird er durch Mineralsäure in violetten Flocken gefällt.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{27}N_2O_8$ .

Procente: C 65.37, H 4.28.

Gef. » » 65.93, » 4.80.

Lignonblau-*m*-dicarbonsäure,  $C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_3.CO_2H)_2$   
Der vorigen Verbindung ganz ähnlich.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{27}N_2O_8$ .

Procente: C 65.37, H 4.28, CH<sub>3</sub> 5.83.

Gef. » » 65.78, » 4.92, » 6.67, 5.99.

Die blaue ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorcalcium keinen, mit Chlorbaryum einen blauen, in reinem Wasser löslichen, mit Bleizucker einen röthlich violetten, in Wasser wenig löslichen Niederschlag.

*p*-Amidobenzoësäure verhält sich den beiden isomeren Säuren ähnlich; bei der Darstellung löst man die Säure in möglichst wenig kochendem Wasser.

Grössere Schwierigkeiten machte zuerst die Darstellung der Sulfosäuren der obigen Farbstoffe durch Anwendung sulfurirter Aniline. Diese Schwierigkeit rührt aber nur von Lösungsverhältnissen her. Man vermeidet sie durch Anwendung conc. wässriger Lösungen der Natriumsalze. Für den Sulfanilsäurefarbstoff verfährt man folgendermaassen:

Lignonblau-*p*-disulfosaures Natrium,  $C_{14}H_{12}O_4(N.C_6H_4SO_3Na)_2$ . Zu 15 Th. Cörlignon in 16–20 Th. siedendem Eisessig werden 23 Th. sulfanilsaures Natrium, in 15 Th. kochendem Wasser gelöst, hinzugefügt und während einiger Minuten nahe bei 100° erhalten. Der Farbstoff krystallisirt beim Erkalten grossentheils



aus; er wurde darauf mit grossen Mengen Alkohol ausgekocht, worin er unlöslich ist, um ihn von Hydrocörolignon zu befreien, hierauf in siedendem Wasser gelöst, von etwaigem Cörolignon abgetrennt, und aus dieser Lösung mit Alkohol gefällt. Das Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol wiederholt man, um von etwa unverändertem sulfanilsaurem Natrium zu trennen, das zwar auch mit Alkohol, aber sehr viel schwerer fällbar ist, als der Farbstoff. Der Farbstoff krystallisirt aus der essigsauren Lösung als Natriumsalz aus. Er lässt sich bei 110° trocknen, ist aber recht hygroskopisch und äusserst schwer verbrennlich. Für den Kohlenstoff wurden daher mangelhafte Resultate erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{20}N_2S_2O_{10}Na_2$ .

Procente: C 49.53, H 3.17, N 4.60, S 10.15, Na 7.38,  $CH_3$  4.76.  
Gef. » » 47.62, 47.59, 3.88, 3.80, » 4.20, « 10.17, » 7.37; » 4.19.

Die Ausbeute an Farbstoff betrug ca. 75 pCt. der theoretischen. In ähnlicher Weise wird der isomere Farbstoff aus Anilin-*m*-sulfosaurem Natrium erhalten. Anilindisulfosäure giebt einen schönen, aber sehr leicht löslichen, auch durch Kochsalz kaum fällbaren Farbstoff.

Ueber die übrigen oben erwähnten Farbstoffe werden wir später berichten<sup>1)</sup>.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

#### 43. Ferd. Tiemann: Ueber Campher.

[II. Mittheilung.]

(Aus dem Berl. I. Chem. Univ.-Laborat., vorgetragen vom Verf.)

Die Glieder der  $\alpha$ -Campholenreihe sind, ebenso wie die meisten ihrer Abbauproducte, seit längerer Zeit bekannt. Der jüngst veröffentlichte erste Theil meiner Campheruntersuchung<sup>2)</sup> handelt von der Ermittlung der chemischen Constitution dieser Körper. Die Glieder der  $\beta$ -Campholenreihe sind dagegen erst im Verlauf der letzten beiden Jahre aufgefunden worden. Die Geschichte dieser Verbindungen ist aus meinen Veröffentlichungen: diese Berichte 28, 1082; 28, 2166, sowie aus den hierunter angeführten Publicationen von A. Béhal:

<sup>1)</sup> Bei der vorstehenden Arbeit habe ich mich des eifrigen und geschickten Beistandes meines Assistenten, Hrn. Dr. G. Cybulski, zu erfreuen gehabt.  
Liebermann.

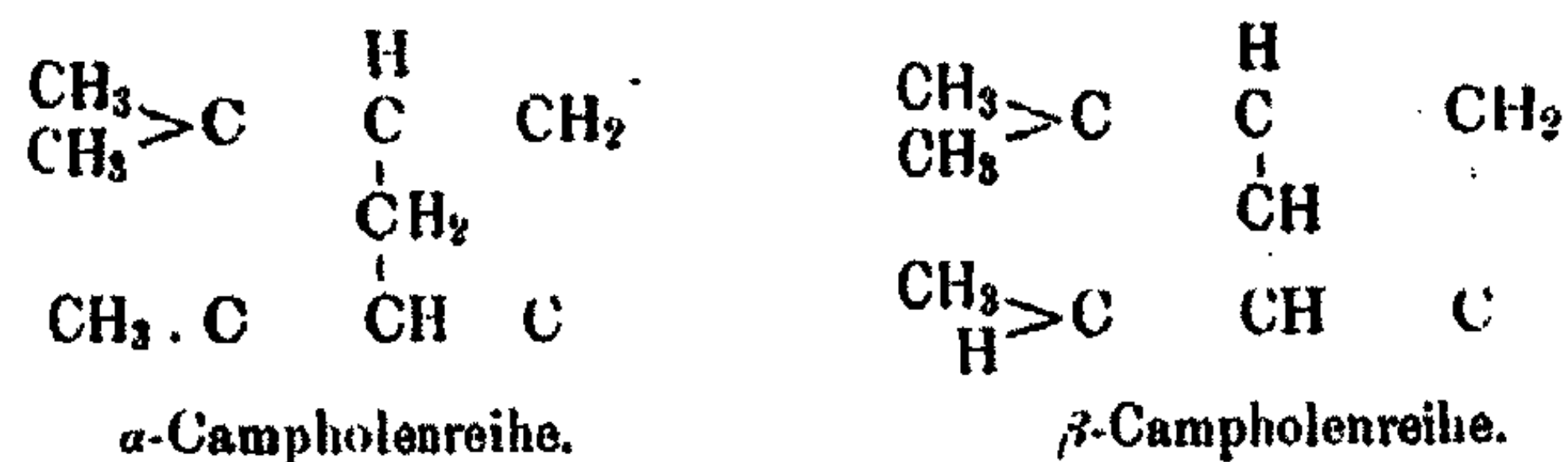
<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 3006.



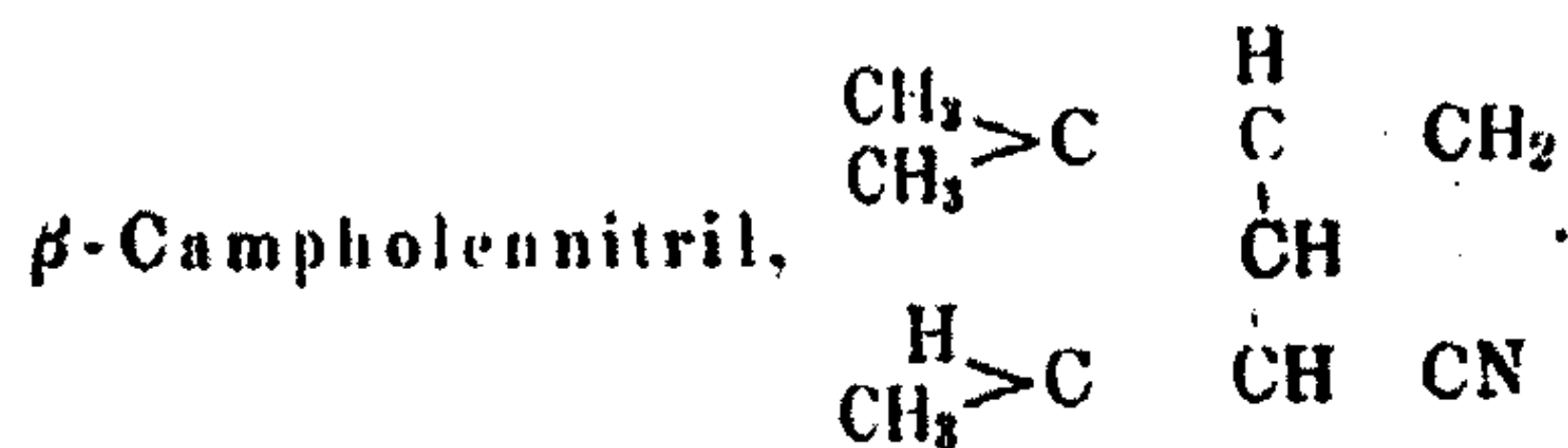
Compt. rend. 119, 799, 858, 120. 927, 1167, 121, 213, 256, 465; Bull. Soc. Chim. 1895, XIII, 786, 834 ersichtlich. Die Charakterisierung der einzelnen Verbindungen ist dadurch gefördert worden, dass zwei von verschiedenen Auffassungen ausgehende Experimentatoren dasselbe Gebiet bearbeiteten. A. Béhal's Arbeiten haben indessen nicht zu der Erkenntnis der chemischen Constitution der  $\beta$ -Campholenverbindungen und ihrer Beziehungen zu den Gliedern der  $\alpha$ -Campholenreihe geführt. Die Bedeutung der in den citirten Publicationen enthaltenen Prioritätsreclamationen des genannten Forschers ergibt sich aus diesem Sachverhalt.

#### Verbindungen der $\beta$ -Campholenreihe.

Die Umwandlung der Körper der  $\alpha$ -Campholenreihe in solche der  $\beta$ -Campholenreihe vollzieht sich unter der Einwirkung von Mineralsäuren. Sie beruht auf der Verschiebung einer Aethylenbindung, wie sie die folgenden Formelbilder ersehen lassen:



Die dabei inezuhaltenden Bedingungen ergeben sich aus den nachstehenden Erläuterungen.



$\beta$ -Campholennitril bildet sich, wenn man bei der Umwandlung von Campheroxim in Campholennitril stärkere Säuren längere Zeit einwirken lässt. Gleichzeitig wird immer ein Theil des dabei entstandenen  $\beta$ -Campholennitrils in Isoaminocampher bzw. dessen Umwandlungsproducte —  $\beta$ -Campholenamid und Dihydrocampholenlacton — umgesetzt. Nach meinen Erfahrungen lässt sich  $\beta$ -Campholennitril aus Campheroxim im annähernd reinen Zustande zweckmässig auf folgendem Wege erhalten:

Gleiche Gewichtsmengen von Campheroxim und Jodwasserstoffsäure (V. G. 1.7) werden auf dem Wasserbade oder über freier Flamme in einem Kolben erhitzt. Die stattfindende Einwirkung kann man an dem allmählichen Zerfließen des Oxims verfolgen. Geschieht sie sehr rasch, so empfiehlt es sich, die Wärmequelle zu entfernen, bis die

Reaction sich gemässigt hat. Zur Umwandlung von Campheroxim in  $\beta$ -Campholennitril sind bei Verarbeitung grösserer Mengen etwa 15 Minuten erforderlich. Bei Anwendung eines Wasserbades verläuft die Reaction im Allgemeinen gleichmässiger, nimmt aber längere Zeit, 2–3 Stunden, in Anspruch. Wenn man zu lange erhitzt, wird ein grösserer Theil des Nitrils in das Jodhydrat des Isoaminocampfers umgewandelt, bei zu kurzem Erhitzen resultirt ein mit unverändertem Campheroxim und  $\alpha$ -Campholennitril verunreinigtes Product. Man verdünnt mit Wasser, welches das jodwasserstoffsaurer Salz des Isoaminocampfers aufnimmt, und schüttelt mit Aether aus. In die ätherische Lösung gehen erhebliche Mengen freien Jods über. Um dieses, sowie beigemengtes Dihydrocampholenlacton und  $\beta$ -Campholensäureamid zu entfernen, wird die alkalische Lösung zuerst mit starker, ca. 20-procentiger Natronlauge und darauf mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Dabei entfärbt sich die ätherische Lösung.

Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende  $\beta$ -Campholennitril enthält noch kleine Mengen eines Jodwasserstoffadditionsproductes. Um dieses zu zersetzen, kocht man das Nitril mit trockenem essigsauren Silber auf und unterwirft es sodann der Destillation, wobei es farblos übergeht. Unterlässt man die soeben vorgeschriebene Behandlung mit essigsaurem Silber, so resultiren Destillate, welche durch geringe Mengen darin aufgelösten freien Jods mehr oder weniger gefärbt sind. Es ist ungemein schwierig, das  $\beta$ -Campholennitril völlig frei von  $\alpha$ -Campholennitril zu erhalten; eine Beimengung des letzteren lässt sich am besten im Polarisationsapparat nachweisen. Ist das  $\beta$ -Campholennitril rein, so darf es im 1 dm-Rohr keinerlei drehende Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl ausüben. Die von mir als  $\beta$ -Campholennitril verarbeiteten Präparate zeigten in der Regel noch eine Rechtsdrehung von wenigen Minuten.

Ein scharfer Siedepunkt des  $\beta$ -Nitrils ist nicht anzugeben. Die durch die Analyse und die angestellten Umsetzungen als rein erwiesenen Präparate gingen zwischen 220–230° über. Der Siedepunkt des  $\beta$ -Nitrils liegt mithin, ebenso wie der des  $\alpha$ -Campholennitrils, um 225°. Auch der Geruch der beiden Nitrile ist genau derselbe.

Das  $\beta$ -Campholennitril ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Stickstoffbestimmung: Ber. für  $C_{10}H_{15}N$ .

Procante: N 9.40.

Gef. » » 9.14.

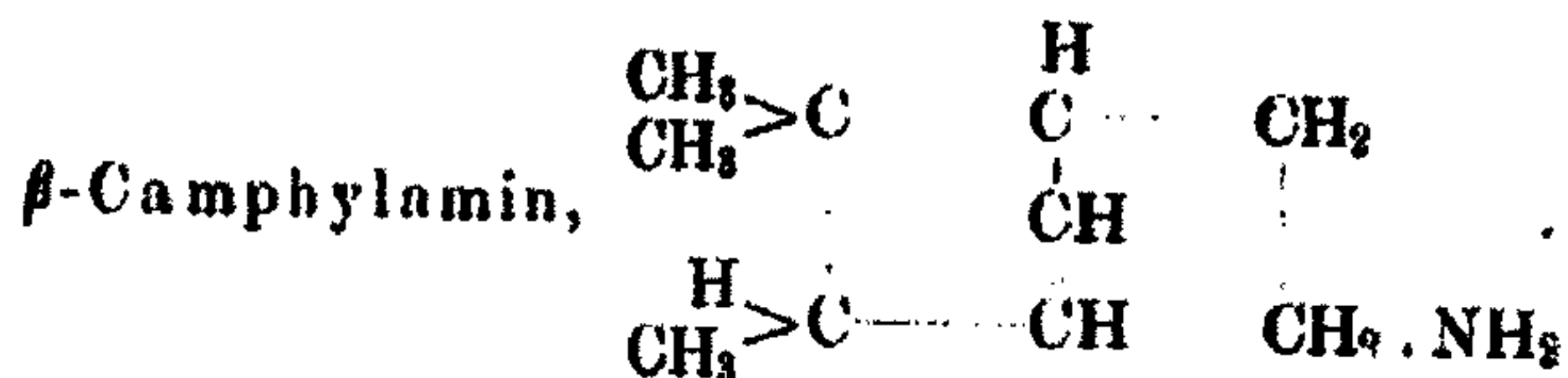
Volumgewicht bei 20° C. 0.90935.

Brechungsindex  $n_D$  bei 20° C. 1.47047.

Molekularrefraction: Gef. 45.74.

Ber. für  $\bar{v}$  45.33.



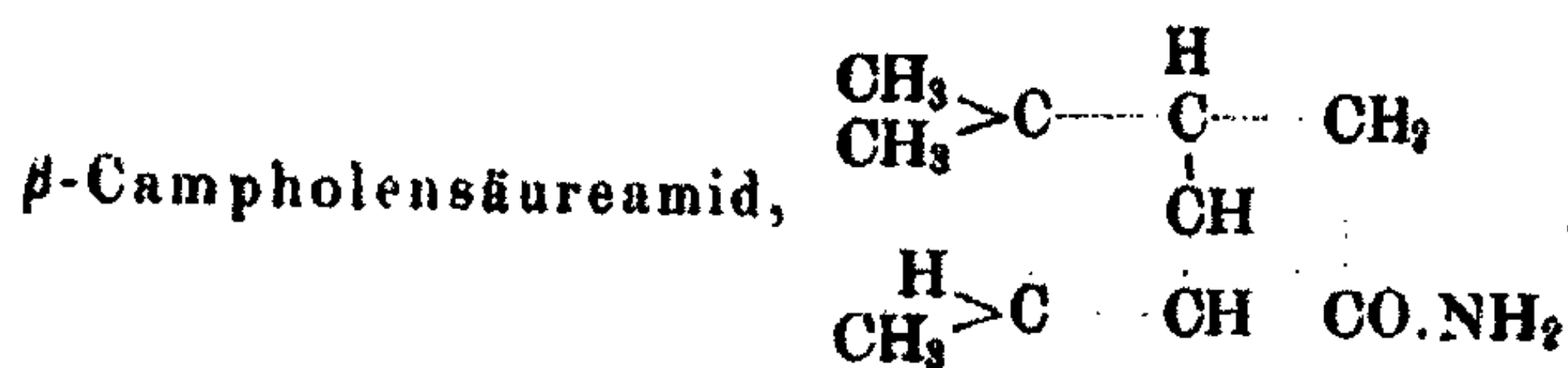


$\beta$ -Campholennitril wird in alkoholischer Lösung durch metallisches Natrium ebenso leicht wie das  $\alpha$ -Nitril zu dem entsprechenden Camphylamin  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$  reducirt, welches unter Atmosphärendruck bei  $196-198^\circ$  siedet, die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nicht dreht und im Uebrigen alle Eigenschaften des  $\alpha$ -Camphylamins zeigt. Ich habe das  $\beta$ -Camphylamin in Form seines Platindoppelsalzes analysirt.

Platinbestimmung: Ber. für  $(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ .

Procente: Pt 27.19.

Gef. » » 27.26.



Das  $\beta$ -Campholennitril lässt sich etwas leichter als das  $\alpha$ -Nitril verseifen. Zweistündiges Erhitzen des  $\beta$ -Nitrils mit 30-procentiger alkoholischer Kalilauge genügt, um es in das  $\beta$ -Campholensäureamid umzuwandeln. Dieses wird durch Hinzufügen von Wasser gefällt und aus heissem Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisirt.

$\beta$ -Campholensäureamid bildet sich auch, wenn man  $\beta$ -campholensaures Ammoniak im geschlossenen Rohr mehrere Stunden über  $200^\circ$  erhitzt; ferner, wenn eine wässrige Lösung des neutralen Isoaminocampherchlorhydrats bis zum beginnenden Sieden erwärmt wird. Die Umwandlung giebt sich in diesem Falle dadurch zu erkennen, dass die Lösung sich trübt; beim Erkalten krystallisirt  $\beta$ -Campholensäureamid in langen, farblosen Nadeln aus. Ein zu langes Erhitzen ist zu vermeiden, weil  $\beta$ -Campholensäureamid bei Anwesenheit von Salzsäure in Isoaminocampher zurückverwandelt und darauf unter Ammoniakabspaltung zu Dihydrocampholenlacton zersetzt wird. Man erhält also aus dem Isoaminocampherchlorhydrat bei langem Erhitzen seiner wässrigen Lösung Dihydrocampholenlacton statt  $\beta$ -Campholensäureamid.

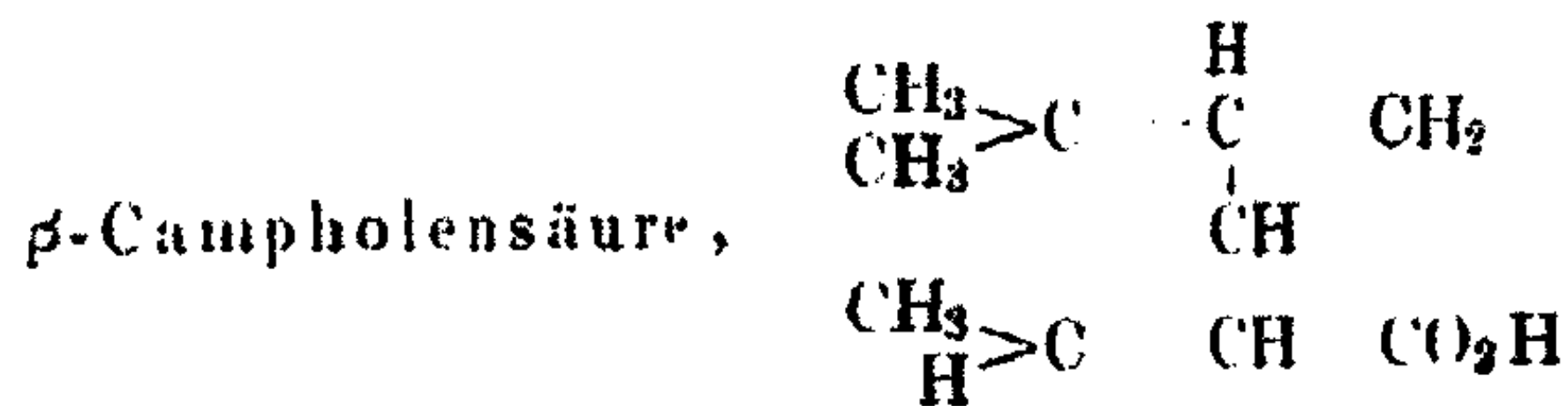
Dasselbe bildet weisse, in Wasser und Ligroin nahezu unlösliche, in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt  $86^\circ$ . Seine alkoholische Lösung hat sich bei der Prüfung im Polarisationsapparat als optisch inactiv erwiesen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$ .

Procente: C 71.85, H 10.18.

Gef. » » 71.32, 71.56, 71.83, » 10.11, 10.40, 10.29.





Dieselbe wird durch Verseifen entweder von  $\beta$ -Nitril oder von  $\beta$ -Campholensäureamid mit alkoholischer Kalilauge dargestellt. Die Verseifung geht, wie schon bemerkt, in der  $\beta$ -Campholenreihe etwas rascher, als in der  $\alpha$ -Reihe von Statten.

Die  $\beta$ -Campholensäure nimmt, wie die  $\alpha$ -Campholensäure, bei der Einwirkung von alkalischen Agentien nur langsam Wasser auf unter Bildung von Oxydihydrocampholensäure. Bei der Verseifung von reinem  $\beta$ -Campholensäureamid resultirt daher eine ziemlich reine  $\beta$ -Campholensäure. Geht man aber bei der Darstellung der letzteren von rohem, nicht besonders gereinigtem  $\beta$ -Campholennitril aus, welches Dihydrocampholenlacton enthält, so gewinnt man eine Säure, welcher Oxydihydrocampholensäure beigemengt ist. Um sie davon zu trennen, wird das Gemisch behufs Umwandlung der Oxyssäure in Lacton, auf dem Wasserbade erhitzt, sodann in Aether aufgenommen, und in diese Lösung gasförmiges Ammoniak geleitet. Dabei scheidet sich die  $\beta$ -Campholensäure als Ammoniaksalz in wohlausgebildeten Krystallen aus, während Dihydrocampholenlacton in Lösung bleibt. Das so dargestellte  $\beta$ -campholensaure Ammoniak schmilzt bei  $130^\circ$ , während der Schmelzpunkt des unter gleichen Bedingungen erhaltenen  $\alpha$ -campholensauren Ammoniaks bei  $126^\circ$ , also nur wenig niedriger, beobachtet worden ist.

Aus der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes scheidet Schwefelsäure  $\beta$ -Campholensäure zuerst als Oel aus, welches in kurzer Zeit zu zolllangen farblosen Nadeln erstarrt. Die reine  $\beta$ -Campholensäure schmilzt bei  $52^\circ$  und siedet unter Atmosphärendruck bei  $245^\circ$ . Selbst concentrirte alkoholische Lösungen der  $\beta$ -Campholensäure drehen die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nicht.  $\beta$ -Campholensäure löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und wird von den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Bei dem Erhitzen mit Mineralsäuren geht  $\beta$ -Campholensäure ebenso wie  $\alpha$ -Campholensäure mit grosser Leichtigkeit in das isomere Dihydrocampholenlacton über. Man kann daher  $\beta$ -Campholensäure nicht mittels Mineralsäuren aus  $\alpha$ -Campholensäure darstellen, da statt ihrer in diesem Falle immer Dihydrocampholenlacton resultirt. Die Umwandlung des Aethylesters der  $\alpha$ -Campholensäure in den Aethylester der  $\beta$ -Campholensäure durch kurzes Erhitzen mit Mineralsäuren bietet dagegen, wie auch A. Béhal<sup>1)</sup> beobachtet hat, keine Schwierigkeiten dar.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 120. 927.

Analyse der  $\beta$ -Campholensäure: Ber. für  $C_{10}H_{16}O_2$ .

Procente: C 71.43, H 9.58.

Gef. » » 70.98, 71.17, 9.39, 9.52.

Die Alkalimetallsalze der  $\beta$ -Campholensäure sind in Wasser leicht löslich. Das Ammoniaksalz bildet kleine Prismen vom Schmelzpunkt  $130^\circ$ . Das Calciumsalz der  $\beta$ -Campholensäure wurde durch Digeriren einer alkoholischen Lösung der Säure mit Kalk erhalten, und aus der alkoholischen Lösung mittels Wasser in filzigen Nadeln gefällt. Dasselbe ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ca$ .

Procente: CaO 15.00.

» » 15.33.

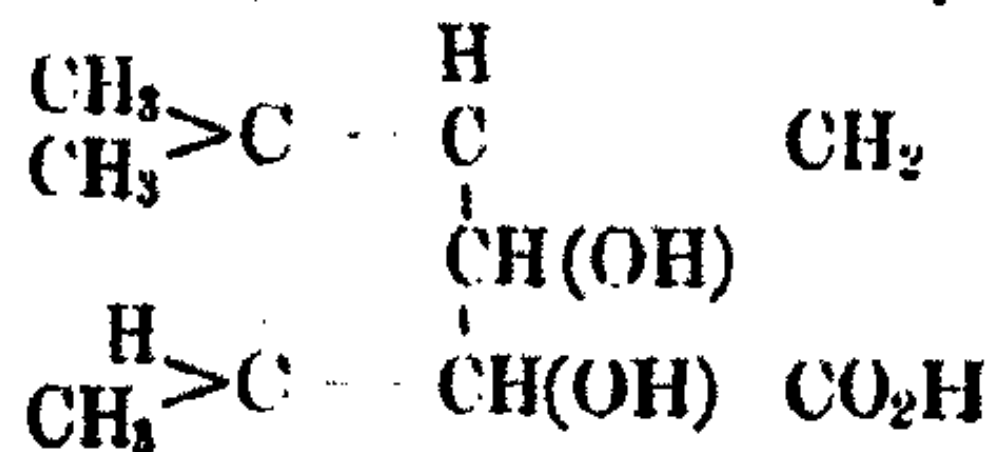
Aus den wässrigen Lösungen des Ammoniaksalzes werden durch Kupferacetat, Bleinitrat, Silbernitrat und Zinkchlorid die entsprechenden Metallsalze der  $\beta$ -Campholensäure gefällt.

$\beta$ -Campholensäureäthylester,  $C_{10}H_{16}O_2 \cdot C_2H_5$ .

Der Ester bildet sich leicht, wenn man in eine alkoholische Lösung der Säure bei niedriger Temperatur gasförmige Salzsäure leitet. Die Verbindung ist ein farbloses Oel von obstartigem Geruch, welches unter Atmosphärendruck bei  $222-225^\circ$  siedet. Beim Verseifen entsteht daraus  $\beta$ -Campholensäure. Abgesehen von der optischen Inaktivität unterscheidet der  $\beta$ -Campholensäureäthylester sich in seinem physikalischen Verhalten kaum von dem Ester der  $\alpha$ -Campholensäure.

Oxydation der  $\beta$ -Campholensäure mit Kaliumpermanganat.

1.  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure aus  $\beta$ -Campholensäure.



$\beta$ -Campholensäure ist wie  $\alpha$ -Campholensäure ungesättigt und geht wie diese unter der Einwirkung verdünnter Kaliumpermanganatlösung in eine Dioxysäure über, welche von der entsprechend zusammengesetzten Säure der  $\alpha$ -Reihe in ihrem Aussehen kaum, wohl aber in ihrem chemischen Verhalten unterschieden ist. In der  $\beta$ -Reihe entsteht, wie in der  $\alpha$ -Reihe, neben einer  $\beta$ -Dioxysäure eine Ketonensäure, aber in noch geringerer Menge als die neben der  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure sich bildende Pinonsäure. Der grössere Theil der  $\beta$ -Campholensäure wird unter den erwähnten Oxydationsbedingungen in eine syrupartige aliphatische Säure umgewandelt, welche, wie ich später zeigen werde, unter Oeffnung des in der  $\beta$ -Campholensäure enthaltenen Kohlenstoffringes entsteht und mit grösster Leichtigkeit in Isocampherphoron umzuwandeln ist. Als zweckmässige Bedingungen für die Darstellung der



$\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure und der daneben sich bildenden aliphatischen Säure habe ich die folgenden erkannt:

Eine Auflösung von  $\beta$ -campholensaurem Natrium in Wasser wird durch eingeworfene Eisstücke auf eine niedere Temperatur gebracht und nach und nach mit einer 3-procentigen Lösung der gleichen Gewichtsmenge Kaliumpermanganat versetzt. Die Einwirkung erfolgt augenblicklich. Nach Zusatz allen Kaliumpermanganats erhitzt man, um ein Zusammenballen des ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrats zu bewirken, filtrirt und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein geringes Volum ein. Dabei tritt, namentlich wenn man Kohlensäure einleitet, ein an Campherphoron erinnernder Geruch auf. Der schwach alkalischen oder neutralen Lösung sind indessen durch Aether wägbare Mengen neutraler Oxydationsproducte nicht zu entziehen. Die gesammte Menge der  $\beta$ -Campholensäure wird vielmehr unter diesen Bedingungen in Oxydationsproducte sauren Charakters übergeführt.

Nach dem Ansäuern der eingedampften Lösung des Oxydationsgemisches mit Schwefelsäure wird mit Aether extrahirt. Man erhält einen braunen, syrupförmigen Rückstand, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die ausgeschiedenen Krystalle bestehen aus  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure und werden isolirt, indem man die teigige Masse mit Chloroform wäscht und die dabei ungelöst bleibenden Krystalle mittels der Saugpumpe von anhaftenden flüssigen Beimengungen trennt. Auf die in die Chloroformlösung übergehenden Oxydationsproducte werde ich später zurückkommen.

Die Ausbeute an  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure beträgt etwa 25 pCt. vom Gewichte der angewandten  $\beta$ -Campholensäure.

Die in kaltem Chloroform schwer lösliche  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder auch siedendem Chloroform in glänzenden, weissen, verfilzten Nadeln gewonnen. Ihre wässrigen Lösungen werden durch Silbernitrat nicht gefällt, wohl aber ruft darin Kupferacetat einen hellblauen Niederschlag von  $\beta$ -dioxydihydrocampholensaurem Kupfer hervor.

Die  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure sublimirt unter Atmosphärendruck unersetzt, während  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure unter diesen Bedingungen Wasser abspaltet und in *l*-Pinonsäure übergeht. Im reinen Zustande schmilzt  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure bei 146°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{18}O_4$ .

Procente: C 59.41, H 8.91.

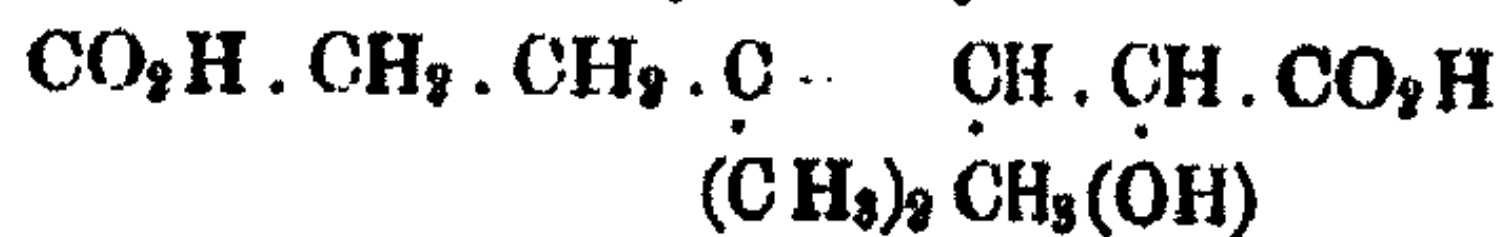
Gef. » 59.29, « 9.16.

Die Säure ist einbasisch, wie durch Titration festgestellt wurde.



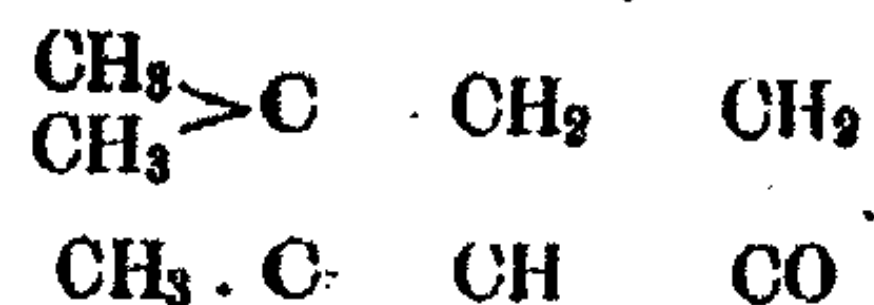
2. Aliphatische Oxysäure aus  $\beta$ -Campholensäure:

Methyl-3-dimethyl-4-heptanol-2-disäure:



In noch grösserer Menge als  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure wird aus  $\beta$ -Campholensäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine aliphatische Oxysäure gebildet, welche ich bislang weder als solche, noch in Form von Salzen im krystallisirten Zustande habe gewinnen können, für welche sich aber aus ihrer leichten Verwandlung in Isocampherphoron mit grösster Wahrscheinlichkeit die oben angegebene Formel ableiten lässt.

Die betreffende, immer nur als Syrup erhaltene Säure bildet mit Alkalien Salze, deren wässriger Lösung, wie schon bemerkt, durch Aether organische Umwandlungsproducte nicht zu entziehen sind. Die freie Säure ist sehr leicht zersetzlich. Wenn man sie für sich allein destillirt oder wenn man sie mit einem Dampfstrom behandelt, geht die, wie schon ihre Entstehungsbedingungen zeigen, gesättigte aliphatische Verbindung unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure in ein neutrales, ungesättigtes, cyclisches Keton von der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  über, welches ich als Isocampherphoron bezeichne, da es sehr ähnliche Eigenschaften, wie das längst bekannte Campherphoron besitzt.

2a. Isocampherphoron aus  $\beta$ -Campholensäure,

Dasselbe lässt sich in einfacher Weise gewinnen, wenn man den Rückstand, welchen die von der krystallisirten  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure abgesaugte Chloroformlösung bei dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterlässt, der Destillation im luftverdünnten Raume unterwirft, die ätherische Lösung des Destillates behufs Entfernung darin noch enthaltener saurer Bestandtheile mit verdünntem Alkalihydrat schüttelt, den Aether verjagt und den Rückstand von Neuem destillirt.

Wenn es sich in erster Linie um die Darstellung des Isocampherphorons aus  $\beta$ -Campholensäure handelt, braucht man nicht zunächst die gebildete  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure zu isoliren, sondern man kann alsbald in der Weise verfahren, dass man die von der Oxydation der  $\beta$ -Campholensäure mit Kaliumpermanganat herrührende, durch Eindampfen concentrirte wässrige Lösung mit Schwefelsäure stark ansäuert und sodann im Dampfstrom destillirt. Das dabei übergehende Isocampherphoron wird durch Schütteln seiner ätherischen

Lösung mit verdünnter Alkalilauge und durch fractionirte Destillation gereinigt: es siedet unter 13 mm Druck bei 97—99°, unter Atmosphärendruck bei 217°.

Die Ausbeuten an Isocampherphoron betragen 25—30 pCt. vom Gewicht der angewandten  $\beta$ -Campholensäure. Dieselbe giebt bei der beschriebenen Oxydation mit Kaliumpermanganat ca. 25 pCt. Dioxydihydrocampholensäure. Die Umwandlung der gleichzeitig gebildeten, gesättigten aliphatischen Säure in Isocampherphoron geschieht glatt, aber niemals quantitativ. Da aus  $\beta$ -Campholensäure, wie angegeben, 25 pCt.  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure sowie 25—30 pCt. Isocampherphoron zu erhalten sind, und ausserdem noch kleine Mengen der S. 252 beschriebenen Ketonsäure (Campholonsäure) entstehen, sind die Umwandlungen, welche die  $\beta$ -Campholensäure unter der Einwirkung verdünnter Chamäleonlösung erfährt, auch in quantitativer Beziehung befriedigend aufgeklärt.

Der Geruch des Isocampherphorons ist eigenartig. Er erinnert deutlich an den des isomeren, aber anders constituirten Campherphorons, ist aber weniger erfrischend und menthonartig, als der des Campherphorons. Isocampherphoron giebt sich als ungesättigtes Keton dadurch zu erkennen, dass es Brom sofort entfärbt, und dass seine wässrige Emulsion augenblicklich reducirend auf Chamäleonlösung wirkt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}O$ .

Procente: C 78.26, H 10.15.

Gef. » » 77.49, » 10.11.

Vol.-Gewicht bei 20° 0.9424.

Brechungsindex  $n_D$  1.48458.

Molekularrefraction ber. für  $C_9H_{14}O$  41.218.

Gefunden 41.98.

Semicarbazon des Isocampherphorons,

$(CH_3)_2C-CH_2-CH_2$

$H_3C.C=CH-C=N.NH.CO.NH_2$

Dasselbe wird erhalten, indem man eine alkoholische Lösung des Ketons mit einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung versetzt. Die Lösung muss soviel Alkohol enthalten, dass die Flüssigkeit anfangs klar bleibt. Daraus scheidet sich das Semicarbazon nach kurzem Stehen in wohlausgebildeten, langen Nadeln ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Essigäther constant bei 211° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}N_3O$ .

Procente: C 61.54, H 8.72.

Gef. » » 61.08, 61.63, 61.51, 8.51, 9.04, 8.69.



## Oxaminoisodihydrocampherphoronoxim,



Unter der Einwirkung alkoholischen Hydroxylamins wird im Isocampherphoron nicht nur der Sauerstoff des Ketoncarbonyls gegen die Oximidgruppe ausgetauscht, sondern auch die vorhandene Doppelbindung unter Anlagerung der Elemente des Hydroxylamins aufgehoben. Dieses bemerkenswerthe Verhalten ist von C. Harries<sup>1)</sup> neuerdings wiederholt bei Ketonen constatirt worden, welche, wie das Isocampherphoron, dem Ketoncarbonyl benachbart einen Aethylenrest  $C = CH$  enthalten. Das erwähnte Hydroxylaminderivat des Isocampherphorons, welches ich als Oxaminoisodihydrocampherphoronoxim bezeichne, entsteht immer, selbst wenn man in alkoholischer Lösung äquimolekulare Mengen von Hydroxylamin und Isocampherphoron auf einander wirken lässt. Die Hälfte des Isocampherphorons bleibt dabei unverändert. Die Doppelbindung des Isocampherphorons wird mithin unter Anlagerung von Hydroxylamin ebenso leicht aufgehoben, wie die Umwandlung der Gruppe  $CO$  in die Gruppe  $C : NOH$  erfolgt.

Das normale Oxim des Isocampherphorons habe ich aus den angeführten Gründen nicht erhalten. Der Uebergang des Isocampherphorons in Oxaminoisodihydrocampherphoronoxim geschieht quantitativ, wenn man 2 Mol. Hydroxylamin mit 1 Mol. Isocampherphoron in Wechselwirkung treten lässt.

Das Hydroxylaminderivat scheidet sich aus der alkoholischen Lösung, zumal nach dem Verdünnen mit Wasser in grossen, glänzenden Krystallen aus, welche bei  $153^\circ$  schmelzen. Die Analyse derselben ergab folgende Werthe:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{18}N_2O_2$ .

Procente: C 58.06, H 9.68, N 15.06.

Gef. „ „ 57.88 „ 9.73 „ 15.07.

Oxaminoisodihydrocampherphoronoxim löst sich schwer in Wasser, leichter in Alkalilauge. Die alkalische Lösung reducirt Fehling'sche Lösung sofort, wodurch die Anwesenheit der Gruppe  $NH \cdot OH$  im Molekül der Verbindung angezeigt wird. Die Verbindung wird von Alkohol und Aether leicht aufgenommen und lässt sich am besten aus warmem Chloroform oder Alkohol umkrystallisiren. Dabei findet aber, ebenso wie bei dem Sublimiren, unter Steigerung des Schmelzpunktes und unter Wasserabspaltung, eine Veränderung der Substanz statt. Ich schliesse daraus, dass die Gruppen  $NOH$  und  $NH \cdot OH$  an benach-

<sup>1)</sup> Siehe die in diesem Hefte (S. 230 ff.) abgedruckte Mittheilung des genannten Autors.



barten Kohlenstoffatomen stehen und ziehe daher für die Verbindung die obige Formel in Betracht.

3) Campholonsäure (Ketonsäure) aus  $\beta$ -Campholensäure,  $C_{10}H_{16}O_3$ .

Wenn man aus der von der Oxydation der  $\beta$ -Campholensäure mit Kaliumpermanganat herrührenden, wässrigen, durch Eindampfen concentrirten Lösung nach dem Versetzen mit Schwefelsäure Isocampherphoron durch Destillation im Dampfstrom verjagt, so bleibt in dem Kolben  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure neben kleinen Mengen einer Ketonsäure zurück, welche, wie die aus  $\alpha$ -Campholensäure entstehende Pinonsäure, nach der Formel  $C_{10}H_{16}O_3$  zusammengesetzt ist. Um die Ketonsäure zu gewinnen, extrahirt man die saure wässrige Lösung mit Aether und zieht den vorwiegend aus  $\beta$ -Dioxyssäure bestehenden, teigigen Rückstand mit Chloroform aus. In dieses Lösungsmittel geht neben den nicht in Isocampherphoron umgewandelten Antheilen der mehrfach erwähnten syrupförmigen aliphatischen Säure eine Ketonsäure über. Dieselbe ist aus der wässrigen Lösung des Chloroformrückstandes in Form ihres Semicarbazons isolirt worden, welches nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol den Schmelzpunkt  $224^\circ$  zeigte.

Analyse des Semicarbazons der Ketonsäure  $C_{10}H_{16}O_3$ :

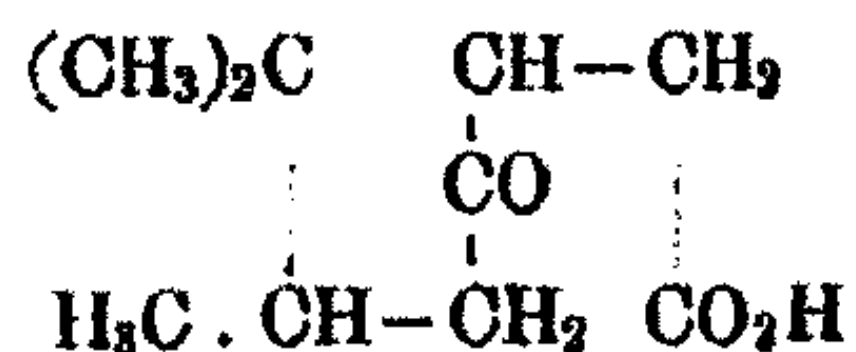
Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{19}O_3N_3$ .

Procente: C 54.77, H 7.88.

Gef. » » 54.71, » 7.86.

Die aus dem Semicarbazon durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Ketonsäure habe ich bislang nur in ölicher Form erhalten. Sie ist durch ein leicht krystallisirendes Natriumsalz ausgezeichnet.

Ich habe noch nicht Zeit gefunden, die bei der Aboxydation der  $\beta$ -Campholensäure in geringen Mengen entstehende Ketonsäure scharf zu charakterisiren, indessen festgestellt, dass sie völlig verschieden von den damit isomeren, bislang bekannten Pinonsäuren ist. Sie unterscheidet sich davon zumal dadurch, dass sie unter der Einwirkung von Schwefelsäure nicht in Methoäthylheptanolid übergeht, sondern ein nach Campherphoron riechendes, neutrales Keton liefert, welches möglicher Weise Dihydroisocampherphoron ist. Um die Ketonsäure von den mit ihr isomeren Pinonsäuren zu unterscheiden, bezeichne ich sie als Campholonsäure. Es kommt ihr wahrscheinlich die Formel zu:



### Abbau der $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure.

Derselbe lässt sich sowohl durch Chromsäure und Schwefelsäure, als auch durch Kaliumpermanganat bewirken; beide Oxydationsmittel ergeben dieselben Producte. Im ersten Falle ist indessen der Abbau leichter zu regeln.

#### 1. Dimethyl-3-hexanon-2-säure aus $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure.



Die Darstellung derselben geschieht wie folgt:

35 Theile  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure, in 400 g Wasser gelöst, werden mit der Lösung von 57 Theilen Chromsäure in 300 Theilen Wasser und einer Auflösung von 84 Theilen Schwefelsäure in 200 Theilen Wasser auf dem Wasserbade erhitzt; die Reduction der Chromsäure geht dabei schnell von Statten. Man verjagt die in dem Oxydationsgemisch vorhandenen geringen Mengen flüchtiger organischer Säuren (Essigsäure, Isobuttersäure) durch den Dampfstrom und schüttelt mit Aether aus. Der Aetherauszug hinterlässt beim Verdunsten des Aethers einen Syrup, welcher nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt und im Wesentlichen aus Dimethylhexanonsäure besteht. Dieselbe lässt sich durch Aufnehmen in Ligroin von geringen Mengen gleichzeitig gebildeter, ungelöst bleibender Dimethylglutarsäure trennen. Dimethylhexanonsäure wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in glänzenden, bei 48° schmelzenden Prismen gewonnen, welche unter 10 mm Druck bei 150°, unter 13 mm Druck bei 160.5°, und unter 20 mm bei 178° unzersetzt sieden.

Die Ausbeute an Dimethylhexanonsäure betrug ca. 60 pCt. vom Gewichte der angewandten  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure und nähert sich daher der theoretischen Ausbeute.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ .

Procente: C 60.76, H 8.86.  
Gef. „ „ 60.31, 60.99, „ 8.89, 9.23.

Dimethylhexanonsäure ist einbasisch, wie durch Titration festgestellt wurde. Als Ketonsäure ist sie durch Darstellung ihres bei 185° schmelzenden Semicarbazons,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ , charakterisirt.

Stickstoffbestimmung: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ .

Procente: N 19.53.  
Gef. „ „ 19.30.

Das Ammoniaksalz der Säure wurde durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung derselben erhalten. Es schmilzt bei 110°. Seine wässrige Lösung ergab mit Silbernitrat eine weisse Fällung. Die übrigen Metallsalze sind nicht sehr charakteristisch.



Neben Dimethylhexanonsäure und Dimethylglutarsäure entsteht bei der angegebenen Oxydation der  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure im Wesentlichen nur Oxalsäure, welche in der wässrigen Lösung des Oxydationsgemisches unschwer nachzuweisen ist.

2. Dimethylglutarsäure. (Dimethyl-2-pentandisäure.)



Wenn man bei der Oxydation der  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure etwas grössere Mengen Chromsäure anwendet und die Reaction heftiger verlaufen lässt, so entsteht an Stelle der einbasischen, bei  $48^\circ$  schmelzenden Ketonsäure (Dimethylhexanonsäure) die bei  $85^\circ$  schmelzende, asymmetrische, zweibasische  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Dieselbe kann leicht auch durch alkalische Bromlösung aus der Dimethylhexanonsäure dargestellt werden.

Zu dem Ende wird Dimethylhexanonsäure in wenig Wasser unter Zusatz von Soda oder Natronlauge gelöst. Man übergiesst darauf die berechnete Gewichtsmenge Brom (auf 1 Molekül der Ketonsäure 6 Atome Brom) mit der 25-fachen Menge Wasser, kühlt durch eingeworfenes Eis und bringt das Brom unter langsamem Zusatz von Alkalihydrat und öfterem Umschütteln in Lösung. Dann werden die beiden Flüssigkeiten vereinigt, worauf nach kurzer Zeit die Abspaltung von Bromoform resp. Tetrabromkohlenstoff erfolgt. Man filtrirt, fügt etwas Natriumbisulfid hinzu, säuert an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherischen Auszüge hinterlassen bei dem Verdunsten des Aethers die Dimethylglutarsäure in quantitativen Ausbeuten. Dieselbe lässt sich am besten durch Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von etwas Ligroin reinigen. Von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, wird sie leicht aufgenommen; aus einem Gemisch von Dimethylhexanonsäure und asymmetrischer Dimethylglutarsäure zieht Ligroin, wie schon bemerkt, nur die erstere aus.

Die asymmetrische  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure bildet wohl ausgebildete Krystalle, welche bei  $85^\circ$  schmelzen. Ihre Alkali- und Erdalkali-Metallsalze sind in Wasser löslich; aus der wässrigen Lösung ihres Ammoniaksalzes werden durch Silbernitrat, Bleiacetat und Kupferacetat die entsprechenden Metallsalze gefällt. Das Kupfersalz scheidet sich bereits beim Erhitzen der wässrigen Lösung der Säure mit überschüssigem Kupferacetat aus.

Analyse der  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

Procente: C 52.50, H 7.50.

Gef. » » 52.17, » 7.59.

Durch Titration ist die Säure als zweibasisch bestimmt worden. Bei dem Erhitzen mit Acetylchlorid geht die Dimethylglutarsäure in



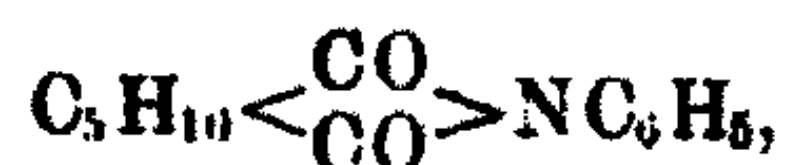
ihr Anhydrid,  $C_7H_{10}O_3$  über, welches unter Atmosphärendruck um  $265^\circ$  siedet. Bei kurzem Erhitzen des Dimethylglutarsäureanhydrids mit der äquivalenten Menge Anilin in Benzollösung wird es in Dimethylglutaranilsäure,  $C_9H_{10} \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ , übergeführt, welche man durch Aufnehmen in verdünnter Alkalilauge, Versetzen der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure und Ausäthern isolirt. Sie wird durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt und bildet weisse, bei  $143^\circ$  schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{17}NO_3$ .

Procente: C 66.39, H 7.23.

Gef. » » 66.11, » 7.48.

Wenn man Dimethylglutaranilsäure übersiedet, so spaltet sie Wasser ab und geht in Dimethylglutaranil,



über, welches durch Umkrystallisiren aus Ligroin zu reinigen ist und bei  $121^\circ$  schmilzt <sup>1)</sup>).

Stickstoffbestimmung: Ber. für  $C_{13}H_{15}NO_2$ .

Procente: N 6.45.

Gef. » » 6.59.

Asymmetrische  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure wird durch gelindes Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Kohlenoxydentwicklung in Isocaprolacton umgewandelt (siehe diese Berichte 29, 3021). Die angeführte Constitution der Säure ergibt sich mit Sicherheit aus dieser Umsetzung.

### 3) Asymmetrische Dimethylbernsteinsäure,



Die asymmetrische Dimethylglutarsäure ist gegen Oxydationsmittel ausserordentlich beständig. Man kann sie tagelang mit concentrirter Salpetersäure kochen, ohne dass sie verändert wird. Wenn man die Säure aber mit einem Gemisch aus zwei Theilen concentrirter Schwefelsäure und einem Theil concentrirter Salpetersäure einige Zeit erhitzt, so wird sie ziemlich glatt in die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure übergeführt; daneben treten nur geringe Mengen von Essigsäure auf.

Die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure ist durch Umkrystallisiren aus Essigäther in weissen, bei  $142^\circ$  schmelzenden Prismen gewonnen worden.

<sup>1)</sup> Siehe auch A. Béhal, Compt. rend. 121, 216.

Ihre Alkali- und Erdalkali-Metallsalze sind in Wasser leicht löslich. Das durch Kochen der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure mit Aetzkalk und Wasser erhaltene, durch Einleiten von Kohlensäure von überschüssigem Kalk befreite Calciumsalz wird beim Eindampfen der Lösung in glänzenden Krystallen gewonnen, welche, einmal abgeschieden, nur schwierig von Wasser wieder aufgenommen werden. Aus der wässrigen Lösung des neutralen Ammoniaksalzes werden durch Silbernitrat, Blei- und Kupfer-Acetat die betreffenden Metallsalze gefällt. Aus der wässrigen, mit überschüssigem Kupferacetat versetzten Lösung der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure wird auch bei längerem Kochen ein Kupfersalz derselben nicht abgeschieden; sie unterscheidet sich dadurch von der Dimethylglutarsäure, welche unter gleichen Bedingungen ein schwer lösliches Kupfersalz giebt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}O_4$ .

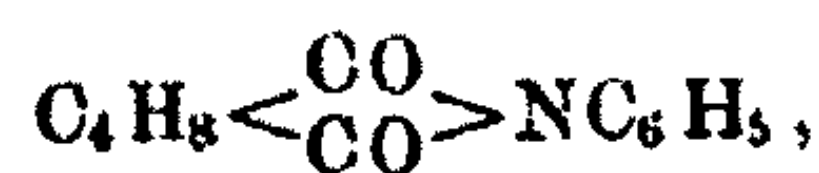
Procento: C 49.31, H 6.85.

Gef. » » 48.75, » 6.83.

Durch Erhitzen mit Acetylchlorid wird die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure in ein um  $218^\circ$  siedendes, bei niedriger Temperatur erstarrendes Anhydrid übergeführt. Dieses liefert, in Benzollösung mit der äquivalenten Menge Anilin erwärmt, die Dimethylbernsteinanilsäure,



welche sich durch Aufnehmen in Alkalilauge, Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern isoliren, sowie durch Umkrystallisiren aus Essigäther reinigen lässt. Den Schmelzpunkt der Dimethylbernsteinanilsäure habe ich bei  $189^\circ$  beobachtet. A. Béhal<sup>1)</sup> hat auch das Dimethylbernsteinsäureanil,



dargestellt und den Schmelzpunkt desselben bei  $86^\circ$  angegeben.

Analyse der Dimethylbernsteinanilsäure: Ber. für  $C_{12}H_{15}NO_3$ .

Procento: C 65.15, H 6.78.

Gef. » » 65.06, » 6.87.

Die Eigenschaften der aus der asymmetrischen Dimethylglutarsäure durch Oxydation mit Salpeterschwefelsäure dargestellten Säure:  $C_6H_{10}O_4$ , lassen keinen Zweifel darüber zu, dass man es in ihr mit der längst bekannten und vielfach untersuchten asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure zu thun hat.

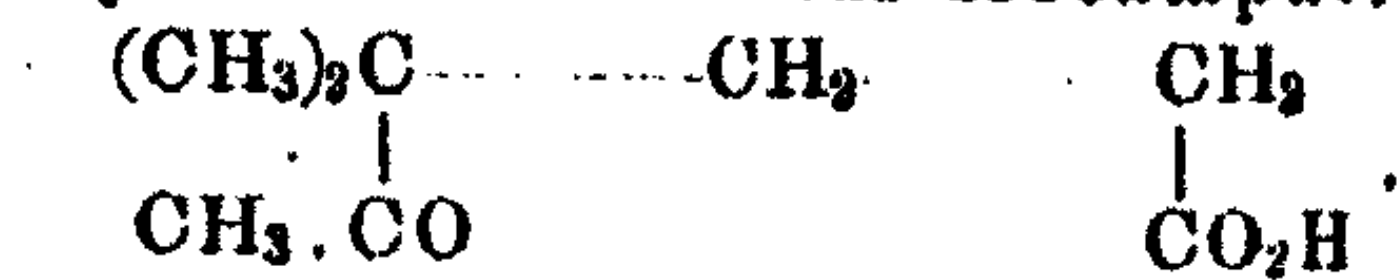
#### Abbau des Isocampherphorons.

Isocampherphoron wird bei vorsichtigem Oxydiren ebenfalls zu Dimethylhexanonsäure abgebaut, verhält sich also gegen Oxy-

<sup>1)</sup> Siehe auch A. Béhal, Compt. rend. 121, 216.

dationsmittel ebenso wie  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure, nur wird in ersterem Falle neben Dimethylhexanonsäure Kohlensäure, im letzteren Falle Oxalsäure gebildet.

1) Dimethylhexanonsäure aus Isocampherphoron,

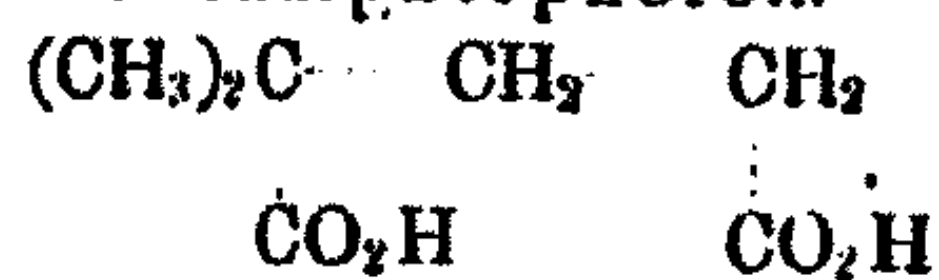


Die genannte Säure wird in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man zu einer mit Eis gekühlten wässrigen Emulsion von 20 Thl. Isocampherphoron die Auflösung von 15–20 Thl. Kaliumpermanganat in der 40–50-fachen Menge Wassers allmählich hinzutropfen lässt. Die Oxydation ist beendet, sobald die Flüssigkeit den charakteristischen Geruch des Isocampherphorons nicht mehr zeigt. Man erhitzt alsdann, um ein Zusammengehen des ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrats zu bewirken, filtrirt, und dampft das Filtrat unter Einleiten von Kohlensäure auf ein geringes Volum ein. Aether entzieht der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung Dimethylhexanonsäure, welche mit asymmetrischer Dimethylglutarsäure verunreinigt ist, wenn man zu stark oxydirt hat. Beide Säuren lassen sich, wie schon bemerkt, dadurch trennen, dass man aus dem Gemisch Dimethylhexanonsäure durch Ligroin extrahirt. Die so gewonnene Dimethylhexanonsäure zeigte die bereits angeführten, charakteristischen Eigenschaften.

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

Procents: C 60.76, H 8.86.  
Gef.       »       » 60.58,   » 8.66.

2) Asymmetrische Dimethylglutarsäure aus Isocampherphoron.



Die Säure entsteht aus Isocampherphoron bei stärkerer Oxydation mit Kaliumpermanganat. Ich habe die aus dem Isocampherphoron dargestellte Dimethylhexanonsäure als solche auch dadurch charakterisirt, dass ich sie mittels alkalischer Bromlösung in asymmetrische Dimethylglutarsäure umwandelte. Die Eigenschaften dieser Säure sind bereits beschrieben.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

Procents: C 52.50, H 7.50.  
Gef.       »       » 52.21,   » 7.82.

Oxydation des Isocampherphorons mit alkalischer Bromlösung.

Durchaus abnorm verläuft dagegen der durch alkalische Bromlösung bewirkte Abbau des Isocampherphorons.



Bei dem Schütteln mit dem genannten Reagens spaltet Isocampherphoron reichliche Mengen von Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff ab, und der alkalischen mit etwas Natriumbisulfit versetzten Lösung wird nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure in reichlicher Menge eine schön krystallisirende, bei 175° schmelzende Substanz entzogen, welche anscheinend ein aus einer zunächst gebildeten Oxysäure entstandenes Lacton ist, da sie sich in Alkalilauge erst beim Erhitzen wieder löst. Die eingehende Untersuchung dieser Verbindung, welche offenbar einem anderen Typus als die übrigen Abbauproducte des Isocampherphorons angehört, steht noch aus; ich gedenke darüber später zu berichten.

Es ist bemerkenswerth, dass auch Salpetersäure Isocampherphoron zu eigenartigen Verbindungen oxydirt, welche sich völlig verschieden von den normalen Abbauprodukten dieses Ketons verhalten. Auch auf diese Verbindungen beabsichtige ich in einer späteren Mittheilung zurückzukommen.

#### Abbau der $\beta$ -Campholensäure durch Salpetersäure.

$\beta$ -Campholensäure geht unter der Einwirkung von Mineralsäuren und also auch von Salpetersäure zum grössten Theile schnell in Dihydrocampholenlacton über. Bei Einwirkung von Salpetersäure entstehen daher zumal Oxydationsproducte des Dihydrocampholenlactons, welche ich bei der Besprechung dieser Verbindung erörtern werde. Ein Theil der  $\beta$ -Campholensäure entgeht jedoch der Umwandlung in Dihydrocampholenlacton und wird durch Salpetersäure direct oxydirt<sup>1)</sup>.  $\beta$ -Campholensäure liefert dabei — abgesehen von den bei allen Oxydationen von Gliedern der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholenreihe in grösseren oder geringeren Mengen auftretenden leicht flüchtigen Fettsäuren, Isobuttersäure und Essigsäure — die nämlichen Producte wie bei dem vorstehend beschriebenen Abbau, nämlich  $\alpha\beta$ -Dimethylglutarsäure und  $\alpha\beta$ -Dimethylbernsteinsäure, und ausserdem

<sup>1)</sup> Die Oxydation der  $\beta$ -Campholensäure mit Salpetersäure hat A. Béhal durch mehrtägiges Erhitzen von 150 Theilen  $\beta$ -Campholensäure mit 200 Theilen Salpetersäure vom specif. Gewicht 1.27 ausgeführt (Compt. rend. 121, 213) und die dabei erhaltenen Oxydationsproducte zunächst durch Behandeln mit alkoholischer Salzsäure in ihre Ester umzuwandeln versucht. Bei dem Eingiessen der alkoholischen Esterlösung in Wasser schieden sich die gebildeten Ester über dem Wasser als Oelschicht ab. Der davon getrennten wässrigen Lösung liess sich durch Aetherextraction Isocampherphoron- säure entziehen. Das durch Schütteln der öligen Schicht mit Natriumbicarbonatlösung von sauren Bestandtheilen befreite Estergemisch hat A. Béhal durch fractionirte Destillation in die folgenden Ester zerlegt:

- 1) Isobuttersäureäthylester (Siedep. 110°),
- 2) asymmetrischer Dimethylbernsteinsäureäthylester (Siedep. 230°),
- 3) " Dimethylglutarsäureäthylester (Siedep. ca. 238°).

Béhal hat die letzteren beiden Ester erst später als solche erkannt (Compt. rend. 121, 465).

gewisse Mengen von Isocamphoronsäure, welche in reichlichen Ausbeuten nur durch Abbau von Verbindungen der  $\alpha$ -Campholenreihe zu gewinnen ist.

Das Auftreten von Isocamphoronsäure unter den Producten der durch Salpetersäure bewirkten Oxydation der  $\beta$ -Campholensäure hat auch A. Béhal<sup>1)</sup> beobachtet. Aus völlig reinem, von Campholensäure freiem Dihydrocampholenlacton entsteht dagegen Isocamphoronsäure unter gleichen Bedingungen nicht.

Die Umwandlung von  $\beta$ -Campholensäure in Isocamphoronsäure bei der Salpetersäureoxydation ist bemerkenswerth, weil alle übrigen, bislang geprüften Oxydationsmittel die  $\beta$ -Campholensäure in Dimethylhexanonsäure und weiter in *as*- $\alpha$ -Dimethylglutarsäure und *as*-Dimethylbernsteinsäure überführen. Das Entstehen von Isocamphoronsäure sowohl aus  $\alpha$ - als auch aus  $\beta$ -Campholensäure ist interessant, weil sich daraus von Neuem die gleiche Anordnung der Kohlenstoffatome in den Molekülen beider Campholensäuren ergibt.

Die Oxydation mit Salpetersäure geschah wie folgt:

135 Theile  $\beta$ -Campholensäure oder die entsprechende Menge des daraus durch Mineralsäuren gewonnenen campholensäurehaltigen Lactons wurden mit 1800 Theilen Salpetersäure vom specif. Gewicht 1.27 ca. 36 Stunden im lebhaften Sieden erhalten. Die eintretende Reaction giebt sich durch starke Entwicklung rother Dämpfe zu erkennen.

Das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis eine nahezu farblose Lösung entstanden war. Beim Ausäthern derselben resultirte ein Gemisch von organischen Säuren und Salpetersäure, aus welchem die letztere mittels strömenden Wasserdampfes verjagt wurde. Die dabei zurückbleibende concentrirte wässrige Lösung des Gemisches organischer Säuren wurde mit überschüssigem Kupferacetat längere Zeit zum Sieden erhitzt, wobei eine reichliche Abscheidung von Kupfersalzen erfolgte. Durch Zersetzen der Kupfersalze mit Schwefelsäure und Ausäthern wurde ein Gemisch von Isocamphoronsäure und Dimethylglutarsäure erhalten. Die Bestandtheile desselben lassen sich durch Auskochen mit Benzol oder Chloroform von einander trennen. Beide Lösungsmittel lassen Isocamphoronsäure ungelöst und nehmen im Wesentlichen nur Dimethylglutarsäure auf.

a) Isocamphoronsäure aus  $\beta$ -Campholensäure, durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt.

Die auf die soeben angegebene Weise isolirte Isocamphoronsäure wurde aus Essigäther unter Zusatz von etwas Chloroform umkrystallisirt. Sie schmolz scharf bei 167° und ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}O_6$ .

Procente: C 49.41, H 6.42.  
Gef. » » 49.38, « 6.40.



b) As.  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure aus  $\beta$ -Campholensäure, durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt.

Aus der von der Isocamphoronsäure abfiltrirten Benzol- bzw. Chloroform-Lösung wurde durch Zusatz von Ligroin die bei  $85^{\circ}$  schmelzende Dimethylglutarsäure gefällt. Dieselbe lieferte nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei der Analyse die folgenden Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_7H_{12}O_4$ .

Procente: C 52.50, H 7.50.  
Gef. „ „ 51.87, 52.85, „ 7.56, 7.62.

c) As. Dimethylbernsteinsäure aus  $\beta$ -Campholensäure, durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt.

Diese Säure wird, wie oben erläutert, durch Kochen ihrer wässrigen Lösung mit überschüssiger Kupferacetatlösung nicht gefällt. Wenn man die von den Kupfersalzen der Isocamphoronsäure und der asymmetrischen  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure abfiltrirte blaugrüne Lösung direct mit Aether ausschüttelt und den Aether verdunstet, so erhält man nahezu reine as. Dimethylbernsteinsäure, welche nach dem Umkrystallisiren aus Essigäther scharf bei  $142^{\circ}$  schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}O_4$ .

Procente: C 49.31, H 6.85.  
Gef. „ „ 48.75, „ 6.83.

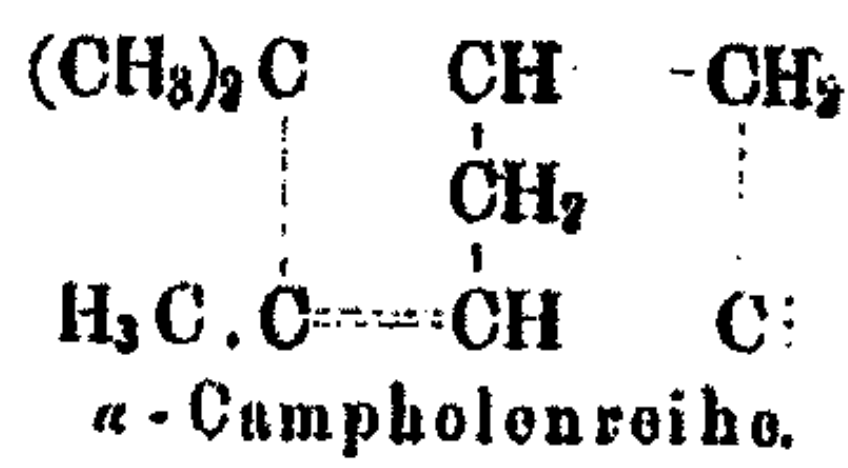
Wenn man die blaugrüne Lösung, nachdem daraus durch Ausäthern Dimethylbernsteinsäure isolirt worden ist, stark mit Schwefelsäure ansäuert und ausäthert, so gewinnt man weitere Mengen eines Säuregemisches, in welchem allem Anschein nach ebenfalls Dimethylglutarsäure und Dimethylbernsteinsäure, aber neben noch anderen Säuren, vorhanden sind. Ich habe dieses Säuregemisch nicht weiter verfolgt.

Wenn man  $\beta$ -Campholensäure mit grösseren Mengen von Kaliumpermanganat oder Chromsäuregemisch oxydirt, so resultiren als Oxydationsproducte, wie kaum bemerkt zu werden braucht, nicht Dioxidihydrocampholensäure und die aliphatische Säure, aus welcher Isocampherphoron entsteht, sondern Gemische aus den beschriebenen weiteren Abbauprodukten der  $\beta$ -Campholensäure neben Essigsäure und Isobuttersäure. Als Bestandtheile dieser Gemische konnten Dimethylhexanonsäure und Dimethylglutarsäure in der Regel ohne Schwierigkeit nachgewiesen werden.

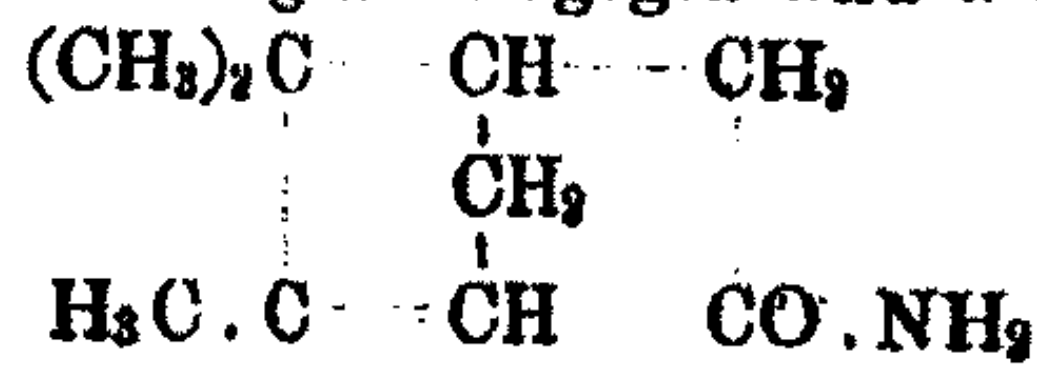
Constitution der  $\beta$ -Campholenverbindungen und ihrer ersten Umwandlungsproducte.

Aus den diese Berichte 29, 3006 beschriebenen Versuchen ergibt sich für die Glieder der  $\alpha$ -Campholenreihe die durch das nachstehende Formelbild zum Ausdruck gebrachte Constitution:

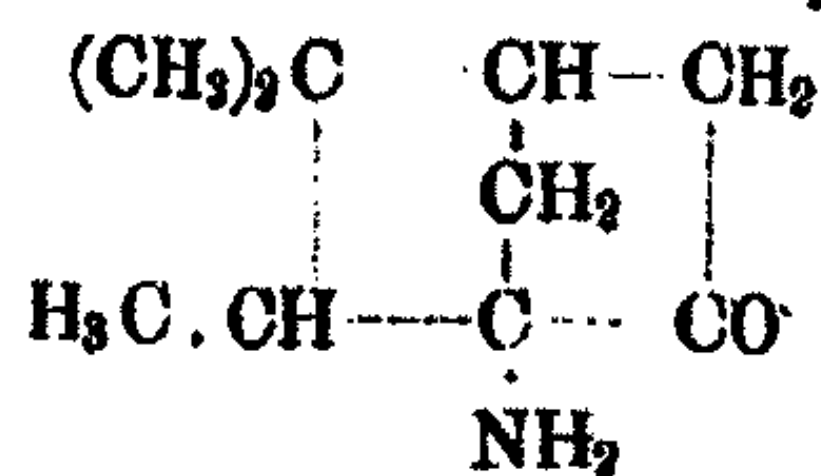




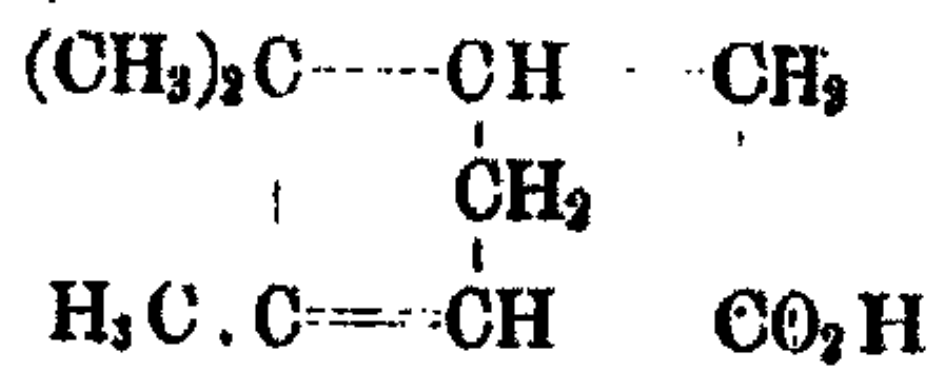
Die unter der Einwirkung von Mineralsäuren eintretende Umwandlung der  $\alpha$ -Campholenverbindungen in solche der  $\beta$ -Campholenreihe erfolgt, indem die Elemente der reagierenden Mineralsäuren sich an die Doppelbindung der  $\alpha$ -Campholenverbindungen anlagern und an einer anderen Stelle wieder abspalten. Eine Umwandlung dieser Art lässt sich am leichtesten bei dem  $\alpha$ -Campholennitril und dem  $\alpha$ -Campholensäureäthylester verfolgen. Dagegen wird  $\alpha$ -Campholensäureamid.



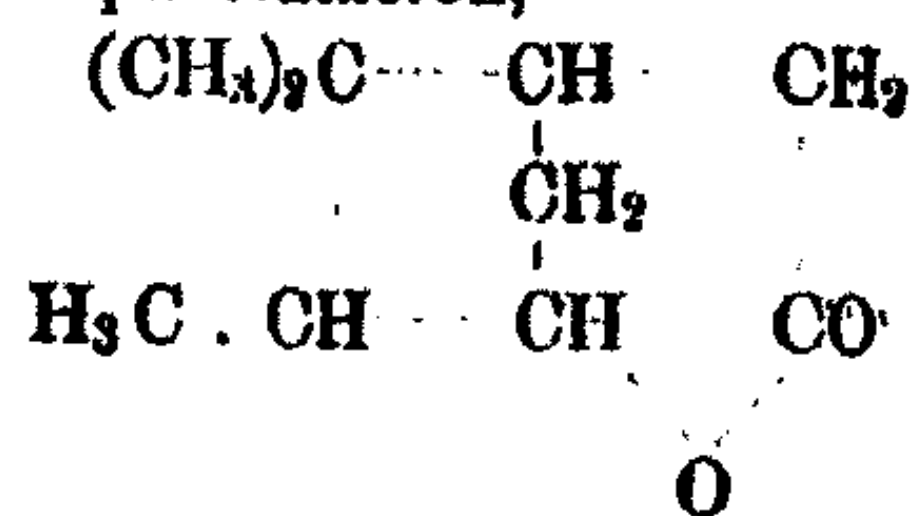
durch Mineralsäuren zunächst in Isoaminocampher,



und  $\alpha$ -Campholensäure,

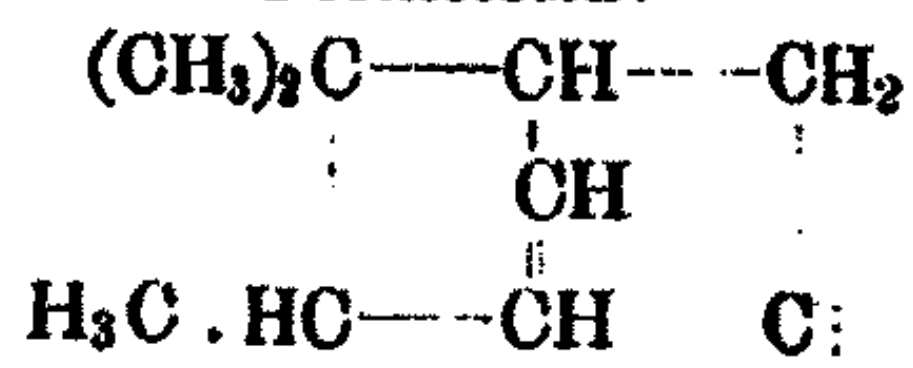


alsbald in Dihydrocampholenlacton,



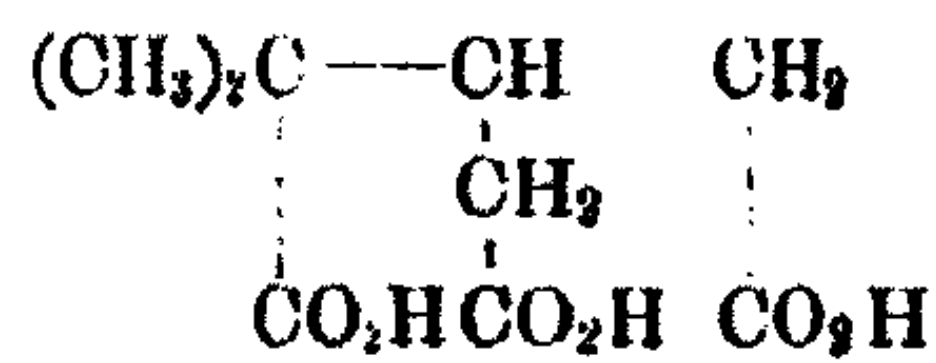
übergeführt.

Dihydrocampholenlacton wird aus  $\alpha$ -Campholensäure und  $\beta$ -Campholensäure durch Mineralsäuren mit gleicher Leichtigkeit gebildet. Diese Umwandlung geschieht durch subsequente Anlagerung und Abspaltung von Wasser. Bei der Anlagerung von Wasser muss mithin die Hydroxylgruppe in beiden Fällen an dasselbe Kohlenstoffatom treten. Aus diesem Sachverhalt folgt, dass für die  $\beta$ -Campholenverbindungen die durch das Formelbild:

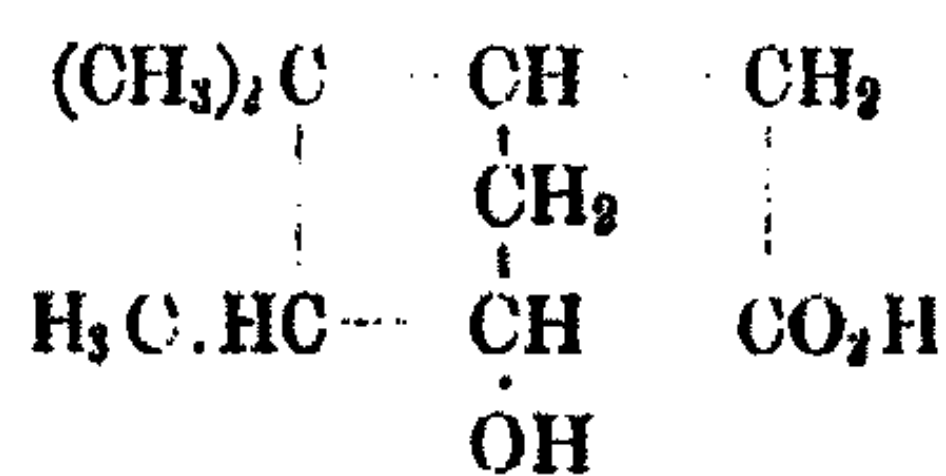


zum Ausdruck gebrachte Constitution in erster Linie in Betracht zu ziehen ist.

Die Bildung von Isocamphoronsäure:

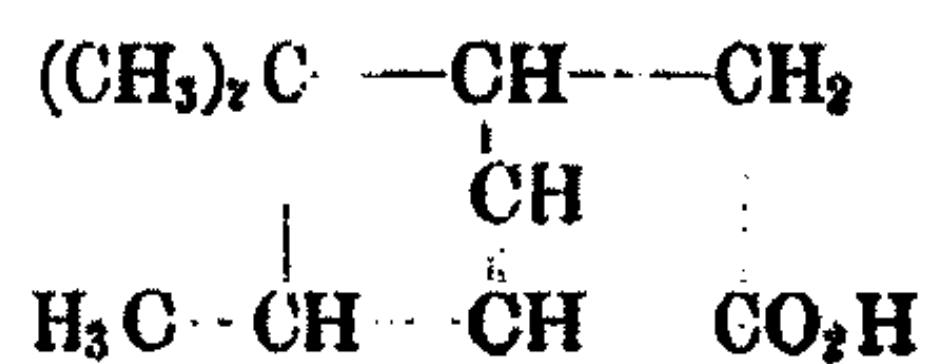


aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure bei der Oxydation mit Salpetersäure weist, wie ich bereits hervorgehoben habe, darauf hin, dass die Kohlenstoffatome in den Molekülen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure sich in gleicher Anordnung befinden. Die obige Formel der  $\beta$ -Campholenverbindungen trägt dieser Schlussfolgerung Rechnung. Die Bildung von Isocamphoronsäure aus  $\beta$ -Campholensäure ist so zu deuten, dass unter der Einwirkung von Salpetersäure die Elemente des Wassers sich im Sinne der Formel:



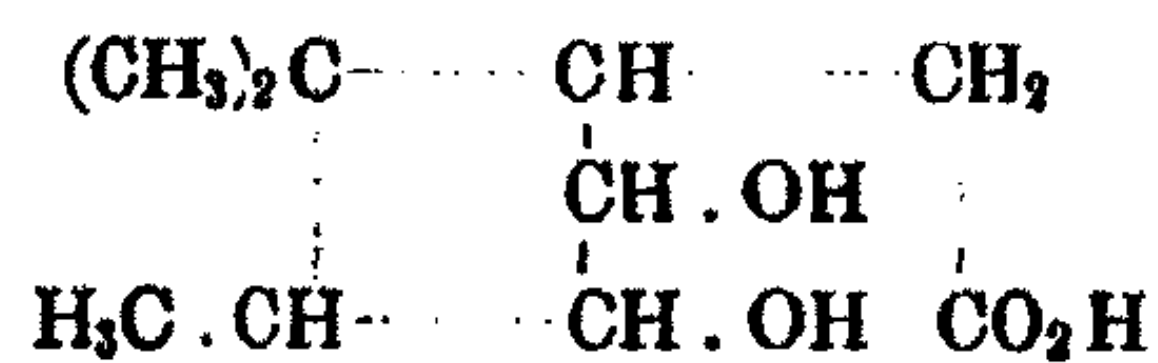
an gewisse Moleküle der  $\beta$ -Campholensäure anlagern, und dass die entstandene Oxydihydrocampholensäure zu Isocamphoronsäure aboxydiert wird.

Ein derartiger Abbau der  $\beta$ -Campholensäure tritt nach den bislang vorliegenden Beobachtungen ausschliesslich bei der Salpetersäureoxydation und auch in diesem Falle nur in untergeordneter Weise ein. Die Hauptmenge der  $\beta$ -Campholensäure wird durch Salpetersäure ebenso wie durch andere Oxydationsmittel nach der hierunter bezeichneten Richtung abgebaut. Die dabei isolirten Verbindungen lassen klar ersehen, dass der  $\beta$ -Campholensäure in der That die sich aus den vorstehenden Betrachtungen ergebende Formel:



zukommt.

Die Zusammensetzung der  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure ist durch die Formel:



wiederzugeben, weil diese Säure bei weiterer Oxydation in Dimethylhexanonsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  und Oxalsäure zerfällt.



Schon die Bildung der Dimethylhexanonsäure aus  $\beta$ -Dioxydihydro-

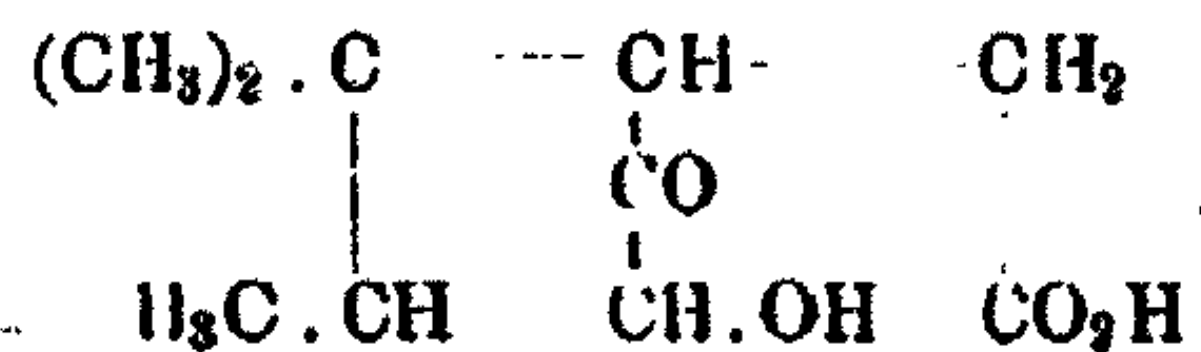
campholensäure zeigt an, dass dabei der in der zuletzt genannten Säure enthaltene Kohlenstoffring sich öffnet. Ein solches Öffnen eines Kohlenstoffringes, welcher in Orthostellung zu dem eine sauerstoffreiche Kohlenstoffseitenkette tragenden Kohlenstoffatom hydroxylirt ist oder ein Ketoncarbonyl enthält, ist neuerdings des Oefteren beobachtet worden. Ich erinnere z. B. an den durch Erhitzen mit Natrium in amyalkoholischer Lösung zu bewirkenden Uebergang von Salicylsäure in Pimelinsäure<sup>1)</sup>, an die unter gleichen Bedingungen erfolgende Bildung alkylirter Pimelinsäuren aus Dibromkresotinsäuren<sup>2)</sup> u. s. f. Es ist bemerkenswerth, dass die  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure, obwohl sie ein in der  $\gamma$ - und ein in der  $\delta$ -Stellung zum Carboxyl stehendes Hydroxyl enthält, nicht unter Wasserabspaltung in ein Oxlacton umzuwandeln ist, sondern unzersetzt sublimirt. Dieses Verhalten dürfte darauf beruhen, dass die beiden Hydroxyle der  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure sich zu der Kohlenstoffseitenkette  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  in Cis-Trans-Stellung befinden.

Unter der Einwirkung von Chamäleonlösung entsteht aus  $\beta$ -Campholensäure in noch grösserer Menge als  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure eine aliphatische Säure, die Methyl-3-dimethyl-4-heptanol-2-disäure  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ; auch die Bildung dieser Säure

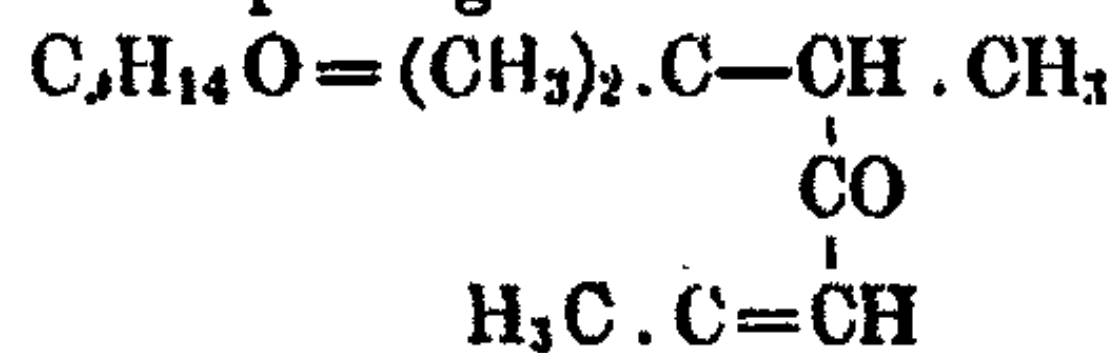


zeigt an, dass unter der Einwirkung oxydirender Agentien der in der  $\beta$ -Campholensäure enthaltene Kohlenstoffring leicht geöffnet wird.

Ich hatte anfangs vermuthet, dass die neben der  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure in grosser Menge gebildete syrupförmige Säure nach der Formel:



zusammengesetzt sei, dass sie leicht Kohlensäure verliere und unter gleichzeitiger Wasserabspaltung ein Keton von der Formel:



liefere. Das aus der syrupförmigen Säure überraschend leicht entstehende Isocampherphoron kann aber nicht so constituirte sein, da es bei weiterer Oxydation quantitativ in Dimethylhexanonsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , und Kohlensäure zerlegt wird.

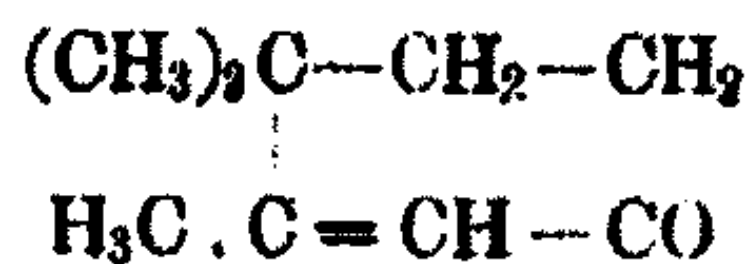


<sup>1)</sup> Einhorn und Lumsden, Ann. 286, 257.

<sup>2)</sup> Einhorn, Darstellung alkalirter Pimelinsäuren, D. R.-P. 90566, 10. Juli 1896.



Dieser Umsetzung trägt nur die nachstehende Formel des Iso-campherphorons:



Rechnung, und das Entstehen eines so zusammengesetzten ungesättigten Ketons setzt die vorherige Bildung der Methyl-3-dimethyl-4-heptanol-2-disäure,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} - \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , aus  $\beta$ -Campholen- $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$

säure voraus. Die Formeln der Dimethyl-3-hexanonsäure.



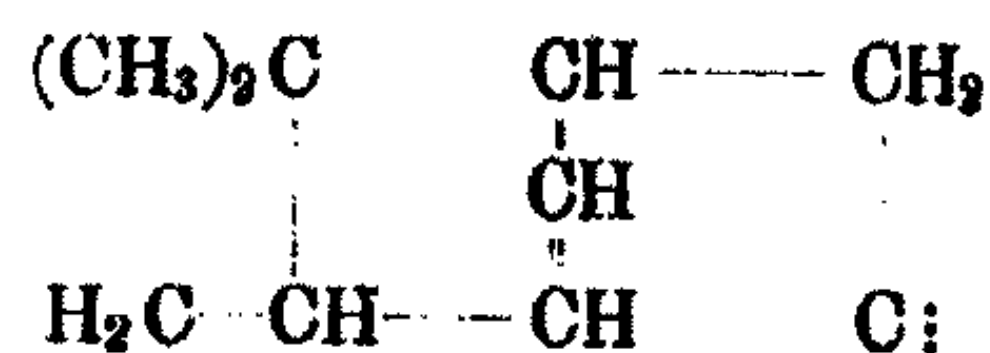
der  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . und der



$\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , sind wiederholt

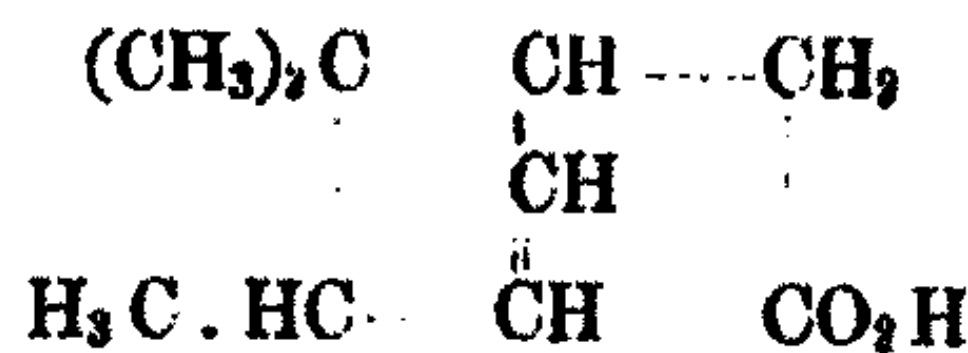


als richtig nachgewiesen und bedürfen keiner weiteren Erläuterung. Aus dem beschriebenen Abbau ergibt sich also mit Sicherheit das die Constitution der  $\beta$ -Campholenverbindungen zum Ausdruck bringende Formelbild:



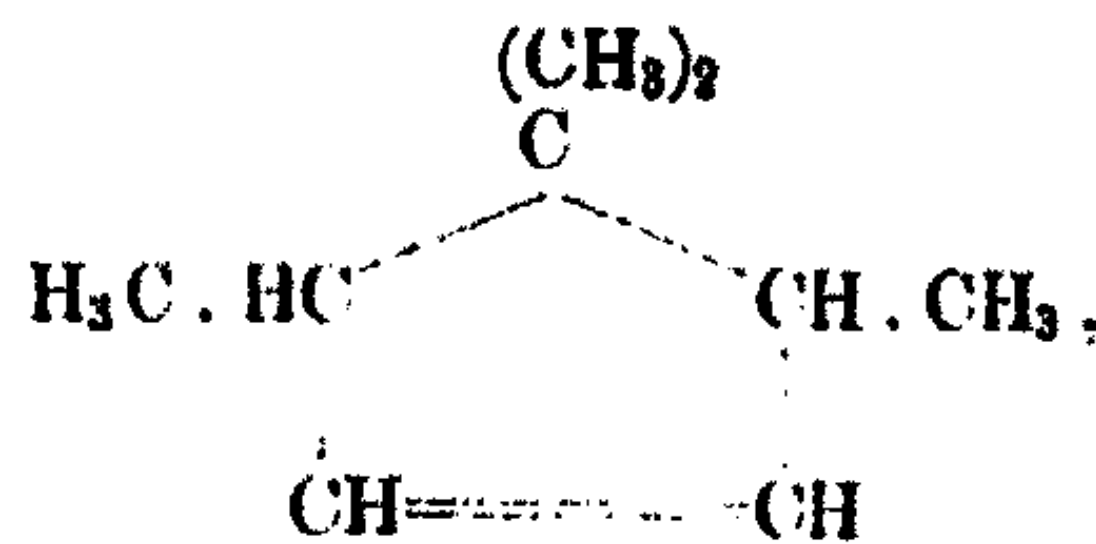
Optische Inaktivität der  $\beta$ -Campholenverbindungen.

Die  $\beta$ -Campholenverbindungen haben sich bislang bei allen damit angestellten Versuchen als optisch völlig inactiv erwiesen, obschon sie, wie die nachstehende Formel:



der  $\beta$ -Campholensäure ersehen lässt, zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten.

Aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure — im ersten Falle auch unter Verschiebung einer Doppelbindung — ein und dasselbe Campholen,  $\text{C}_9\text{H}_{16}$ , welches nach den in einer späteren Mittheilung zu erörternden Versuchen nach der Formel:



zusammengesetzt ist. Campholen enthält noch zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, ist aber ein völlig symmetrisches Gebilde. Es muss davon eine durch intramolekularen Ausgleich optisch inactive Configuration geben. Diese dürfte in dem von mir untersuchten Campholen vorliegen.

Der Unterschied in der Zusammensetzung von Campholen und  $\beta$ -Campholensäure besteht darin, dass in dem Methyl einer der beiden symmetrischen Gruppen,  $\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , des Campholens, ein Wasserstoff durch Carboxyl ersetzt ist. Fast scheint es, als ob die durch diese Ersetzung bedingte Asymmetrie der  $\beta$ -Campholensäure bzw. die durch analoge Substitutionen bei anderen  $\beta$ -Campholenverbindungen bedingte Asymmetrie zu gering ist, um zur Ursache optischer Activität zu werden.

Ich gedenke, durch weitere Versuche zu ermitteln, ob die bisher beobachtete optische Inactivität der  $\beta$ -Campholenverbindungen auf dem soeben erläuterten Sachverhalt beruht, oder ob diese Verbindungen sämtlich racemische Formen optisch activer Configurationen sind.

Herrn Dr. Georg Lemme sage ich für seine werthvolle Mitwirkung bei Ausführung der beschriebenen Versuche verbindlichsten Dank.

#### 44. J. Traube: Methoden der Molekulargewichtsbestimmung homogener Flüssigkeiten.

[XVIII. Mittheilung<sup>1)</sup>].

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Januar vom Verfasser).

Fast sämtliche Eigenschaften der Materie sind in erster Linie abhängig von Atom- und Molekulargewicht. Die Bestimmung dieser fundamentalsten Constanten bildete daher von jeher eine der vornehmsten Aufgaben der auf chemischem Gebiete thätigen Forscher. Dennoch beschränkte sich bis vor 10 Jahren unser ganzes Wissen, soweit es die Molekulargewichte betraf, auf den gasförmigen Aggregatzustand. Erst van't Hoff lehrte uns, wie man, nach osmotischen Methoden, die Molekulargewichte von Stoffen, die in Flüssigkeiten, ja sogar festen Stoffen gelöst waren, bestimmen konnte. Ueber die Molekulargewichte homogener Flüssigkeiten und homogener fester Körper wussten wir aber bis vor wenigen Jahren so gut wie nichts. Jetzt endlich scheint der Zeitpunkt gekommen, wo man sich auch an dieses wichtige Problem mit mehr Aussicht auf Erfolg heran-

<sup>1)</sup> J. Traube, diese Berichte 25, 2524; 27, 3173, 3179; 28, 410, 2722, 2728, 2924, 3292; 29, 1023, 1394, 1775 u. 2731; 30, 39 u. 43.

wagen darf. Hier soll zunächst gezeigt werden, was und wie viel über die Molekulargewichte homogener Flüssigkeiten bekannt ist.

Das Verdienst, zum ersten Male die Aufmerksamkeit auf dies Problem gelenkt zu haben, gebührt meines Wissens Ph. Guye. Sodann haben auch Young und Ramsay besondere Verdienste um die Entwicklung der ersten Methoden. Da diese ersteren Methoden, welche meist auf Beziehungen der kritischen Grössen beruhen, gegenwärtig an Bedeutung gegenüber weiteren, einfacheren Methoden zurücktreten, so sei hier nur kurz über Princip und Ergebnisse der wesentlichstendenselben berichtet; im Uebrigen sei verwiesen auf die Zusammenstellungen Ph. Guye, *Arch. Sciences Phys. Nat. Genève*, Bd. 81, Ramsay, *Zeitschr. Physik. Chem.* 15, 106 (1894), sowie *Proceed. Roy. Soc.* 56, 171 (1894) und Randall, *Amer. Chem. Journ.* 17, 462 (1895).

Methode a von Guye<sup>1)</sup>. Aus der bekannten Gasgleichung von van der Waals folgt, dass der sogenannte »kritische« Coefficient  $k = \frac{273 + \vartheta}{\pi} = \frac{8}{3} \cdot 273 \varphi$  ist.  $\vartheta$ ,  $\pi$  und  $\varphi$  sind kritische Temperatur, Druck und Volumen. Da ferner nach van der Waal's  $\varphi = 3b$  ist, und  $b$  — das wahre Volumen der Molekeln — der Molekularrefraction nach Lorenz-Lorentz proportional ist, so wird  $k = \frac{273 + \vartheta}{\pi} = \frac{1}{f} \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} \frac{m}{d}$ , wo  $f$  eine Constante ist, und die übrigen Zeichen die bekannte Bedeutung haben.

$f$  wird nun constant in Mittel = 1.8 gefunden bei normalen Flüssigkeiten, wie Propylchlorid, Methylamin, Aethylmethyläther etc., während die Constante bei associirten Flüssigkeiten, wie Wasser, Methylalkohol und Essigsäure, bis auf 1.1 herabsinkt. Die Methode gestattet aber nur eine rohe Annäherung<sup>2)</sup>.

Methode b (von Young und Thomas). Die kritische Dichte wird für normale Flüssigkeiten = 3.85mal der theoretischen Dichte gefunden. Für associirte Flüssigkeiten, wie Methyl-, Aethyl-, Propyl-Alkohol, Essigsäure liegt der Proportionalitätsfactor zwischen 4.02 und 5.00.

Methode c. Die Verdampfungswärme einer Flüssigkeit kann zerlegt werden 1) in den Theil, welcher nur zur Verdampfung, 2) in

<sup>1)</sup> Vgl. auch *Zeitschr. Physik. Chem.* 5, 275 (1890), 11, 595 (1892) u. 16, 248 (1895), sowie *Bull. Soc. Chim.* (3) 18, 34 (1895). Ref. hierüber Randall, l. c.

<sup>2)</sup> Unter Berücksichtigung meiner Ausführungen diese Berichte 29, 2731, über Lichtbrechung und Dichte, insbesondere S. 2742 dessen, was über die maximalen Schwingungsräume, sowie den Einfluss des Benzoldeclements gesagt wurde, lässt sich obige Methode vervollkommen. Dies ergibt sich besonders aus der Tabelle von Altschul, *Zeitschr. Physik. Chem.* 11, 595 (1893).



den Theil, welcher zur Zersetzung complexer Molekeln gebraucht wird; letzteres unter der Voraussetzung, dass die Molekeln nach der Vergasung einfach werden.

Die Verdampfungswärme im engeren Sinne nimmt mit steigender Temperatur stets ab, wodurch die Form der Curve für nicht associirende Flüssigkeiten bestimmt ist. Die Dissociationswärme der complexen Molekeln nimmt aber mit der Temperatur oft so beträchtlich zu, dass ein Anwachsen der gesammten Verdampfungswärme die Folge sein kann. Die Curven associirender Flüssigkeiten zeigen daher häufig Maxima für die Verdampfungswärme, wie dies nach Ramsay und Young bei Alkohol und Essigsäure der Fall ist.

Methode d<sup>1)</sup>. Nach van der Waals gilt die Gleichung:

$$\log \pi - \log p = f \frac{\theta - T}{T}$$

Es ist  $\pi$  der kritische Druck,  $\theta$  die kritische Temperatur und  $p$  ein beliebiger anderer Druck bei der Temperatur  $T$ . Die Grösse  $f$  ist constant im Mittel = 3.06 für nicht associirende Flüssigkeiten. Hierher gehören: Benzol 2.89, Chlor- und Fluor-Benzol 2.95 bezw. 2.99, Kohlenstoff- und Zinn-Tetrachlorid 2.99 bezw. 2.81, Aether 3.00, Methyl-, Aethyl-, Propyl-Formiat 3.00 bezw. 2.97 bezw. 3.04, Methyl-, Aethyl-, Propyl-Acetat 3.07 bezw. 3.26 bezw. 3.22, Methyl-, Aethyl-Propionat 3.13 bezw. 3.22, Methylbutyrat und -isobutytrat 3.25 bezw. 3.15.

Associirende Flüssigkeiten sind: Methylalkohol  $f = 3.56 - 3.77$ , Aethylalkohol 3.58-4.02, Propylalkohol 3.49-3.77, Essigsäure 3.86 bis 3.49, Wasser 3.20-3.24.

Diese Methode gestattet wohl am ehesten von den bisher genannten, associirende und nicht associirende Flüssigkeiten zu unterscheiden, wengleich der Associationsfactor sich nicht ohne weiteres aus der Grösse  $f$  bestimmen lässt.

Die Capillarimetrische Methode von Ramsay und Shields<sup>2)</sup>.

Ramsay und Shields haben hier im Anschluss an Arbeiten von R. Schiff und namentlich Eötvös eine Methode gegeben, welche zum ersten Male gestattet, für eine grössere Anzahl homogener Flüssigkeiten die Associationsfactoren (d. h. die Zahlen, welche angeben, wieviel Mal grösser das Molekulargewicht im flüssigen, als im gasförmigen Zustande ist) direct zu bestimmen.

<sup>1)</sup> Vgl. auch Estreicher, Phil. Mag. (5), 40, 454 (1895). R. f. Chem. Centralbl. I, 8 (1896).

<sup>2)</sup> Ramsay und Shields, Zeitschr. Physik. Chem. 12, 433 (1893). Ramsay und Aston, ibid. 15, 89 u. 98 (1894). Ramsay, ibid. 15, 106 (1894). Ramsay und Aston, Journ. Chem. 173 (1894). Ref. hierüber Zeitschr. Physik. Chem. 14, 572 (1894).

Bezieht man die Oberflächenspannung  $\gamma$  anstatt auf die Einheit der Oberfläche, auf die molekulare Oberfläche, so darf, wenn  $V_m$  das Molekularvolumen ist, die molekulare Oberflächenenergie annähernd  $= \gamma V_m^{2/3}$  gesetzt werden. Bei den kritischen Temperaturen ist die Oberflächenspannung  $= 0$ ; bei proportionalen Abständen von derselben, den »correspondirenden Temperaturen« ist dieselbe — in roher Annäherung — gleich gross für verschiedene Flüssigkeiten, d. h. es ist  $\gamma V_m^{2/3} = k\tau$ , wo  $\tau$  eine beliebige correspondirende Temperatur ist, und  $k$  eine für verschiedene Flüssigkeiten gleiche Constante. Obige Gleichung gilt aber nur dann genauer, wenn  $\tau$  um eine kleine Correctionsgrösse  $d$  verringert wird, welche für verschiedene Flüssigkeiten nur wenig verschieden ist. Die Gleichung<sup>1)</sup> lautet alsdann  $\gamma V_m^{2/3} = k(\tau - d)$ .

$k$  wird für die meisten Flüssigkeiten gleich gross, im Mittel nach Ramsay und Shields  $= 2.121$  gefunden; für associirende Flüssigkeiten, wie Fettsäuren und Alkohol, dagegen ist diese Grösse oft wesentlich kleiner.  $k$  ist nun nichts anderes als die Aenderung der molekularen Oberflächenenergie mit der Temperatur, denn es ist  $\frac{d}{dt} \gamma V_m^{2/3} = k$  für nicht associirende Flüssigkeiten. Für associirende Stoffe ist  $V_m$  um den Associationsfactor  $x$  zu vergrössern, d. h. es wird  $\frac{d}{dt} \gamma (x V_m^{2/3}) = k$ . Aus der Aenderung der Capillaritätsconstante mit der Temperatur kann somit der Associationsfactor berechnet werden.

In der Tabelle w. u. finden sich für die Mehrzahl der von Ramsay und Shields untersuchten Flüssigkeiten unter  $x_1$  die Associationsfactoren für niedere Temperaturen, meist für das Temperaturintervall 16—46°.

Ueber die Associationfactoren bei höheren Temperaturen vergleiche die erwähnten Abhandlungen. Soweit die Beobachtungen von Eötvös und Schiff<sup>2)</sup> herrühren, wurden dieselben mit E. bzw. Sch. bezeichnet.

Die Associationsfactoren  $x_1$  uncorr. sind nun für sämtliche Flüssigkeiten von grösserer Association ganz erheblich zu gross, und zwar deshalb, weil ihre Aenderung mit der Temperatur bei der Berechnung nicht berücksichtigt worden war. Nach dieser Richtung corrigirt wurden von Ramsay nur die Werthe für Methyl-, Aethyl-Alkohol, Essigsäure und Wasser, in der Tabelle gültig für 20°. Da für die übrigen Verbindungen eine Correction in derselben Weise ausgeführt, kaum überwindliche Schwierigkeiten verursacht haben würde, so habe

<sup>1)</sup> Siehe insbesondere die Ausführungen Zeitschr. Physik. Chem. 12, 439 u. 15 (111) u. f.

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem. 12, 472 1893.



ich mich mit dem rohen Annäherungsverfahren begnügen müssen, den Ueberschuss des Associationsfactors über die Einheit, also den Werth  $x-1$  in demselben mittleren Verhältnisse zu verkleinern, wie dies für die Verbindungen Methyl-, Aethyl-Alkohol und Essigsäure von Ramsay geschehen ist. Eine kleinere Correction sämtlicher Werthe wurde gleichfalls vorgenommen, indem anstatt  $k = 2.121$  der Werth 2.246 eingesetzt wurde. Der Werth 2.121 ist nämlich offenbar, wie auch Ramsay und Shields vermuthen, zu klein, da Stoffe, wie Benzol und Methylformiat<sup>1)</sup>, bei der Berechnung in Betracht gezogen wurden. Der Werth 2.246 berechnet sich u. a. aus den Werthen von Eötvös.

Die thermische Methode (aus der Verdampfungswärme).

Aus der bekannten Gleichung von Clausius<sup>2)</sup>  $\frac{dp}{dT} = \frac{e}{T(v-v_1)}$  leitete Le Chatelier<sup>3)</sup> durch einfache Umformung und Integration die Gleichung<sup>4)</sup> ab:  $\frac{m_e}{T} + 2 \log p = \text{constant}$ . Es ist hier  $m_e$  die molekulare Verdampfungswärme bei der absoluten Siedetemperatur  $T$  und  $p$  der Druck. Wird  $p$  gleich gross und zwar gleich Atmosphärendruck, so wird  $\frac{m_e}{T} = \text{constant}$ . Dies ist die bekannte Trouton'sche Regel.

Für 50 der verschiedensten anorganischen Stoffe, sowie Kohlenwasserstoffe, Säureester, Aether, Halogenalkyle etc., lag die Constante innerhalb der engen Grenzen 19.58 und 21.50. Der Mittelwerth war gleich 20.63. Für Ameisensäure, Essigsäure, anscheinend auch Nitrokohlenwasserstoffe, ist die Constante zu klein, für die meisten Hydroxylverbindungen dagegen zu gross.

Die Regel wird zu einem wichtigen Gesetz, wenn man, worauf schon Linebarger (l. c.) hinwies, die Association berücksichtigt.

Offenbar setzt sich die Verdampfungswärme associirender Verbindungen zusammen aus der Verdampfungsarbeit im engeren Sinne,

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. 12, 444 1893.

<sup>2)</sup> Vergl. Nernst Theoret. Chem. S. 50, 1893.

<sup>3)</sup> Le Chatelier, Rech. expér. et théor. sur l'équilibre chim. Ann. des Mines, S. 337, 1888.

<sup>4)</sup> Auf anderem Wege war die Gleichung bereits theoretisch begründet von R. Pictet und van der Waals. An der experimentellen Verificirung der sogen. Trouton'schen Regel haben besondere Verdienste vor Trouton Deprez, Person und R. Pictet. Siehe hierüber die sehr lesenswerthe Zusammenstellung von Linebarger, Sillim. Journ. III, 49, 380, 1895, vergl. ferner über Verdampfungswärmen: Marshall u. Ramsay, Phil. Mag. 41, 50, 1896. Longouinine, Compt. rend. 121, 556, 1895. Pagliani, Rend. Acad. Linc. 3, 249, 1894, sowie Landolt-Börnstein's Tabellen, 347, 1894.



vermehrt um die Dissociationsarbeit der complexen Molekeln. Letztere Grösse kennen wir leider noch nicht, dieselbe ist aber jedenfalls proportional den Associationsgraden  $x-1$ , sowie ferner der als Maass der Anziehung der Flüssigkeitstheile geltenden Grösse  $a$  von van der Waals. Da ich demnächst für diese letztere Grösse eine einfache Methode der Berechnung angeben werde, so ist zu hoffen, dass es gelingen wird, die molekulare Dissociationswärme der associirten Molekeln und damit die quantitative Berechnung der Associationsfactoren aus Trouton's Gesetz vorzunehmen.

Nur wenige Verbindungen, wie Ameisensäure und Essigsäure, vielleicht auch Nitromethan und Nitroäthan, gehen im complex-molekularen Zustand in Dampfform über. Für Ameisensäure und Essigsäure wurden im Zustande des Dampfes die Molekulargewichte 72 bzw. 95 gefunden. Die Associationsfactoren  $x$  sind hiernach gleich 1.57 bzw. 1.58. Die zuverlässigsten Werthe  $\frac{m g}{T}$  sind für Ameisensäure 12.78, sowie für Essigsäure = 13.03 <sup>1)</sup>. Unter der Annahme, dass bei der Verdampfung alle associirten Molekeln als solche in den Dampfzustand übergehen, nimmt hier offenbar das Gesetz von Trouton die allgemeinere Form an  $\frac{x m g}{T} = 20.63$ . In der That ist für Ameisensäure  $1.57 \cdot 12.78 = 20.06$  und für Essigsäure  $1.58 \cdot 13.03 = 20.59$ .

In der Tabelle w. u. habe ich mich begnügt, für eine grössere Anzahl von Stoffen die aus den zuverlässigsten Beobachtungen berechneten Mittelwerthe  $\frac{m g}{T}$  zusammenzustellen. Entnommen wurden die Werthe aus den citirten Arbeiten von Linebarger, Marshall und Ramsay, Longouinine und Pagliani, vergl. daselbst weitere Werthe.

#### Die osmotische Methode.

Aus den nach der Gefrierpunkts- und Siedepunkts-Methode berechneten Molekulargewichtscurven gelöster Stoffe kann man nur allgemeinere Schlüsse ziehen über das Associationsvermögen homogener Flüssigkeiten <sup>2)</sup>. Für die concentrirten Lösungen scheinen verschiedene Factoren in Betracht zu kommen; denn es ist beispielsweise kaum anzunehmen, dass das Molekulargewicht von Alkohol in Benzol mehr als das 6-fache vom einfachen Werth betragen kann <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. Linebarger l. c.

<sup>2)</sup> Es sei darauf hingewiesen, dass zwischen Ionisations- und Associations-Vermögen der Lösungsmittel jedenfalls eine innige Beziehung besteht.

<sup>3)</sup> Vgl. hierüber auch Auwers und Orton, Zeitschr. Physik. Chem. 21, 377 (1896).

Dagegen erscheint die folgende osmotische Methode nicht ohne Bedeutung.

Nach van't Hoff ist  $M \frac{T_1 - T}{p} = \frac{0.0198}{e} T^2$ , wo  $T_1$  und  $T$  die absoluten Siedetemperaturen von Lösung und Lösungsmittel sind,  $M$  das Molekulargewicht des gelösten Stoffes,  $p$  der Procentgehalt,  $e$  die Verdampfungswärme.

Es lag nahe, mit dieser Gleichung die Trouton'sche Gleichung zu combiniren. Setzt man  $\frac{m e}{T} = 20.63$  (vgl. w. o.), so wird  $\frac{M}{m} \frac{T_1 - T}{p} = 0.00096 T$ .

Diese Gleichung wurde von Beckmann, Fuchs und Gernhardt<sup>1)</sup> aufgestellt, indem auf ihre nicht allgemeine Gültigkeit hingewiesen wird. Die Gleichung gilt jedoch ganz allgemein, sobald man die Associationsfactoren berücksichtigt. Der entsprechende Satz lautet alsdann:

Die Siedepunkterhöhung einer — in einer gleichen Anzahl von Molekeln beliebiger Lösungsmittel — gelösten Molekel eines beliebigen Stoffes ist gleich der absoluten Siedetemperatur des Lösungsmittels und einer Constanten, welche für nicht associirte Stoffe = 0.00096 zu setzen ist.

Für associirte Stoffe ist die Constante meist kleiner als 0.00096. Dieselbe ist nur dann grösser als 0.00096, wenn wie bei Ameisensäure und Essigsäure, die Molekülaggregate unzersetzt in Dampfform übergehen.

Zur quantitativen Bestimmung der Associationsfactoren aus den Abweichungen ist die genauere Kenntniss der Grösse  $a$  von van der Waals erforderlich (vgl. w. o.). Ich habe mich daher einstweilen begnügt, aus den Werthen von Beckmann, Fuchs und Gernhardt l. c.<sup>2)</sup> obige Constanten zu berechnen, und w. u. in der Tabelle zusammenzustellen.

Obige Gleichung ist übrigens hiernach von Werth für die Berechnung der molekularen Siedepunkterhöhungen. Mit Hülfe derselben lässt sich vorläufig für jede nicht associirte Flüssigkeit die molekulare Siedepunkterhöhung aus Siedepunkt und Molekulargewicht des Lösungsmittels sehr angenähert berechnen. Auch bringt die Gleichung meines Wissens

<sup>1)</sup> Vgl. Beckmann, Fuchs u. Gernhardt, *ibid.* 18, 474 (1895). Herr van't Hoff theilte mir persönlich mit, dass auch er in seinen Vorlesungen diese Gleichung erwähne.

<sup>2)</sup> Die Werthe für Anilin und Phenol vgl. meine *Physikalisch.-Chemisch. Methoden.* 1893 S. 100.

zum ersten Male die osmotischen Grössen mit den Associations-  
factors in Beziehung.

#### Die colorimetrische Methode.

W. Wislicenus hat beobachtet, dass die Eisenchloridreaction bei den gelösten tautomeren Formylphenylessigestern je nach der Natur des Lösungsmittels mit sehr verschiedener Intensität eintritt.

Wislicenus verweist auf die Beziehung dieser Reaction zum Dissociationsvermögen der Lösungsmittel, Brühl vermuthet eine ähnliche Beziehung zum Associationsvermögen.

In der That fand ich beim Studium der analogen Reaction bei den tautomeren Acetessigestern<sup>1)</sup>, dass sich die Lösungsmittel, mit gleichen Mengen<sup>2)</sup> Ester und Eisenchlorid versetzt, in der folgenden Reihenfolge ordneten:

- Färbung schwarzroth: Methylalkohol,  
 › dunkelroth: Wasser, Aethylalkohol, Pyridin, Glycerin,  
 › hellroth: Aceton,  
 › hellrosa: Methylacetat,  
 › soeben rosa: Aethylacetat, Aethyläther, Paraldehyd,  
 › farblos: Methylal, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff.

Bei anderen Tautomeren ist die Reihenfolge der Lösungsmittel die umgekehrte.

Die Skala der Färbungen giebt so ungenähert das relative Associationsvermögen der Lösungsmittel an, dass es mittels eines einfachen Colorimeters gelingen muss, eine sehr einfache Methode zur voraussichtlich quantitativen Ermittlung der Associationsfactors zu gewinnen.

#### Die refractometrische Methode.

In einer soeben erschienenen Mittheilung<sup>3)</sup> wurde festgestellt, dass der Quotient aus den molekularen Schwingungsräumen der Atome  $\Sigma nC$  und der Molekularrefraction  $\frac{m}{d} \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$  für die verschiedensten Stoffe constant ist. Für die Linie C hatte die Constante für normale Flüssigkeiten sehr ungenähert den Werth 3.46. Dagegen ist der Werth für Ameisensäure 3.19, Essigsäure 3.34, Wasser 3.17, Aceton 3.36 etc. etc. Diese Methode entspricht vollkommen der Methode a von Guey (vgl. w. o.) und gestattet vorläufig nur qualitative Schlüsse.

<sup>1)</sup> J. Traube, diese Berichte 29, 1717.

<sup>2)</sup> 4 com Lösungsmittel wurden mit 3 gleich grossen Tropfen Ester und 3 Tropfen ätherischen Eisenchlorids versetzt.

<sup>3)</sup> J. Traube, diese Berichte 29, 2735.



## Die molekularvolumetrische Methode.

Diese Methode kann wohl als die weitaus einfachste sowie auch im Ganzen zuverlässigste bezeichnet werden.

Das molekulare Covolumen einer nicht associirten Flüssigkeit ist nach früheren Mittheilungen  $= 24.5 (1 + \frac{1}{273} t)$ , bei  $15^\circ$  demnach  $= 25.9$  ccm, bei  $20^\circ = 26.3$  ccm.

Findet man bei  $15^\circ$  einen Werth von 25.9 und darüber, so ist der Associationsfactor  $= 1$ . Für eine Doppelmolekel ist das Covolumen bei  $15^\circ = \frac{25.9}{2} = 12.95$ . Hat das gefundene Covolumen den zwischen 25.9 und 12.95 liegenden Werth  $y$ , so ist der Associationsfactor  $x$  offenbar  $= 1 + \frac{25.9 - y}{12.95}$ . Eine einzige Bestimmung des specifischen Gewichtes genügt zur Bestimmung des Associationsfactors.

Unter  $x_2$  findet sich in folgender Tabelle eine Anzahl nach dieser Methode berechneter Associationsfactors. Die Temperatur, meist  $15^\circ$ , ist als Index daneben gesetzt.

	$x_1$ uncorr.	$x_1$ corr.	$x_2$	$\frac{m\rho}{T}$	$\frac{M T_1 - T}{m p T}$
Schwefelkohlenstoff . . . . .	1.07	1.08	—	20.32	0.00096
Phosphorchlorür . . . . .	1.02	1.05	1.00 <sub>15</sub>	20.07	—
Schwefelchlorür . . . . .	0.95	1.01	—	—	—
Zinnchlorid . . . . .	—	—	—	20.49	—
Nickelcarbonyl . . . . .	0.88	0.96	—	—	—
Quecksilbermethyl . . . . .	0.93	1.00 E.	—	—	—
Kohlensäure . . . . .	0.93	1.00 E.	—	—	—
Hexan . . . . .	0.90	0.98 Sch.	1.00 <sub>15</sub>	—	—
n. Oktan . . . . .	0.93	1.00	1.00 <sub>15</sub>	20.32	—
Diisobutyl . . . . .	0.77	0.84 Sch.	1.00 <sub>15</sub>	—	—
Diisoamyl . . . . .	0.79	0.85 Sch.	1.00 <sub>15</sub>	—	—
Amylen . . . . .	0.89	0.97 Sch.	1.00 <sub>15</sub>	—	—
Caprylen . . . . .	0.84	0.93 Sch.	1.00 <sub>15</sub>	—	—
Diallyl . . . . .	0.93	1.00 Sch.	1.00 <sub>15</sub>	—	—
Benzol . . . . .	1.01	1.05	1.18 <sub>15</sub>	20.60	0.00095
Toluol . . . . .	0.94	1.01 Sch.	1.08 <sub>15</sub>	20.30	—
Cymol . . . . .	—	—	1.00 <sub>15</sub>	—	0.00092
Aethylbromid . . . . .	—	—	1.28 <sub>15</sub>	—	0.00082
Aethylenbromid . . . . .	0.93	1.01 E.	—	20.38	0.00085
Methyljodid . . . . .	—	—	(1.30 <sub>15</sub> )	20.66	0.00095
Aethyljodid . . . . .	1.01	1.05	(1.19 <sub>15</sub> )	21.16	0.00096
Aethylenchlorid . . . . .	—	—	1.46 <sub>20</sub>	22.0	0.00088
Aethylidenchlorid . . . . .	—	—	1.05 <sub>15</sub>	20.1	0.00096
Chloroform . . . . .	0.92	1.00 E.	1.00 <sub>15</sub>	20.84	(0.00090)
Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	1.01	1.05	1.00 <sub>15</sub>	20.42	—
Monochlorbenzol . . . . .	1.03	1.06	1.00 <sub>20</sub>	—	—

	$x_1$ uncorr.	$x_1$ corr.	$x_2$	$\frac{m\varrho}{T}$	$\frac{MT_1 - T}{m pT}$
Chloral . . . . .	1.02	1.05	1.00 <sub>20</sub>	—	—
Methylformiat . . . . .	1.06	1.07	(1.60 <sub>15</sub> )	22.30	0.00086
Aethylformiat . . . . .	1.07	1.08	1.39 <sub>0</sub>	21.94	0.00088
Methylacetat . . . . .	1.00	1.04	(1.48 <sub>0</sub> )	21.28	0.00085
Aethylacetat . . . . .	0.99	1.04	1.25 <sub>15</sub>	21.75	0.00087
Propylacetat . . . . .	0.92	1.00	1.31 <sub>15</sub>	21.72	—
Aethylpropionat . . . . .	0.92	1.00	1.27 <sub>15</sub>	21.68	—
Methylbutyrat . . . . .	0.92	1.00	1.30 <sub>0</sub>	21.06	—
Propylbutyrat . . . . .	0.84	0.93 Sch.	1.12 <sub>15</sub>	20.65	—
Isoamylacetat . . . . .	—	—	1.16 <sub>20</sub>	—	0.00090
Isobutylvalerat . . . . .	—	—	1.10 <sub>0</sub>	20.69	—
Isoamylvalerat . . . . .	—	—	1.06 <sub>0</sub>	20.99	—
Acetessigs. Aethyl . . . . .	0.96	1.02	1.37 <sub>15</sub>	—	—
Chlorameisens. Aethyl . . . . .	1.06	1.08	1.00 <sub>15</sub>	—	—
Methylal . . . . .	—	—	1.26 <sub>20</sub>	21.54	0.00088
Aethyläther . . . . .	0.99	1.04	1.00 <sub>15</sub>	21.24	0.00095
Acetylchlorid . . . . .	1.06	1.08	1.24 <sub>20</sub>	—	—
Essigsäureanhydrid . . . . .	0.99	1.04	(1.47 <sub>15</sub> )	—	—
Diäthylamin . . . . .	—	—	1.00 <sub>20</sub>	20.07	—
Paraldehyd <sup>1)</sup> . . . . .	0.85	0.98	(1.52 <sub>15</sub> )	—	(0.00080)
Aethylsenföl . . . . .	1.04	1.06	1.10 <sub>20</sub>	—	—
Sulfoeyans. Aethyl . . . . .	1.16	1.12	1.18 <sub>19</sub>	—	—
Allylsenföl . . . . .	1.09	1.09	1.00 <sub>10</sub>	—	—
Benzaldehyd . . . . .	0.97	1.03	1.39 <sub>15</sub>	—	—
Propionitril . . . . .	(1.77)	(1.45)	1.14 <sub>20</sub>	—	(0.00112)
Benzonitril . . . . .	0.97	1.03	1.00 <sub>15</sub>	—	—
Pyridin . . . . .	(0.93)	(1.00)	1.75 <sub>15</sub>	—	—
Piperidin . . . . .	(1.08)	(1.09)	1.62 <sub>15</sub>	—	—
Chinolin . . . . .	(0.81)	(0.88)	1.40 <sub>20</sub>	—	—
Nitromethan . . . . .	—	—	—	(18.71)	—
Nitroäthan . . . . .	1.59	1.28	1.82 <sub>13</sub>	(17.72)	0.00088
Nitrobenzol . . . . .	(0.93)	(1.00)	1.47 <sub>20</sub>	—	—
Aceton . . . . .	1.26	1.18	1.53 <sub>15</sub>	22.40	0.00089
Methylpropylkoton . . . . .	1.11	1.10	(1.43 <sub>15</sub> )	22.10	0.00094
Anilin . . . . .	(1.05)	(1.07)	1.35 <sub>20</sub>	21.23	0.00076
Phenol . . . . .	—	—	1.43 <sub>20</sub>	—	0.00071
Wasser . . . . .	3.55	1.79	3.06	25.76	0.00076
Methylalkohol . . . . .	3.43	<u>2.53</u>	1.79 <sub>15</sub>	25.12	—
Aethylalkohol . . . . .	2.74	<u>1.80</u>	1.67 <sub>15</sub>	26.81	0.00072
Propylalkohol . . . . .	2.25	<u>1.70</u>	1.66 <sub>15</sub>	26.61	0.00072
Isopropylalkohol . . . . .	2.86	2.00	1.53 <sub>15</sub>	26.98	—
Isobutylalkohol . . . . .	1.95	1.53	1.54 <sub>15</sub>	26.47	0.00072

<sup>1)</sup> Nach Schiff ist für Paraldehyd  $x_1$  uncorr. = 0.80,  $x_1$  corr. = 0.78. Der Paraldehyd jedoch scheint etwas associirt zu sein; vergl. meine Mittheilung Z. anorg. Chem. 8, 333, 1895.

	$x_1$ uncorr.	$x_1$ corr.	$x_2$	$\frac{m \varrho}{T}$	$\frac{m T_1 - T}{M p T}$
Amylalkohol . . . . .	1.97	1.54	1.53 <sub>15</sub>	26.12	0.00072
Cetylalkohol . . . . .	—	—	—	22.36	—
Dimethyläthylcarbinol . . . . .	—	—	1.47 <sub>19</sub>	25.90	—
Allylalkohol . . . . .	1.88	1.50	1.55 <sub>15</sub>	—	—
Glykol . . . . .	2.92	2.05	1.88 <sub>15</sub>	—	—
Glycerin . . . . .	—	—	1.82 <sub>15</sub>	30.6	—
Ameisensäure . . . . .	3.61	2.41	1.80 <sub>15</sub>	12.78	—
Essigsäure . . . . .	3.62	2.32	1.56 <sub>15</sub>	13.03	0.00108
Propionsäure . . . . .	1.77	1.45	1.46 <sub>15</sub>	—	—
Buttersäure . . . . .	1.58	1.35	1.39 <sub>15</sub>	28.09	—
Isobuttersäure . . . . .	1.45	1.28	1.31 <sub>15</sub>	—	—
Valeriansäure . . . . .	1.36	1.23	1.23 <sub>15</sub>	23.57	—
Capronsäure . . . . .	1.49	1.30	1.00 <sub>20</sub>	—	—

Die Werthe in obiger Tabelle, welche mir mit grösseren Fehlern behaftet erscheinen, habe ich mit einer Klammer versehen.

Beim Anilin, Nitrobenzol und Chinolin könnte möglicherweise die grosse Viscosität die Capillaritätsconstante fehlerhaft beeinflusst haben, vergl. hierüber die Bemerkungen von Ramsay und Shields, Zeitschr. Physik. Chem. 12, S. 467. Ebenso ist der Werth  $x_1$  für Propionitril voraussichtlich zu hoch, für Pyridin und Piperidin dagegen zu niedrig. Letztere Körper sind wahrscheinlich ziemlich stark associirt, dafür sprechen auch die colorimetrische Methode, die Molekularrefraction, sowie der geringe Unterschied zwischen molekularem Lösungsvolumen in wässriger Lösung und Molekularvolumen der homogenen Substanzen<sup>1)</sup>.

Obwohl die Constante  $k$  der Werthe von Ramsay und Shields von 2.121 auf 2.246 erhöht wurde, so ist es mir im Einklang mit Bemerkungen von Ramsay und Shields, vergl. l. c. 467, sehr wahrscheinlich, dass diese Erhöhung noch nicht ausreicht. Denn wenn wir finden, dass die am wenigsten associirten Stoffe wie Diisobutyl, Diisoamyl, Caprylen, Propylbutyrat, Associationsfactoren haben von 0.84 bis 0.93, so liegt es nahe, sämtliche Werthe von Ramsay und Shields im Verhältniss von etwa 1,15:1 zu vergrössern, da der Associationsfactor natürlich nicht kleiner als 1 sein kann. Wenn

<sup>1)</sup> Dieser Unterschied geht, wie ich früher gezeigt habe (Z. anorg. Chem. 8, 338 u. 339 1895) parallel den Associationsfactoren. Die l. c. angegebene Methode der Berechnung derselben ist jedoch nicht richtig. Es handelt sich hier im Princip um keine andere, als die im Texte bereits besprochene molekularvolumetrische Methode. Dennoch soll man in Fällen, wo die Bestimmung des Covolumens unsicher ist, wie bei Ringsubstanzen, festen Stoffen etc., stets den Unterschied von molekularem Lösungsvolumen in wässriger Lösung sowie dem eigentlichen Molekularvolumen feststellen und beachten.



dies geschieht, so erkennt man, dass die Uebereinstimmung der Werthe  $x_1$  und  $x_2$  vielfach, vergl. z. B. die Säureester, eine grössere wird.

Was meine aus dem Volumen abgeleiteten Werthe  $x_2$  betrifft, so ist in deren Ableitung ein Fehler enthalten, welcher allerdings nur die methylyrten Anfangsglieder der Reihen. (Methyljodid, Methylformiat etc.) sowie einige Stoffe, welche Elemente wie Br, J, S enthalten, (beisp. Schwefelkohlenstoff) beeinflusst.

Wie gelegentlich meiner Mittheilung über Lichtbrechung und Dichte, diese Berichte 29, 2741, 18, näher ausgeführt wurde, ist es nicht streng richtig, die Schwingungsvolumina der Atome constant zu setzen, wie dies bei der Berechnung der molekularen Covolumina und Associationsfactoren geschehen ist. Die Schwingungsvolumina ändern sich von Verbindung zu Verbindung. Besonders gross sind die Schwankungen zuweilen für Elemente wie Schwefel, Brom und Jod. Auch ergibt sich aus jener Hypothese, dass die Schwingungsvolumina methylyrter Stoffe mit kleinerem Molekulargewicht<sup>1)</sup> kleiner sind, als die aus wässrigen Lösungen abgeleiteten und von mir benutzten Mittelwerthe. Aus diesem Grunde sind offenbar die Associationsfactoren  $x_2$  für Stoffe wie Methyljodid, Methylformiat ein wenig zu gross.

Im Allgemeinen können wir aber mit der Uebereinstimmung der verschiedenen Werthe gewiss vorläufig zufrieden sein. Wir können mit Sicherheit associirte Stoffe von nicht associirten unterscheiden, und auch innerhalb gewisser Grenzen nach einfachen Methoden die Associationsfactoren bestimmen. Wir erkennen, dass die verschiedensten, ja nahezu sämtliche Eigenschaften der Flüssigkeiten<sup>2)</sup> in inniger Beziehung zu den Associationsfactoren stehen, und gerade hieraus ergibt sich zur Genüge die grosse Bedeutung, welche die weitere Vervollkommnung der hier gegebenen Methoden beanspruchen darf. Einige derselben, insbesondere die molekularvolumetrische Methoden sind direct auf den festen Zustand übertragbar, wie ich dies bereits verschiedentlich angedeutet habe, und gelegentlich weiter ausführen werde.

Besonders aber ist noch hervorzuheben die Anwendbarkeit einiger der beschriebenen Methoden für die Bestimmung der Molekulargewichte von Elementen im flüssigen Zustande. So haben Ramsay und Aston<sup>3)</sup> nach der capillarimetrischen Methode für flüssiges Brom den Werth  $Br_2$  für Phosphor den Werth  $P_4$  erhalten. Derselbe

<sup>1)</sup> Vergl. meine demnächst an dieser Stelle erscheinende Mittheilung über den Satz von Avogadro.

<sup>2)</sup> Demnächst werde ich zeigen, dass auch Reibung und Compressibilität in innigster Beziehung zu den Associationsfactoren stehen.

<sup>3)</sup> Ramsay und Aston, Journ. Chem. Soc. 173, 1894 Ref. Zeitschr. Physik. Chem. 14, 173, 1895.

Werth für Brom ergibt sich nach der Methode aus der Verdampfungswärme<sup>1)</sup>, denn es ist  $\frac{m e}{T} = 20.95$ , wenn für  $m = 2 \times 80.0$  gesetzt wird. Ebenso ist für Quecksilber jenes Product = 19.90, wenn  $m = 200$  gesetzt wird. Die Molekel des flüssigen Quecksilbers ist daher wie im Gaszustande einatomig. Für Schwefel ist  $\frac{m e}{T} = 19.66$ , wenn  $m = 32$  ist. Hier liegt aber wahrscheinlich ein Zufall vor, denn es ist bekannt, dass der Schwefel selbst im Gaszustande complexe Molekeln bildet. Vermuthlich heben sich hier die beiden entgegengesetzten Einflüsse, welche bei der Verdampfung associirender Flüssigkeiten in Betracht kommen (vergl. w. o.) gerade auf.

Anscheinend gilt für die Elemente derselbe Satz wie für die Verbindungen, nämlich:

Die Molekulargewichte sind meist im flüssigen Zustande ebenso gross oder annähernd ebenso gross wie im Zustande der Gase.

Die Bestimmung weiterer Verdampfungswärmen, nach einer der verschiedenen Methoden, erlangt hierdurch zum mindesten dieselbe Bedeutung, wie die Bestimmung der Dampfdichten.

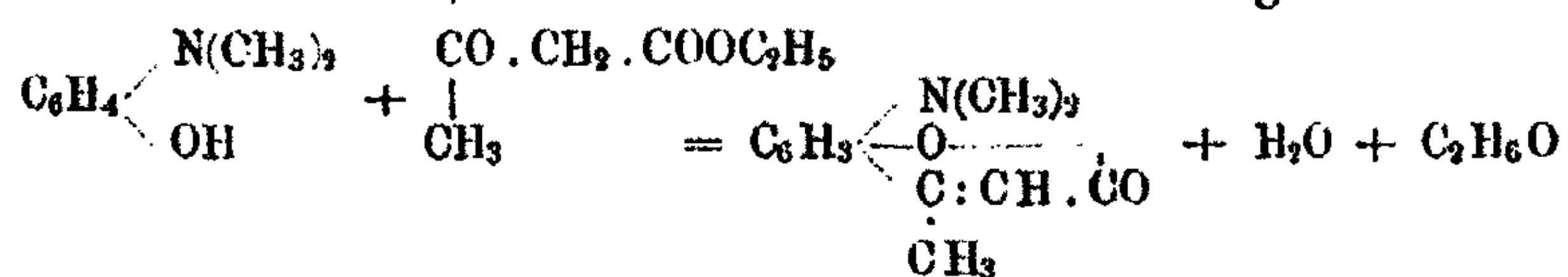
Berlin. Organ.-Chem. Labor. der Techn. Hochschule.

#### 45. H. v. Pechmann: Ueber basische Cumarine.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Die Synthese von Cumarinen aus Phenolen und Acetessigester, welche C. Duisberg und ich<sup>2)</sup> vor längerer Zeit gefunden haben, lässt sich auf Amidophenole übertragen, wobei wahrscheinlich Amidocumarine und deren Abkömmlinge entstehen. Wie bei den Phenolen, so verläuft die Synthese auch bei den Amidophenolen am leichtesten in der Metareihe. Bisher wurden aus *m*-Amidophenol und Dimethyl-*m*-amidophenol wohldefinierte Verbindungen dargestellt. Als Repräsentant der neuen Körper sei das Condensationsproduct aus Acetessigester und Dimethyl-*m*-amidophenol, wahrscheinlich ein Dimethylamido- $\beta$ -methylcumarin einstweilen kurz charakterisirt, welches wohl nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Vergl. Liebig'scher J. c.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 2119.

entsteht. Es krystallisirt aus verd. Alkohol in gelben, grünlich fluorescirenden Nadeln vom Schmelzpunkt 143°, welche wasserhaltig sind und schon in trockner Luft verwittern, wobei sie weiss werden, und die Fluorescenz in Roth umschlägt. Die Lösungen in Alkohol, Aether u. s. w. fluoresciren violet. Die Verbindung ist eine Base und bildet mit Mineralsäuren krystallisirende Salze, deren Lösungen schwache kupferrothe Fluorescenz zeigen.

Analyse der verwitterten Krystalle:

Ber. Procente: C 70.9, H 6.4, N 6.9.  
Gef. „ „ 71.0, 6.4, 7.0.

Beim Erhitzen mit Alkalien entstehen unter Sprengung des Lactonringes Salze einer nicht existenzfähigen Cumarinsäure, welche bei längerem Kochen in eine relativ beständige Orthocumarsäure übergeht. Brom kann addirt und substituirt werden.

Vorstehende Versuche wurden von Hr. Stud. Max Schaal ausgeführt und werden von demselben fortgesetzt.

#### 46. Wilhelm Wislicenus: Notiz über eine zweckmässige Form von Messkolben.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Die vor Kurzem<sup>1)</sup> beschriebene Form von Messkolben ist, wie ich nachträglich durch eine briefliche Mittheilung von H. Biltz erfahren habe, auch von Giles (Chem. News 69, 99, 1894) angegeben worden. Es war mir nicht möglich, die Originalmittheilung zu Gesicht zu bekommen, doch findet sich ein Referat darüber im Chem. Centralblatt 1894, I, 709. Ueber den Messkolben hatte ich übrigens bereits ein Jahr früher — im Mai 1893 — in der chemischen Gesellschaft zu Würzburg vorgetragen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte, 29, 2442.



## Sitzung vom 8. Februar 1897.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung, indem er seiner Freude darüber Ausdruck giebt, dass die Versammlung zum zweiten Male im Laufe dieses Winters einen hervorragenden auswärtigen Fachgenossen als Vortragenden begrüßen könne. Hr. M. Maerker aus Halle a. S., den er herzlich willkommen heisst, habe es übernommen, am heutigen Abend ein zusammenfassendes Bild der neueren Entwicklung der Agriculturchemie zu geben. Sein Vortrag bilde den einzigen Gegenstand der heutigen wissenschaftlichen Tagesordnung.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird darauf genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet:

Frl. Gallup, Harriet T., New York;

Hr. Checrantz, Thor, Stockholm;

› Ekbom, Alfred, { Upsala;

› Rinmann, Erik, {

› Garfunkel, H., Thun;

› Burian, Dr. A. R., Wien;

› Kryck, Dr., Hamburg;

› Molz, W..

› Levin, J., { Heidelberg;

› Stölzner, W., {

› Becker, M., {

› Heintze, B., { Tübingen;

› Wagner, J., {

› Thomas-Mamert, Prof. Dr. R., { Freiburg i. B.;

› Meigner, Dr. Wilh., {

› Tripp, E., Marburg;

› Gomberg, Dr. M., München;

› Löwenstein, Dr. E., {

› Roeder, G., { Berlin;

› Grohmann, Dr., {

› Hirsch-Gereuth, G. von, Würzburg;

› Pertsch, F. A., Aouilly;

- Hr. Königsberger, Fr., Regensburg;  
 › Tassinari, Prof. Dr. G., Perugia;  
 › Werk, Louis, Westwood;  
 › Wijkander, Prof. Dr. Aug., Gothenburg;  
 › Pfeiffer, Prof. Dr. W., Leipzig;  
 › Wittorff, N. von, }  
 › Ssaposchnikoff, A., } St. Petersburg;  
 › Hill, Arthur Croft, Cambridge;  
 › Szarvasy, E., Budapest;  
 › Ehrhardt, Dr. Rob., Augsburg;  
 › Hugemann, Prof. Dr. O., Poppelsdorf-Bonn;  
 › Hankel, Dr. M., Leipzig;  
 › Klatschko, S., Charlottenburg;  
 › Mylius, K. A., }  
 › Löwenstein, B., } Zürich;  
 › Gembicki, L., Stassburg i. E.;  
 › Barbezat-Faezzler, Ch., Basel.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen:

- Frl. Rock, Amy, Friedrich-Wilhelmstr. 4, } (durch P.  
 Berlin W. } Jacobson und  
 Hr. Hurrassowitz, O., Leipzig } R. Stelzner);  
 › v. Gorski, Stanislaus, } (durch C.  
 Göthestr. 86 III, Charlottenburg } Liebermann u.  
 › Maass, Emil, Tieckstr. 32 I, Berlin N.) } R. Wolfen-  
 stein);  
 › Kalkow, Fritz, Georgstr. 13, Halle a. S. (durch J.  
 Volhard und D. Vorländer);  
 › Schmidt, Werner, }  
 › Brau, Friedrich, }  
 › Peck, Ernest, } Universitäts-Laboratorium,  
 › Herold, Willy, } Jena,  
 › Stauch, Hans, } (durch P. Duden und  
 › Kayser, Eduard, } P. Rabe);  
 › Matthes, Hermann, }  
 › Trantom, William, }  
 › Katz, Dr. Alexander, vereideter Gerichtschemiker,  
 Bismarckstr. 11, Görlitz (durch S. Gabriel und R.  
 Stelzner);  
 › Goldschmidt, Rob. B., Rue des Deux Eglises, Brüssel  
 (durch P. de Wilde und A. Reychler);  
 › Fette, Dr. A., Biebrich a. Rh. (durch J. Oppermann  
 und G. Fischer);

- Hr. Burk, Milo C., Obere Karapülestr. 16 a, Göttingen  
(durch O. Wallach und W. Kerp);
- › Nahar, Fred, University of Chicago,  
Chicago, Ill., U. S. A. } (durch A. Smith  
› Putten, H. E., High School, Elgin, } und J. U. Nef);  
Ill., U. S. A.
- › Romyu, Dr. G., Apotheker, Apeldoorn, Provinz Gelderland (Niederlande) (durch M. van Bemmelen und E. A. Klobbie);
- › Hirtz, Dr. Heinrich, Gaisbergstr. 96, Heidelberg  
(durch V. Meyer und L. Gattermann);
- › Weise, Dr. J., Oestrich a. Rh. (durch F. Tiemann  
und P. Jacobson);
- › Monnet, P., Administrateur de  
la Société chimique des Mines  
du Rhône } St. Fous près Lyon  
(durch G. Lunge  
› Koetschet, J., Chimiste, Société chimique des Usines du  
Rhône } und H. Landolt).

Es folgt nunmehr der Vortrag des Hrn. Maerker:

› Ueber die Entwicklung der Agriculturchemie  
seit Liebig's Dahinscheidens,

an dessen Schluss die Anwesenden dem Redner lebhaftesten Beifall zollen.

Der Vorsitzende weist darauf hin, dass in diesem lauten Beifall bereits der Dank ausgesprochen sei, der Hrn. Maerker für seinen anregenden, umfassenden und so belehrenden Vortrag gebühre. Der heutige Umfang der Chemie gestatte es dem Einzelnen nicht mehr, auf allen Gebieten, in denen sie Anwendung findet, die Forschungsergebnisse zu verfolgen; um so willkommener sei die Gelegenheit, von berufenen Fachleuten Belehrung über die Erfolge unserer Wissenschaft auf speciellen Gebieten zu erhalten. Das Bild, welches Hr. Maerker von der Entwicklung der Agriculturchemie gezeichnet habe, sei im Ganzen ein hochehrfreuliches; wohl würde Liebig mit freudigem Stolz erfüllt sein, könnte er sehen, welche Früchte die von ihm ausgestreute Saat getragen hat. Wenn unsere Landwirthschaft sich heute nicht in besonders günstiger materieller Lage befindet, so müsste man sich doch daran erinnern, wie viel schwerer sie ohne die Unterstützung der Agriculturchemie sich im Kampfe behaupten würde. Um die wissenschaftlich agriculturchemische Forschung und um ihre Uebertragung in die praktische Landwirthschaft habe Hr. Maerker sich die grössten Verdienste erworben. Die Dankbarkeit, die ihm im Kreise



seiner speciellen Fachgenossen dafür entgegengebracht wird, sei in rührender Weise vor Jahresfrist bei seinem Jubiläum zu Tage getreten. Indem der Vorsitzende Hrn. Maerker bittet, heute auch den Dank von den Vertretern der reinen Chemie entgegenzunehmen, schliesst er die Sitzung.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

82. Technisch-chemisches Jahrbuch. 1895 — 1896. Hrgghn. von Rudolf Biedermann. 18. Jahrg. 1897.  
 773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hrgghn. von F. B. Ahrens. II. Bd. Heft 1. Willy Marckwald: Die Benzoltheorie. Stuttgart 1897.

Der Vorsitzende:  
 E. Fischer.

Der Schriftführer:  
 A. Pinner.

## Mittheilungen.

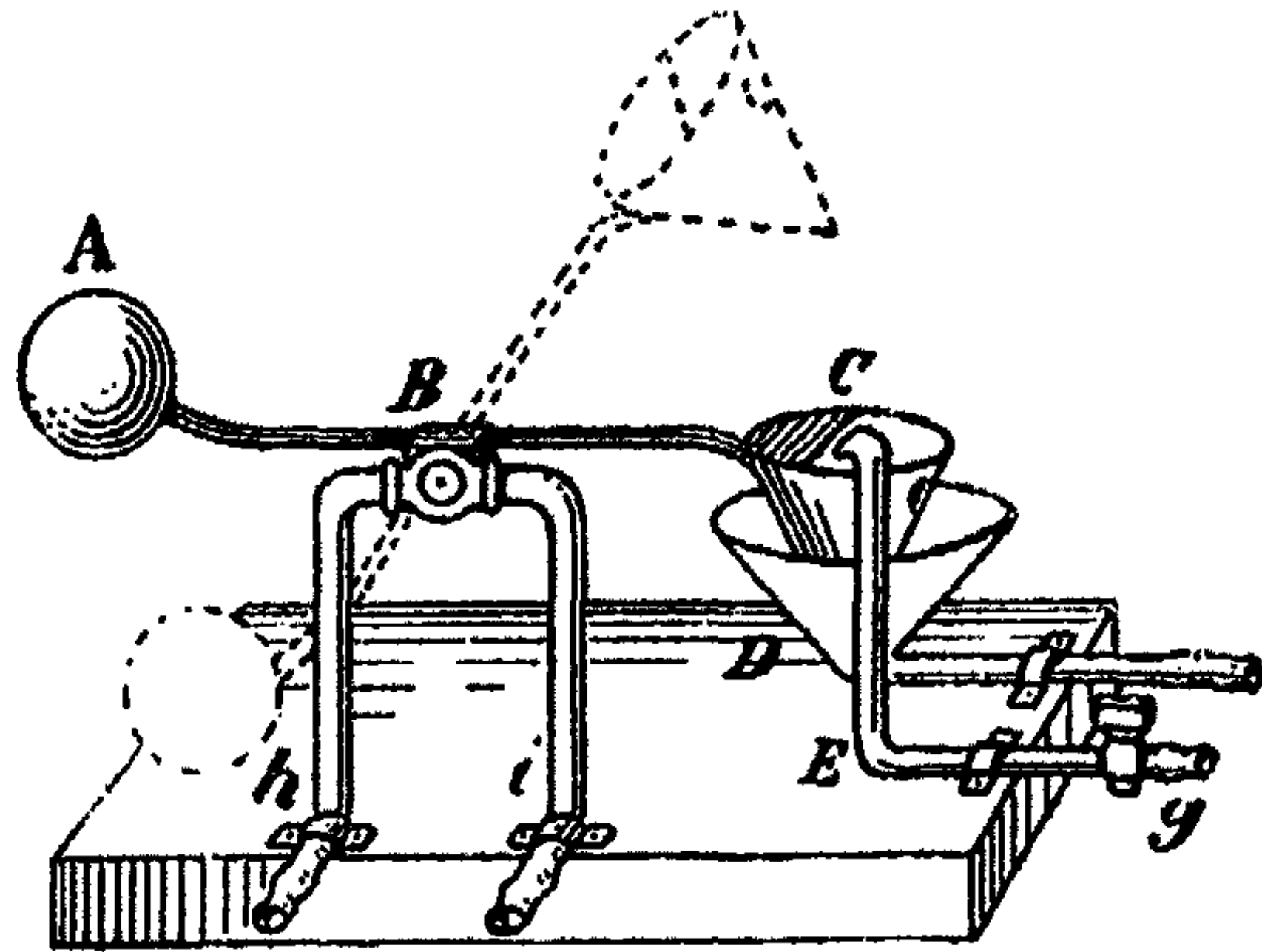
### 47. Hugo Michaelis: Automatischer Gasverschluss beim Absperrn der Wasserleitung.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Bei der Benutzung constanter Wasserbäder, sowie beim Arbeiten mit dem Liebig'schen Kühler kann die unerwartete Absperrung der Wasserleitung verhängnissvoll werden. Ich selbst hatte in einem Fall, wo mehrere Aetherextractionsapparate Tag und Nacht in Thätigkeit waren, durch eine, in Folge von Rohrbruch auf der Strasse erfolgte Wasserabsperrung, ausser dem Verlust an Apparaten, Material und Zeit, noch einen Brand des Abzugs, unter welchem das Wasserbad mit den Extractionsapparaten aufgestellt war, zu beklagen. Das Wasser im Wasserbade war nach Absperrung der Wasserleitung verdampft, der Aether wurde im Kühler nicht mehr condensirt, sondern in den Abzugsraum hineinverdampft, wo er mit der Luft ein explosives Gemisch bildete, das sich an der Flamme unter dem Wasserbade entzündete. Diese Erfahrung veranlasste mich eine Vorrichtung zu construiren, welche automatisch den Gashahn schliesst, sobald die Wasserleitung abgesperrt wird.

Es giebt Sicherheitsvorrichtungen, welche, wie die von Robert Koch angegebene, automatisch den Gashahn abdrehen, sobald durch Zufall, z. B. durch einen scharfen Luftzug, die Flamme verlöscht.

Ferner habe ich selbst vor längerer Zeit einen automatischen Gasverschluss angegeben<sup>1)</sup>, welcher den Gashahn selbstthätig nach einer genau vorher zu bestimmenden Zeit schliesst. Jedoch ein Apparat, welcher den Gasabschluss beim Absperrn der Wasserleitung automatisch besorgt, existirt meines Wissens bisher noch nicht. Ich glaube daher, dass die Mittheilung eines solchen manchem Fachgenossen willkommen sein dürfte.



In vorstehender Zeichnung ist der Apparat dargestellt. Derselbe wird sowohl in die Gas- wie in die Wasser-Leitung eingeschaltet. Durch die Röhren *h*, *i* strömt Gas, so lange der am Hahn *B* befestigte Hebel horizontal steht. Dieser Hebel trägt an dem einen Ende das Gewicht *A*, an dem anderen Ende den Trichter *C*. In letzteren fliesst durch Rohr *E*, welches mit der Wasserleitung verbunden ist, Wasser, das fortwährend, zum Theil aus einer kleinen Oeffnung am spitzen Ende des Trichters, zum Theil aus einer Ueberlauföffnung, etwas unterhalb des Trichterrandes in den grösseren Trichter *D* abläuft. Solange nun der Trichter *C* mit Wasser gefüllt ist, d. h. also so lange Wasser zufliesst, hält er dem Gewicht *A* an der anderen Seite des Hebels das Gleichgewicht. Hört aus irgend einem Grunde der Wasserzufluss auf, so entleert sich der Trichter *C* allmählich durch die kleine Oeffnung am unteren Ende, er wird dadurch leichter, während *A* das Uebergewicht gewinnt. Der Hebel schlägt in Folge dessen um, und schliesst den Gashahn *B*. Diese Stellung des Hebels ist in der Zeichnung mit schraffirten Linien angegeben.

Der Apparat braucht nicht an einen besonderen Hahn der Wasserleitung angeschlossen zu werden, man kann vielmehr auch das aus dem Kühler oder dem constanten Wasserbad abfliessende Wasser zur Speisung des Apparates benutzen, indem man es in Rohr *E* ein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1397.

treten lässt, oder man befestigt an dem Hahn der Wasserleitung ein T-Stück, an dessen einem Rohrschenkel Kühler und Wasserbad, an dessen anderem Schenkel Rohr *E* des automatischen Gasverschlusses angeschlossen sind. Für diesen Fall befindet sich noch ein besonderer Regulierungshahn *g* für den Wasserzufluss am Rohr *E*.

In allen Fällen muss der Zufluss zum Trichter *C* stärker sein, als der Abfluss aus seiner unteren Oeffnung, so dass also beständig Wasser aus der Ueberlauföffnung in den Trichter *D* abfließt.

Es ist selbstverständlich, dass man statt eines einzelnen Brenners durch Einfügen von T-Stücken beliebig viele Flammen, welche Wasserbäder heizen, in demselben Arbeitsraum sozusagen unter den Schutz des Apparates stellen kann. Beim Absperren der Wasserleitung verlöschen dann sämtliche Flammen gleichzeitig.

Um auch bei Nichtbenutzung der Wasserleitung den Hahn *B* offenhalten zu können, so dass ein einmal an den Apparat angeschlossener Brenner nicht erst zu weiterer Benutzung wieder abgenommen werden muss, kann Trichter *C* bzw. der Hebelarm durch einen kleinen Haken (in der Zeichnung fortgelassen) in horizontaler Lage festgestellt werden.

Die Ausführung des Apparates hat die Firma Max Kähler & Martini, Berlin W., Wilhelmstrasse 50, übernommen.

#### 48. Heinrich Brunner und Louis Pelet: Einwirkung von Chlorkalklösung auf Phenylhydrazin.

(Bildung von Azobenzol.)

(Eingegangen am 25. Januar.)

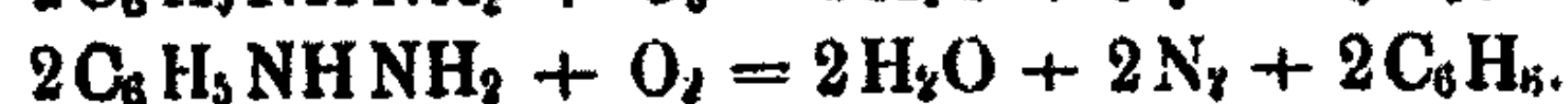
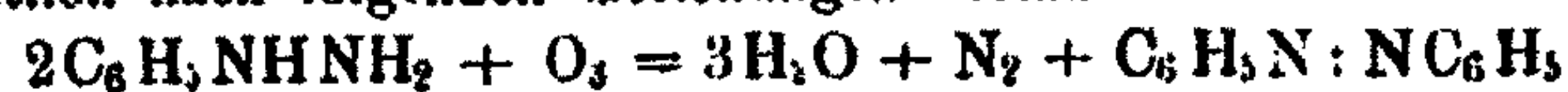
Wird Phenylhydrazin mit Chlorkalklösung versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, es entweicht Stickstoff, und es zeigt sich ein starker Geruch nach Nitrobenzol, der im weiteren Verlauf der Reaction abnimmt; schliesslich scheiden sich gelbe Krystalle und ein gelbbraun gefärbtes Oel ab.

Die durch eine harzige Masse verunreinigten Krystalle wurden zunächst mit Salzsäure gewaschen und dann durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Es hinterblieben orangerothe, rhombische Krystalle mit allen Eigenschaften des Azobenzols: der Schmelzpunkt lag bei  $67.5^{\circ}$ , und es ergab eine Stickstoffbestimmung 15.7 pCt. Stickstoff (berechnet 15.38 pCt.).

Beim Fractioniren des gelbbraunen Oeles ging ungefähr die Hälfte zwischen  $78-82^{\circ}$  über; das farblose Product war Benzol; dasselbe wurde durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure zunächst in Nitrobenzol verwandelt, ein Theil des letzteren mit Zinn und Salzsäure zu Anilin reducirt, dessen Bildung durch die Chlorkalk-



reaction etc. bestätigt wurde; ein anderer Theil wurde durch weiteres Nitriren in Dinitrobenzol verwandelt, das in langen, farblosen Nadeln, die bei 90° schmolzen, anschoss, demnach Metadinitrobenzol war. Nach Entfernung des Benzols gingen bei fortgesetztem Fractioniren bis zu 130° noch einige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit über, dann stieg das Thermometer rasch auf 180–190°, die Flüssigkeit färbte sich stark dunkel; bei 210° wurde die Destillation unterbrochen. Nach dem Erkalten des Kolbeninhaltes schied sich abermals Azobenzol ab. Das Destillat gab sich als Anilin zu erkennen, so dass die Einwirkung von Chlorkalk auf Phenylhydrazin wohl wesentlich nach folgenden Gleichungen verläuft:



Lausanne, Laboratorium der Universität, im Januar 1897.

#### 49. A. Sabanejeff: Ueber Structurisomerie bei anorganischen Verbindungen.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 3. Februar.)

Bekanntlich waren bis jetzt keine Structurisomeren aus der Zahl der anorganischen Verbindungen sicher nachgewiesen. Zwar hat J. Thiele<sup>1)</sup> im Jahre 1895 aus dem Nitrourethan ein der untersalpetrigen Säure isomeres Nitramid erhalten, doch, wie die unlängst erschienene Arbeit von A. Hantzsch<sup>2)</sup> bewies, zeigen die Eigenschaften dieser beiden Substanzen keine Structurisomerie, sondern eher eine Stereoisomerie. A. Hantzsch spricht bei dieser Gelegenheit seine Meinung aus, dass die Eigenschaft, Structurisomere zu bilden, ausschliesslich den Kohlenstoffverbindungen zukomme, was übrigens kaum zulässig ist. Es war leicht möglich, diese Voraussetzung von A. Hantzsch auf Grund der allgemeinen theoretischen Begriffe über die Isomerie zu bestreiten, doch hielten wir es für zweckmässig, nachzuprüfen, ob es vielleicht möglich wäre, irgend eine Verbindung dieser Art zu erhalten. Dies war das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Um diese Frage auf experimentellem Wege zu lösen, war es wünschenswerth: 1) Scharf definirte Structurisomere zu erhalten; dazu konnten am besten die Metameren dienen, da ihre Eigenschaften schon in jener Zeit sehr genau erklärt waren, wo noch keine Structurtheorie existirte und wo man sich mit der Typentheorie begnügen

<sup>1)</sup> J. Thiele, Ann. der Chem. 288, 267.

<sup>2)</sup> A. Hantzsch, Ann. der Chem. 292, 340.

musste. 2) War es wünschenswerth, die Substanzen mittels einfacher Reactionen, ohne Mithülfe von organischen Verbindungen zu erhalten. 3) War es wünschenswerth, diese Substanzen entweder ohne Krystallwasser oder mit dem letzteren, aber in demselben Quantum zu erhalten.

Zum gestellten Ziele scheinen viele Wege zu führen, von denen ich einen gleich angeben kann, welcher alle diese Bedingungen vortrefflich erfüllt und gleichzeitig so einfach ist, dass man sich wundern muss, wie er bis jetzt unausgearbeitet geblieben ist.

Ich spreche von der Metamerie, die zwischen Ammonium- und Hydroxylamin-Salzen möglich ist. So müsste z. B. das salzsaure Hydroxylamin,  $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$ , dem unterchlorigsauren Ammoniumsalze,  $\text{NH}_3 \cdot \text{HClO}$  isomer sein, wenn letzteres unter gewöhnlichen Bedingungen existenzfähig wäre. Ebenso existirt kein salpetrigsaures Hydroxylamin, das dem salpetersauren Ammonium metamer sein sollte. Hierbei könnte man noch hinzufügen, dass die chlor- und jodsauren Hydroxylaminsalze, welche dieselbe Zusammensetzung, wie die überchlor- und überjodsauren Ammoniumsalze haben, nicht erhalten werden konnten. Alle angegebenen Thatsachen beweisen augenscheinlich die Stabilität nur einer Form der beiden Isomeren und sprechen gegen die Tauglichkeit des eingeschlagenen Weges, was auch wahrscheinlich der Grund dazu war, dass er bis auf die letzte Zeit ausser Acht gelassen wurde. Doch ist es im Grunde genommen bei weitem nicht für alle Fälle richtig. So ist z. B. das thioschwefelsaure Hydroxylamin, welches dem pyroschwefligsauren Ammoniumsalze,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$ , isomer ist, in der wässrigen Lösung existenzfähig. Man erhält es durch die Einwirkung von schwefelsaurem Hydroxylamin auf das thioschwefelsaure Baryumsalz. Es zeigt alle Reactionen von Hydroxylamin und schwefliger Säure, aber zerfällt bei dem Verdampfen in Schwefel und einige Nebenproducte. Ausserdem giebt es noch andere stabile und mehr zur Untersuchung geeignete Isomere dieser Art. Zu den letzteren gehören das saure Ammoniumphosphit und das hypophosphorigsaure Hydroxylamin.

Das saure Ammoniumphosphit,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ , wurde im Jahre 1887 von Amat<sup>1)</sup> mittels Neutralisation der phosphorigen Säure mit Ammoniak erhalten; als Indicator diente hierbei Methylorange. Das Salz scheidet sich beim Verdampfen auf dem Wasserbade in Krystallen des monoklinen Systems aus. Dieselben wurden von Dufet<sup>2)</sup> gründlich untersucht, bleiben unverändert bei  $100^\circ$ , schmelzen bei ca.  $123^\circ$ , wobei eine theilweise Zersetzung stattfindet.

Das hypophosphorige Hydroxylamin,  $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_2$ , war bis jetzt noch nicht beschrieben. Es ist aus dem Baryumhypophosphit und

<sup>1)</sup> Amat, Compt. rend. 105, 809.

<sup>2)</sup> Dufet, Bull. soc. fr. de Min. 14, 206.



schwefelsaurem Hydroxylamin erhältlich. Um dasselbe in reinem Zustande zu bekommen, muss man einige Vorsichtsmaassregeln beachten, da das Salz in wässriger Lösung leicht an der Luft oxydirt wird, weswegen die ganze Operation in der Atmosphäre von Kohlensäure ausgeführt werden soll. Die auf solche Weise erhaltene wässrige Lösung zeigt alle Reactionen des Hydroxylamins und der hypophosphorigen Säure, enthält aber keine Spur von phosphoriger Säure, welche letztere bei Zufuhr von Luft sehr bald erscheint. Die erhaltene Salzlösung kann man nicht auf einem Wasserbade eindampfen, da sogleich eine Zersetzung stattfindet, wobei das Hydroxylamin abgespalten wird. Bei der allmählichen Verdampfung ohne Temperatursteigerung scheiden sich nadelförmige Krystalle aus, welche 30.95 pCt. Phosphor, statt der geforderten 31.30 pCt (nach der Formel  $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_2$ ) enthalten. Diese Substanz ist hygroskopisch, löst sich in Wasser leicht auf, verwittert leicht bei der Erhitzung auf  $60-70^\circ$ , wobei die Krystalle zerfallen, es schmilzt bei ca.  $92^\circ$  zu einer undurchsichtigen Masse und explodirt zuweilen. Bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft können die Krystalle lange genug aufbewahrt werden.

Die kryoskopische Untersuchung der Wasserlösung von beiden beschriebenen Salzen ergab folgende Resultate:

für $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$			für $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_2$		
c	t	i	c	t	i
1.1826	0.47	2.07	1.0220	0.365	1.89
2.1655	0.78	1.88	2.0849	0.725	1.82
3.2242	1.09	1.77	3.1165	1.075	1.81

Diese Zahlen beweisen ihr gleiches Molekulargewicht. Auf solche Weise löst sich die von uns aufgestellte Aufgabe aufs Vortrefflichste. Unzweifelhaft existiren Structurisomere unter den anorganischen Verbindungen. Das hypophosphorigsaure Hydroxylamin und das saure Ammoniumphosphit gehören zur Zahl derartiger Substanzen, sind stabil, können in beliebigen Quanten präparirt werden und verhalten sich gegen einander wie Essigsäure-Methylester zu Ameisensäure-Aethylester. Hier kommt es nicht weiter darauf an, welche Constitution das Hydroxylamin und die Phosphorsäuren haben — beide Salze sind in jedem Falle metamer.

Auf ebendieselbe Weise sind unzweifelhaft viele dergleichen Isomere erhältlich. Zum Beispiel wäre nicht ohne Interesse die Untersuchung des schön krystallinischen Hydroxylamin-Salzes der Dithionsäure, welches dieselbe Zusammensetzung wie das überschwefelsaure Ammonium hat, und vieler anderer Salzpaare.

Diese Untersuchung wird selbstverständlich fortgesetzt. Es wäre mir wünschenswerth, das Recht einer ausführlichen vergleichenden Untersuchung der Eigenschaften von den metameren Salzen des Ammoniums, Hydroxylamins und Hydrazins zu behalten.



50. Hermann Traube: Ueber die Krystallform optisch activer Körper.

(Eingegangen am 30. Januar).

Hr. Walden sucht in einem neuen Aufsatz<sup>1)</sup> meine Berichtigung<sup>2)</sup> zu seinen Ausführungen über die Krystallform optisch activer Substanzen zurückzuweisen. Leider hat er es hierbei unterlassen, auf den eigentlichen Kernpunkt meiner Auseinandersetzungen genügend einzugehen. Sie gipfelten in dem Satz, »dass in allen den Fällen, in welchen eine vollständige Bestimmung der krystallographischen Symmetrie ausgeführt werden konnte, der Pasteur'sche Satz über die Krystallform optisch activer Substanzen durchaus bestätigt worden ist«. Entweder hat Hr. Walden den Sinn dieses Satzes nicht verstanden, oder es ist ihm unbekannt, dass es ebenso unerlässlich ist, für einen Krystall die Holoëdrie durch Aetzfiguren nachzuweisen, als die Hemiëdrie u. s. w. Um die Richtigkeit des eingangs erwähnten Satzes zu widerlegen, hätte er Substanzen anführen müssen, bei denen die Aetzfiguren im Widerspruch mit den Symmetrieverhältnissen gewendeter Formen stehen. Statt dessen zählt er wieder lediglich solche Fälle auf, in denen keine hemiëdrischen Flächen vorhanden, Aetzfiguren nicht dargestellt oder nicht zu erhalten waren, also solche, in denen wie ich beim Patchoulicampher ausdrücklich hervorgehoben hatte, der wahre Symmetriecharakter sich gar nicht bestimmen liess. Die Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung an jenen Substanzen sind daher nicht geeignet, den Pasteur'schen Satz als unzutreffend zu erweisen. Sie werden nur von Hrn. Walden unrichtig gedeutet, denn er steht mit seiner Auffassung, inwieweit die geometrische Symmetrie eines Krystalles zur Bestimmung seiner krystallographischen Symmetrie verwendet werden kann, auf einem veralteten, längst als unzutreffend erkannten Standpunkt. Eine chemische Zeitschrift ist nicht der Ort, sich über diesen Gegenstand ausführlicher zu verbreiten; ich bitte daher Hrn. Walden, eine etwaige weitere Entgegnung in einer krystallographischen Zeitschrift zu veröffentlichen. Hoffentlich unterlässt er es dann nicht wieder, zur Widerlegung des Pasteur'schen Satzes auch solche Fälle aufzuzählen, bei denen die Symmetrieverhältnisse von in Lösung activen Krystallen (wie es sich z. B. aus den Aetzfiguren ergibt) die Annahme gewendeter Formen als ausgeschlossen, nicht aber, weil unvollständig untersucht, als noch unentschieden erscheinen lassen. Derartige Substanzen sind, ich wiederhole es, noch nicht bekannt geworden.

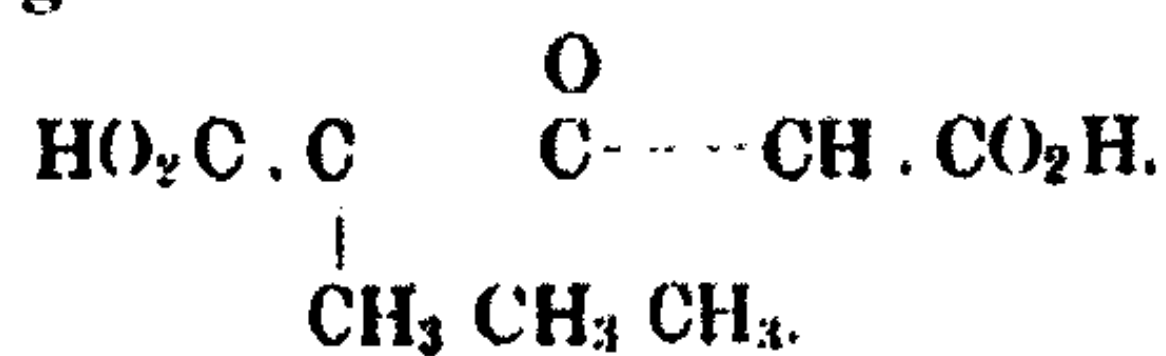
<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 98.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2446.

51. L. Balbiano: Ueber die Oxydationsproducte der Camphersäure.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Die neulich in diesen Berichten erschienene Arbeit von F. Tiemann<sup>1)</sup> über Campher zwingt mich, die Resultate meiner Untersuchungen über die Säure  $C_8H_{12}O_5$ , das Hauptproduct der Oxydation der Camphersäure in alkalischer Lösung durch permangansaures Kali, hier mitzutheilen. Die Meinungen über die Function des fünften Sauerstoffatoms dieser Säure weichen von einander ab. Während nämlich die Herren Mahla, Tiemann<sup>2)</sup> und E. Wagner<sup>3)</sup> dasselbe als in der Form eines Carbonyls gebunden annehmen und folglich die Säure  $C_8H_{12}O_5$  als eine  $\alpha$ -Ketonsäure, der Oxalelessigsäure von W. Wislicenus<sup>4)</sup> vergleichbar, ansehen, behaupte ich, dass das fragliche Sauerstoffatom, ähnlich wie bei den Alkylenoxyden, zwei Kohlenstoffatome mit einander verkettet. Unter der Voraussetzung, dass die Säure  $C_8H_{12}O_4$ , welche man durch Reduction mittels Jodwasserstoffsäure aus der Säure  $C_8H_{12}O_5$  erhält, thatsächlich die Methyl-2-dimethyl-3-pentanondisäure sei, habe ich für die letztere folgende Formel vorgeschlagen:



Die experimentelle Grundlage der Schlussfolgerung von Mahla und Tiemann liegt in der Thatsache, dass die Säure  $C_8H_{12}O_5$ , auf  $170-220^\circ$  erhitzt, Kohlenoxyd und Wasser eliminirt und Trimethylbernsteinsäureanhydrid liefert. Dabei ist aber zu bemerken, dass man zugleich kleine Mengen von Isobuttersäure und wahrscheinlich auch von Propionsäure erhält, was auf eine tiefer greifende Umwandlung bei der Reaction hinweist. Die genannten Herren behaupten ferner, dass obige Säure mit Hydroxylamin behandelt eine zerfliessende Oximsäure und mit Bromphenylhydrazin eine bei  $161-162^\circ$  schmelzende Bromphenylhydrazonsäure liefert.

Bei der Wiederholung der Versuche von Mahla und Tiemann, welche sich auf die Wirkung des Parabromphenylhydrazins beziehen, habe ich gefunden, dass diese Base zunächst ein einfaches Additionsproduct liefert, welches nachher unter Eliminirung von Wasser sich in ein Anhydrid verwandelt; letzteres führt bei der Hydrolyse nicht mehr zum *p*-Bromphenylhydrazin zurück, wie man es von einer echten Hydrazonsäure erwarten sollte. Nachdem in den ersten Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 3006.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2151.

<sup>3)</sup> Bull. Soc. Chim., Paris, 26, 1839.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 10, 3225.



suchen die Hydrolyse mit Chlorwasserstoffsäure vorgenommen wurde, habe ich später Brenztraubensäure verwendet, welche bekannterweise nach Fischer und Ach für die Hydrolyse einiger Hydrazone gute Dienste leistet. Auch in diesem Fall, mit einer wässrig-ätherischen Lösung arbeitend, habe ich negative Resultate erhalten.

Dieses anomale Verhalten der vorausgesetzten Hydrazonsäure veranlasste mich, die Anwesenheit der Ketoncarbonylgruppe in der Säure  $C_8H_9O_3$  als nicht genügend festgestellt anzusehen. Bevor ich zu einer detaillierten Untersuchung dieser stickstoffhaltigen Verbindung übergang, habe ich indess untersuchen wollen, in welcher Weise sich die Brenztraubensäure, welche ja eine  $\alpha$ -Ketosäure ist, zu *p*-Bromphenylhydrazin verhält.

Ich habe dabei unter denselben Bedingungen letztere Säure mit *p*-Bromphenylhydrazin behandelt und habe sofort bei gewöhnlicher Temperatur die Hydrazonsäure erhalten, nach der Gleichung:



Diese Säure, welche in kleinen, gelben, unter Zersetzung bei  $182^\circ$  schmelzbaren Nadeln krystallisiert, ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für $C_9H_9BrO_2N_2$	Proc. C 39.27,	H 4.00,	N 10.18,	Br 29.09.
"      " $C_9H_9O_2N_2Br$	"      42.02,	"      3.50,	"      10.89,	"      31.12.
Gef.      "      "      "	"      42.37,	"      3.66,	"      10.66,	"      31.24.

Diese Zusammensetzung lässt keinen Zweifel zu, dass obige Reaction thatsächlich stattgefunden hat.

Wird ferner das Hydrazon einige Minuten mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, so erhält man eine reichliche Harzbildung; dabei wurde aber deutlich in der sauren Lösung die Anwesenheit des *p*-Bromphenylhydrazins constatirt.

Das Product  $C_{14}H_{17}BrN_2O_4$ , auf  $150-160^\circ$  erhitzt, liefert Kohlensäure und eliminiert Wasser. Wird diese Zersetzung im Vacuum vorgenommen und nach beendigter Kohlensäureentwicklung die Erhitzung fortgesetzt, so destillirt bei  $220-225^\circ$  (Druck 17 mm) ein Oel, welches sofort zu einer krystallinischen batterartigen Masse erstarrt, während im Kolben ein kleiner pechartiger Rückstand zurückbleibt. Die krystallinische Substanz wird von einem gelben Oel, das ich bis jetzt nicht näher untersucht habe, und das sich übrigens in kleiner Menge bildet, durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol getrennt. Die Substanz krystallisiert in schönen, abgeplatteten, blendend-weißen Prismen; sie ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol löslich, weniger in kaltem. Die Analyse beweist, dass sie nach der Gleichung



entstanden ist. Man erhält in der That:

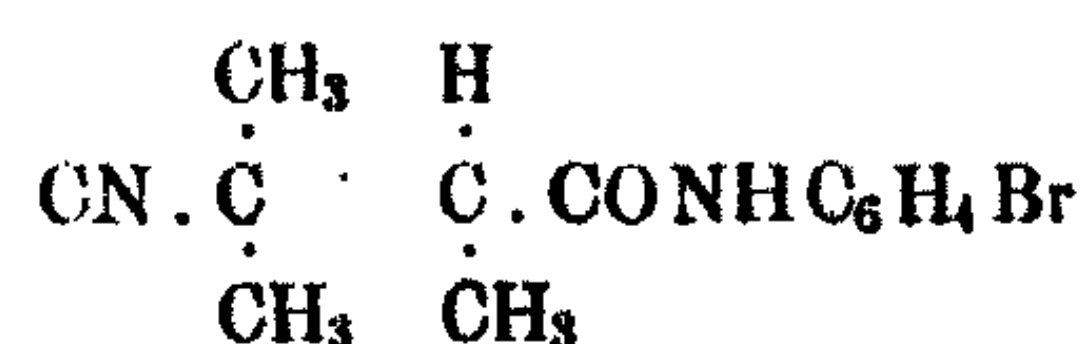


Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{15}N_2BrO$ .  
 Procente: C 52.88, H 5.08, Br 27.12, N 9.42.  
 Gef. » 52.99, 52.77, 58.13, » 4.94, 5.33, 5.19, » 27.12, » 8.46, 8.10.

Dass der Stickstoffgehalt zu gering gefunden wurde, ist auf die Anwesenheit des Radicals CN, wie wir später sehen werden, zurückzuführen.

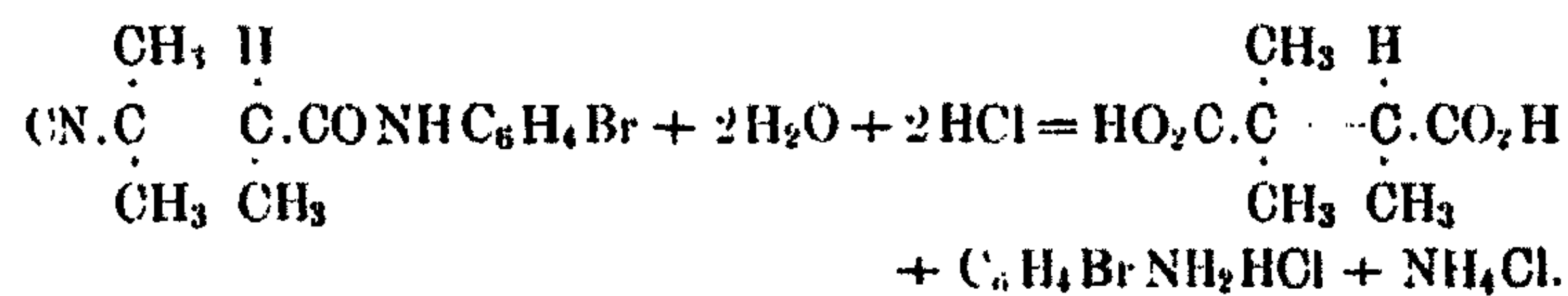
Das Molekulargewicht, durch die Beckmann'sche Siedemethode mit Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel bestimmt, ergab sich zu 235—231 (berechnet 295), wodurch die Einfachheit der Molekel bewiesen wird.

Dieses Product ist einfach das *p*-Bromanilid der Methyl-2-dimethyl-3-cyan-3-propansäure, durch die Structurformel



darstellbar.

Wird es nämlich mit einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoffsäure (specifisches Gewicht 1.19) in geschlossener Röhre 6—8 Stunden auf 110—120° erhitzt, so spaltet es sich bestimmt in Trimethylbernsteinsäure, Ammoniumchlorid und Parabromanilinchlorhydrat; es findet also quantitativ die Reaction statt



Das Parabromanilin wurde als oxalsaures Salz analysirt; dieses schmilzt, sich zersetzend, bei 160°, genau wie eine direct dargestellte Probe.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7BrNH_2C_2H_2O_4$ .  
 Procente: N 5.34.  
 Gef. » » 5.38.

Aus diesem Salz wurde die Base freigemacht, welche bei 63° schmolz und bei der Analyse folgendes Resultat ergab:

Analyse: Ber. für  $C_6H_7BrNH_2$ .  
 Procente: N 8.12.  
 Gef. » » 8.08.

Das Ammoniumchlorid wurde qualitativ erkannt. Die Trimethylbernsteinsäure wurde isolirt; sie schmilzt bei 141 bis 142° (Anschütz's Thermometer, Temperaturerhöhung 1° in 10'). Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für  $C_7H_{12}O_4$ .  
 Procente: C 52.50, H 7.50.  
 Gef. » » 52.58, » 7.75.

Das Calciumsalz,  $C_7H_{10}O_4Ca \cdot 3H_2O$ , wurde als Niederschlag erhalten, als man der concentrirten Natriumsalzlösung, welche ihrerseits durch eine genaue volumetrische Titrirung der freien Säure erhalten wurde, eine Lösung von Calciumchlorid (30 pCt.) zusetzte.

Die analytischen Resultate sind folgende:

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}O_4Ca \cdot 3H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  21.42, Ca 20.20.

Gef. » » 21.34, » 20.43.

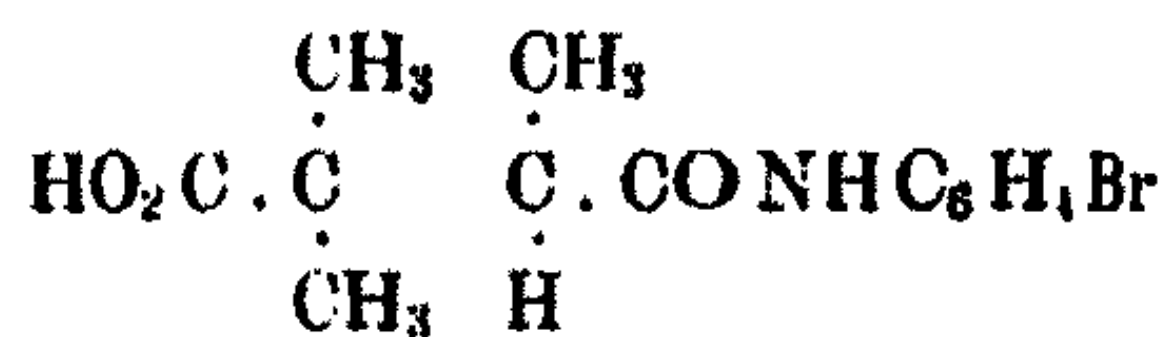
Zum weiteren Beleg wurde die Anilsäure nach Auwers dargestellt; diese ergab genau den Schmelzpunkt 134 bis 135° und bei der Analyse folgende Resultate:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{17}NO_3$ .

Procente: N 5.95.

Gef. » » 6.26.

Es ist mir ferner gelungen, die monobasische Säure



zu erhalten durch Erhitzung des Productes  $C_{13}H_{15}N_2BrO$  mit einer berechneten Menge von Natriumhydrat. Bei dieser Reaction entwickelt sich Ammoniak, und man erhält das Natriumsalz, welches, mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die organische Säure liefert in der Form einer kleberartigen Substanz, welche unter Wasser erstarrt und krystallinisch wird. Sie krystallisirt aus der Mischung von Essigäther und Petroleumäther (80 bis 100°) in kleinen, prismatischen, nadel-förmigen Prismen, welche bei 125 bis 126° schmelzen. Die Analyse beweist ihre Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{15}BrNO_3$ .

Procente: C 49.68, H 5.09, N 4.45.

Gef. » » 49.56, » 5.44, » 4.70.

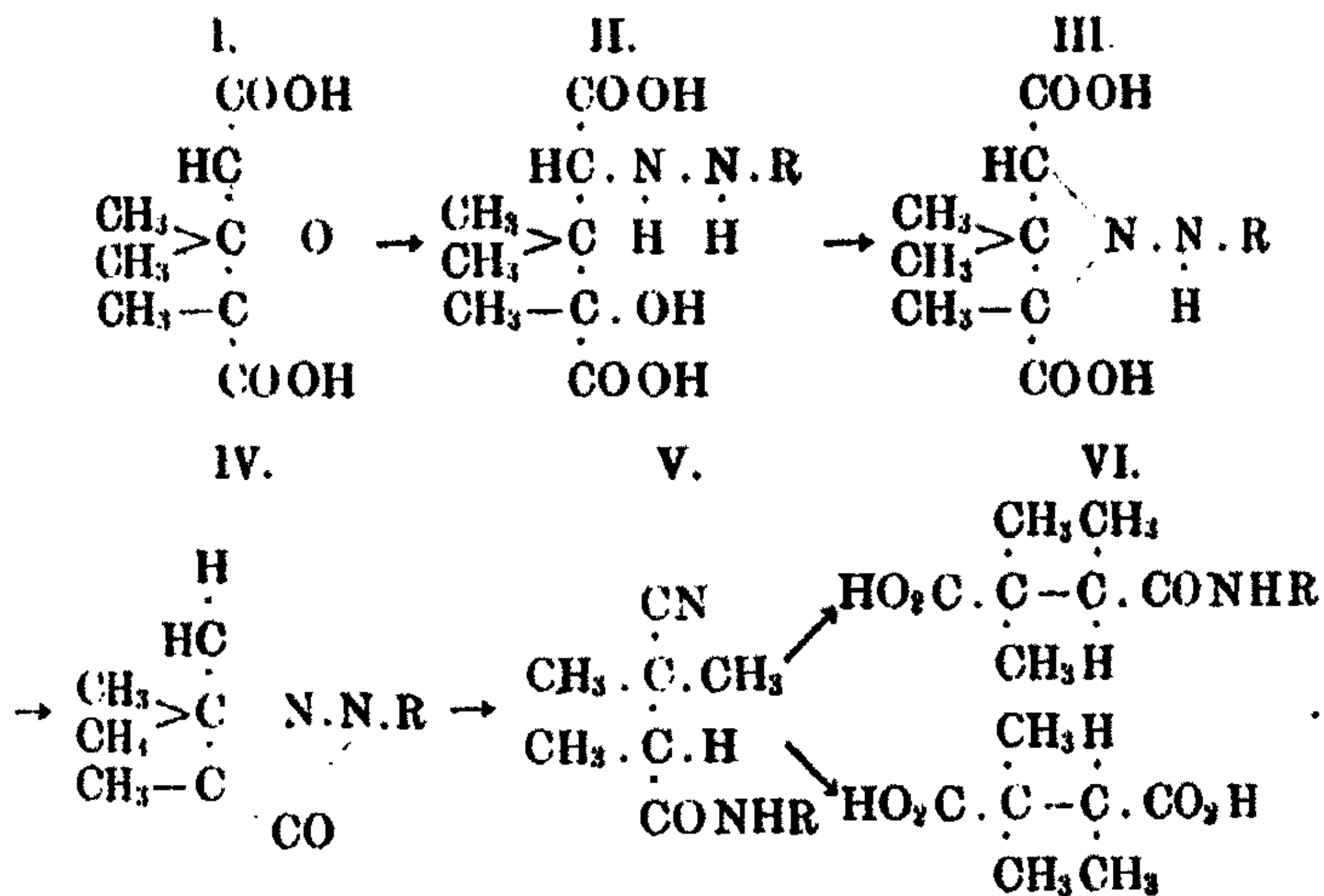
Ich habe noch eine andere Reihe von Untersuchungen angestellt, um die Hypothese von Mahla-Tiemann und Wagner zu prüfen.

I. Es wurde der Wirkung des Aluminiumamalgams sowohl die Säure  $C_8H_{12}O_5$  als ihr Aethylester ausgesetzt; in beiden Fällen wurde das ursprüngliche Product unverändert in der angewandten Menge wieder erhalten.

II. Ich liess auf den Aethylester der Säure  $C_8H_{12}O_5$  *p*-Bromphenylhydrazin und Hydroxylamin wirken; in beiden Fällen trat keine Combination ein, sondern der Ester blieb unverändert. Die analytischen Belege werden demnächst in der Gazzetta chimica Italiana erscheinen. ]

Aus den hier dargelegten Thatsachen scheint mir zu folgen, dass die Auffassung der Säure  $C_8H_{12}O_5$  als einer Ketosäure unhaltbar ist;

dagegen wird dadurch meine Hypothese, dass das fünfte Sauerstoffatom in Oxydform auftrate, unterstützt. Alsdann würden die verschiedenen kurz besprochenen Producte in folgender Weise von einander ableitbar sein:



Dabei ist noch zu erwähnen, dass wenn man das Product III mit Natrium und Alkohol hydrogenisirt, sich deutlich Anilin abspaltet, ohne wahrnehmbare Entwicklung von Ammoniak. Ich bin jetzt im Begriff, die daraus entstehende Säure, welche noch ein Stickstoffatom enthält, zu reinigen, und hoffe die erhaltenen Resultate bald mitzutheilen.

In der oben genannten Arbeit sagt Herr Tiemann, dass bei der Oxydation der Camphersäure mittels permangansauren Kaliums von Herrn Mahla nicht unbedeutende Mengen von Trimethylbernsteinsäure erhalten wurden. Dazu muss ich bemerken, dass ich im vorigen akademischen Jahr die Anwesenheit dieser Säure constatirt und sie aus den Mutterlaugen des Calciumsalzes der Säure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  isolirt habe. Die gebildete Menge ist jedoch klein; aus 3 kg Camphersäure erhielt ich 12–15 g Trimethylbernsteinsäure. Ferner möchte ich hinzufügen, dass die Trimethylbernsteinsäure von kleinen Mengen einer syrapartigen Säure begleitet ist, welche dieselbe Zusammensetzung wie die Säure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  hat oder, besser gesagt, sich in dieselbe umwandelt, wenn sie längere Zeit in einem Exsiccator aufbewahrt wird. Bis jetzt habe ich diese Säure nicht isoliren können; daher richte ich an meine Collegen, welche sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, die Bitte, mir die nöthige Frist zu gewähren, um diese langen und wegen der Schwierigkeit der Herstellung des Materials und der Trennung der sich gleich-



zeitig bildenden Producte sehr mühsamen Untersuchungen weiter verfolgen zu können. Andererseits glaube ich, dass mir ein gewisses Recht zusteht, die Arbeitsfrüchte zu ernten in einem Gebiet, das ich zuerst betreten.

In einer bald zu veröffentlichenden Arbeit werde ich über andere Untersuchungen berichten, die ich bereits angestellt habe und welche mir hoffentlich weitere Belege zu Gunsten meiner Annahme über die Constitution der Säure  $C_8H_{12}O_2$  liefern werden; alsdann werde ich ihre Beziehungen zur Camphersäure und zum Campher discutiren. So viel folgt aber schon aus den angeführten Versuchen, dass die für die Camphersäure von Bredt vorgeschlagene Formel allen anderen vorzuziehen ist.

Den Herren D. Trasciatti und C. Egidi, Practicanten im hiesigen Laboratorium, welche mir im analytischen Theil dieser Untersuchung behilflich waren, spreche ich hier meinen Dank aus.

Chemisch-Pharmaceutisches Institut der Universität zu Rom.

52. Ellen P. Cook: Ueber die optische Drehrichtung der Asparaginsäure in wässrigen Lösungen.

(Eingegangen am 2. Februar.)

In Betreff der Rotationsrichtung, welche die aus *l*-Asparagin gewonnene Asparaginsäure in wässrigen Lösungen besitzt, liegen sich widersprechende Angaben vor. Landolt<sup>1)</sup> hatte auf Grund später veröffentlichter Beobachtungen Becker's<sup>2)</sup> den Körper als linksdrehend bezeichnet, während Piutti<sup>3)</sup> Rechtsdrehung fand, und dieses letztere Verhalten ist in neuester Zeit auch von Marshall<sup>4)</sup> wahrgenommen worden. Dagegen herrscht keine Verschiedenheit darüber, dass, wie zuerst Pasteur<sup>5)</sup> bemerkte, die Asparaginsäure in allen mit Säuren versetzten Lösungen nach rechts, in alkalischen nach links dreht.

Da in Folge der schwachen Activität der Substanz, sowie ihrer geringen Löslichkeit in Wasser die auftretenden Drehungswinkel sehr klein sind, und ausserdem schon geringe Mengen von Säuren oder Alkalien die Rotationsrichtung beeinflussen, so war ein Irrthum in dieser Frage wohl möglich. Prof. Landolt veranlasste mich daher, den Gegenstand von Neuem der Untersuchung zu unterwerfen und

<sup>1)</sup> Landolt, Diese Berichte 13, 2334.

<sup>2)</sup> Becker, Diese Berichte 14, 1035.

<sup>3)</sup> Piutti, Diese Berichte 19, 1691.

<sup>4)</sup> Mervin Marshall, Journ. chem. Soc. 69, 1022.

<sup>5)</sup> Pasteur, Ann. chim. phys. [3], 31, 78.

diese hat ergeben, dass die wässrigen Lösungen der Asparaginsäure sowohl Rechts- wie Links-Drehung zeigen können, je nach der Temperatur, welche sie besitzen.

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Präparat wurde nach dem von H. Schiff<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren durch Erwärmen von gewöhnlichem *l*-Asparagin ( $[\alpha]_D^{26} = -6.0^\circ$  für  $C = 0,8$ ) mit Salzsäure dargestellt, und aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt, bis Silbernitrat keine Spur von Chlor mehr erkennen liess. Die Substanz war ebenfalls frei von Alkali; beim Veraschen von 1.437 g blieb kein wägbarer Rückstand.

Einige Löslichkeitsbestimmungen der Asparaginsäure ergaben Werthe (I), welche den früher von Engel<sup>2)</sup> gefundenen (II) nahe liegen. Von 100 Th. Wasser werden folgende Mengen der Substanz aufgenommen:

Temp.	I.	II.
20.5	0.61	0.63
31.5	0.72	0.80
46.0	1.13	1.15
70.0	2.22	2.29

Zur Messung der Drehungswinkel benutzte ich einen grossen, mit 3-theiligem Lippich'schem Polarisator versehenen Apparat, und eine 4 dm lange Röhre. Die letztere besass ein Ansatzrohr zum Einführen eines Thermometers in die Flüssigkeit und war ferner mit einem cylindrischen Mantel umgeben, durch welchen Wasser geleitet wurde, das man zuvor in einem Behälter von 60 L Inhalt auf verschiedene Temperaturen erwärmt hatte. Da wegen der Kleinheit der Drehungswinkel die Rotationsdispersion nicht zur Wirkung kommt, und behufs scharfer Einstellung grosse Lichtintensität wünschenswerth war, so habe ich statt der Natriumflamme eine Auer-Lampe benutzt. Die Umrechnung von  $\alpha_D$  auf  $\alpha_D$  kann bei kleinen Winkeln mit genügender Sicherheit durch Multiplication mit 0.89 ausgeführt werden.

Die Lösungen sind mittels Wägen beider Bestandtheile hergestellt worden, und es war I bei gewöhnlicher Temperatur nahezu gesättigt, II dagegen übersättigt. Ein Auskrystallisiren der Substanz in der Röhre fand während der Beobachtungen nicht statt. Für die gleichen Temperaturen, bei welchen man die Drehung bestimmte, wurden nachher die specifischen Gewichte ermittelt, und daraus die Concentrationen  $C$  berechnet. Die Versuche ergaben folgende Zahlen:

<sup>1)</sup> H. Schiff, Diese Berichte 13, 2929.

<sup>2)</sup> Engel, (Compt. rend. 106, 1736—1888) gibt für die von 100 g Wasser gelöste Anzahl Milligramme Asparaginsäure  $L$  die Interpolationsformel:

$$L = 372 + 14.1 t - 0.18124 t^2 + 0.0053 t^3,$$

aus welcher die oben stehenden Werthe berechnet werden.



Lösung No.	Asp. Säure in 100 Th. Lösung	Temp.	Dichte	Asp. Säure in 100 ccm Lösung	Beobacht. Drehungs- winkel	Spezifische Drehung	
	p	t	d <sub>t</sub>	c	α	[α] <sub>D</sub>	[α] <sub>D</sub>
I	0.528	20°	1.00185	0.531	+ 0.103°	+ 4.90°	+ 4.36°
II	1.872	32	1.0 43	1.880	+ 0.320	+ 1.25	+ 3.78
"	"	40	1.0015	1.875	+ 0.255	+ 3.40	+ 3.04
"	"	50	1.0004	1.873	+ 0.130	+ 1.71	+ 1.55
"	"	60	0.9917	1.857	+ 0.102	+ 1.37	+ 1.22
"	"	75	0.9821	1.838	0	0	0
"	"	77	0.9800	1.835	- 0.050	- 0.68	- 0.61
"	"	80	0.9777	1.830	- 0.062	- 0.85	- 0.76
"	"	90	0.9747	1.825	- 0.155	- 2.12	- 1.86

Was zunächst die spezifische Drehung der Asparaginsäure bei 20° betrifft, so stimmt diese nahe mit den von Marshall gefundenen Werthen  $[\alpha]_D = + 4.67^\circ$  bis  $5.32^\circ$  überein, welche für  $c = 0.4$  und  $t = 21^\circ$  gelten.

Ferner zeigen aber die obigen Beobachtungen, dass mit steigender Erwärmung die Rechtsdrehung immer mehr abnimmt, bei der Temperatur 75° Inaktivität eintritt, und sodann wachsende Linksdrehung folgt.

Entgegengesetztes Rotationsvermögen tritt, wie Eingangs schon erwähnt, bei der Asparaginsäure auch auf, wenn zu der Lösung derselben entweder freie Säuren oder andererseits Alkalien zugesetzt werden, und zwar zeigt sich nach den Beobachtungen von Becker und Marshall:

a) in sauren Lösungen starke Rechtsdrehung im Betrage von  $[\alpha]_D^{20} = + 25^\circ$  bis  $34^\circ$ , wenn Salzsäure oder Schwefelsäure (1 bis 13 Mol. auf 1 Mol. Asparaginsäure,  $p = 4$ ) zugegen ist.

b) in alkalischen Lösungen Linksdrehung, und zwar beträgt  $[\alpha]_D^{20} = - 9.1^\circ$  bis  $10.4^\circ$  in Flüssigkeiten, welche auf 1 Mol. Asparaginsäure ( $p = 2.5$ ) 2 bis 3 Mol. Natriumhydroxyd oder Ammoniak enthalten.

Die Ursache dieser verschiedenen Erscheinungen liegt wahrscheinlich in Vorgängen der elektrolytischen Dissociation. In den alkalischen Lösungen findet sich aus den asparaginsäuren Salzen, welche starke Elektrolyten sind, das Säure-Ion  $C_4H_7NO_4$  abgespalten, und es muss von diesem die auftretende Linksdrehung herrühren. Die Rechtsdrehung, welche die mit Säure versetzten Lösungen zeigen, ist dagegen grösstentheils den ursprünglichen Molekülen  $C_4H_7NO_4$  zuzuschreiben, indem die Dissociation derselben unter diesen Umständen bekanntlich eine starke Verminderung erleidet. Bei den wässrigen Lösungen, welche unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen viel weniger nach rechts



drehen, als die sauren, könnte man annehmen, dass die Asparaginsäure als schwacher Elektrolyt nur eine theilweise Dissociation erfahren hat. Der Uebergang in die Linksdrehung beim Erhitzen kann jedoch schwerlich von einer Zunahme der Concentration der  $C_4H_7NO_4$ -Ionen herrühren, da die Wärme bekanntlich nur einen sehr geringen Einfluss auf die Dissociation ausübt. Die anomalen Erscheinungen, welche Walden<sup>1)</sup> bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit wässriger Asparaginsäurelösungen beobachtet hat, lassen das Auftreten noch anderer Vorgänge vermuthen.

Ein Wechsel der Drehrichtung in Folge verschiedener Temperatur ist übrigens auch schon bei anderen Körpern wahrgenommen worden. So fand Th. Thomsen<sup>2)</sup>, dass eine etwa 29-procentige wässrige Lösung von gewöhnlicher Aepfelsäure, sowie eine 43-procentige Lösung von neutralem Natriummalat unterhalb  $+15^\circ$  rechtsdrehend, oberhalb linksdrehend sich verhält.

Was schliesslich die Ursache betrifft, weshalb Becker die wässrigen Lösungen der Asparaginsäure bei  $20^\circ$  linksdrehend fand, so dürfte diese vielleicht darin liegen, dass sein Präparat nicht völlig frei von Alkali oder Baryt war, welch' letzterer bekanntlich früher bei der Darstellung der Substanz benutzt wurde. Dafür spricht auch der hohe Procentgehalt der von ihm angewandten Lösungen (1.2 bis 2.8), welcher sich mit reiner Asparaginsäure nicht erreichen lässt, wohl aber mit alkalihaltiger. Ausserdem habe ich mich überzeugt, dass wenn man zu einer wässrigen Lösung der reinen Säure nur einen Tropfen Natronlauge zufügt, die Drehung sofort von rechts in links übergeht.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

53. J. Brüll und P. Friedlaender: Ueber Flavonderivate. IV.  
(Eingegangen am 1. Februar.)

In einer früheren Mittheilung<sup>3)</sup> wurde bereits darauf hingewiesen, dass sich die Reaction zwischen Aldehyden und Chlorgallacetophenon,  $C_6H_2(OH)_2COCH_2Cl$ , welche unserer Ansicht nach zu Dioxyflavonen führt, auch auf andere in der Seitenkette chlorirte oder bromirte *o*-Oxyacetophenone ausdehnen lässt. Die vorläufigen Resultate die hierüber veröffentlicht wurden, möchten wir durch Nachstehendes ergänzen.

Diacetylresacetophenon.

☞ Nach den Angaben von v. Nencki und Sieber führt Essigsäureanhydrid das Resacetophenon (2.4-Dioxyacetophenon) nur in die

<sup>1)</sup> Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 482.

<sup>2)</sup> Th. Thomsen, diese Berichte 15, 411.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 1752.

Monoacetylverbindung über, bei der gleichzeitigen Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat entstehen jedoch nach Tahara<sup>1)</sup> complicirte Condensationsproducte. Beide Angaben sind correct, aber unvollständig. Erhitzt man Resacetophenon zwei Stunden mit der 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Essigsäureanhydrid im Rohr auf 160°, so wird auch die zweite *o*-ständige Hydroxylgruppe acetyliert unter Bildung von Diacetylresacetophenon. Bequemer erhält man diese Verbindung jedoch, wenn man Resacetophenon mit zwei Theilen Essigsäureanhydrid und einem Theil Natriumacetat ca. eine halbe Minute zum Sieden erhitzt und die Reaktionsmasse darauf in Waaser giesst. Das in der Kälte erstarrende Reactionsproduct lässt sich aus Aether und Petroleumäther krystallisiren und bildet dann lange weisse Nadeln vom Schmp. 38°, unlöslich in Wasser und kalter Natronlauge, leicht löslich in verdünntem Alkohol. Die Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. (Unterschied von der Monoacetylverbindung).

Analyse: Ber. für  $C_8H_7(OCOCH_3)_2COCH_3$ .  
 Procente: C 61.02, H 5.08.  
 Gef. » » 61.28, » 5.06.

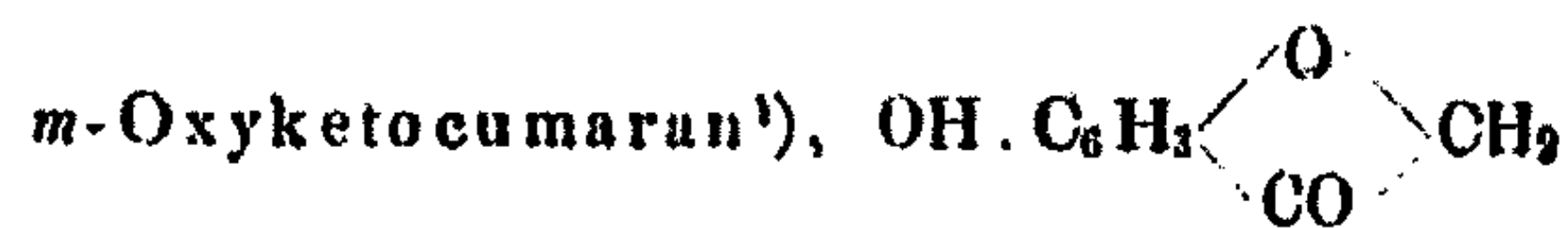
Die Bromirung des Diacetylresacetophenons konnte leider trotz zahlreicher Variationen der Versuchsbedingungen (siehe die Bromirung des Peonols) nicht einheitlich erreicht werden. Das Reactionsproduct ist in allen Fällen zunächst ölig. Bei längerem Stehen in der Kälte scheiden sich daraus Nadeln ab, die durch Waschen mit wenig kaltem Alkohol isolirt wurden. Je nachdem die Bromirung bei möglichstem Ausschluss von Wasser (in getrocknetem Schwefelkohlenstoff in durch Chlorcalciumrohr geschlossenem Kolben) oder nicht vorgenommen wurde, zeigten dieselben verschiedene Eigenschaften. In letzterem Falle resultirten farblose Nadeln vom Schmp. 94°, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt wird, die sich in verdünnter Natronlauge in der Kälte lösen, in ersterem Krystalle vom Schmp. 68° unempfindlich gegen verdünnte Natronlauge und Eisenchlorid. Da sich beide Substanzen durch Acetyliren einerseits, Verseifung andererseits in einander überführen lassen und mit aromatischen Aldehyden keine Condensation zeigen, darf man sie wohl als im Benzolkern bromirtes Resacetophenon resp. Acetylresacetophenon auffassen.

Das in der Seitenkette bromirte Resacetophenon resp. Diacetylresacetophenon konnte leider nicht in feste krystallisirte Form übergeführt werden. Wie sich aus den weiter unten angegebenen Condensationen und der dabei erhaltenen Ausbeute ergibt, besteht das ölige Bromproduct aber zum grössten Theil aus der gesuchten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2459.

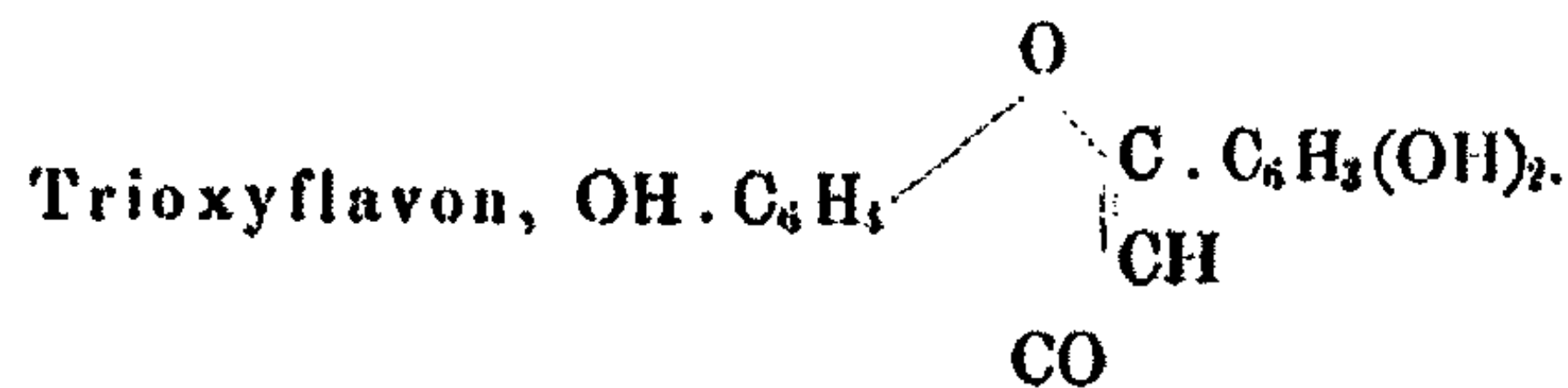


Verbindung; diese wurde entweder als solche mit Aldehyden condensirt oder zunächst durch Behandlung mit Alkalien in das leichter zu reinigende



übergeführt, was allerdings nur mit ziemlich bedeutendem Substanzverlust möglich ist. Man kocht zu diesem Zweck das Oel mit ca. 200 Theilen Wasser unter allmählicher Zugabe von ca. 2 Molekül Sodalösung nach Maassgabe des Verschwindens der alkalischen Reaction. Ueberschüssige Soda führt unter Rothfärbung complicirtere Zersetzungen herbei. Das Oel geht allmählich mit schwach röthlich-gelber Farbe in Lösung, man filtrirt von etwas gebildetem Harz ab, säuert mit Salzsäure an und versetzt mit Kochsalz. Oxyketocumaran fällt beim Erkalten zum grössten Theil in mattgelben Flocken aus, die nach dem Abfiltriren und Trocknen zur Entfernung kleiner Mengen bromhaltiger Substanz mit etwas kaltem absoluten Alkohol extrahirt und zur völligen Reinigung aus Wasser krystallisirt werden. Schmp. 243°. Die Analyse wurde bereits mitgetheilt. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein in langen Nadeln krystallisirendes Monoacetylderivat vom Schmelzpunkt 80,5°.

Hinsichtlich der Condensationsfähigkeit mit Aldehyden schliesst sich diese Verbindung vollständig dem Dioxyketocumaran (Anhydroglykopyrogallol) an, und zwar sind die bei Einwirkung von Säuren oder Alkalien entstehenden Flavonderivate identisch mit den Producten der Einwirkung von Alkalien und Aldehyden auf das oben erwähnte ölige Bromderivat des Diacetylresacetophenons.



Eine concentrirte alkoholische Lösung gleicher Moleküle Oxyketocumaran und Protocatechualdehyd färbt sich beim Erwärmen mit überschüssiger rauchender Salzsäure intensiv roth und scheidet rothe Flocken einer Verbindung ab, die als das Salzsäureadditionsproduct

<sup>1)</sup> Wir schlagen für die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{CH}_2$ , die kürzlich im hiesigen Laboratorium dargestellt wurde und deren Umsetzungen die obigen Condensationsvorgänge weiter aufklären, die Bezeichnung Ketocumaran vor, nachdem die kürzere »Cumaron« leider nicht mehr disponibel ist. Das Anhydroglykopyrogallol von Nencki wäre danach als 1,2-Dioxyketocumaran zu bezeichnen.



des Trioxyflavons aufzufassen sind und wie alle derartige Verbindungen durch Zusatz von Wasser unter Gelbfärbung dissociirt werden. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser oder etwas verdünntem Alkohol erhält man das Flavon in feinen hellgelben Nadelchen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{10}O_6$ .

Procente: C 66.67, H 3.70.

Gef. „ 67.04, „ 4.02.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit orangerother Farbe, die auf Wasserzusatz nach Gelb umschlägt, in Natronlauge intensiv rothviolet. Essigsäureanhydrid liefert ein Triacetylderivat, farblose Nadeln vom Schmp.  $168^{\circ}$ .

Wie zu erwarten, besitzt die Verbindung färbende Eigenschaften, und zwar werden auf Thonerdebeizen orange-gelbe, auf Eisen- und Chrom-Beizen braune Töne erzeugt.

Der Methylenäther, mittels Piperonal dargestellt, wurde bereits früher beschrieben. Er löst sich in Alkalien mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv eosinrother Farbe.

Ein Dioxyflavon in analoger Weise aus *m*-Oxyketocumaran und *m*-Oxybenzaldehyd erhalten (gelbe Nadelchen aus Wasser, die sich bei ca  $240^{\circ}$  zersetzen) erwähnen wir hier seiner Farbenreactionen wegen. Es wird nämlich sowohl von concentrirter Schwefelsäure, wie von Alkalien mit reingelber Farbe aufgenommen.

Bromirung des Acetylpeonols,  $C_6H_3(OCOCH_3)(O.CH_3)COCH_3$ .

Acetylpeonol erhielt N. Nagai<sup>1)</sup> durch 30-stündiges Kochen von Peonol (Monomethylresacetophenon) mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler. Bequemer ist es auch hier, die Acetylierung durch einmaliges Aufkochen mit Essigsäureanhydrid (2 Th.) und essigsauerm Natron (1 Th.) vorzunehmen. Die Bromirung der Verbindung wurde unter Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel (Benzol, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff) und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, ohne dass es gelang, einen einheitlichen Verlauf der Reaction herbeizuführen. Der beim Bromiren sich entwickelnde Bromwasserstoff verseift stets (auch bei gleichzeitigem Zusatz von Schlemmkreide) einen Theil der Acetylverbindung, worauf Bromirung im Benzolkern erfolgt. Das Reactionsproduct besteht deshalb aus einem Gemisch von Bromderivaten, von denen das gesuchte die grösste Löslichkeit und den niedersten Schmelzpunkt besitzt, sodass seine Reindarstellung in einigermaassen ausreichender Menge nur bei Wintertemperatur möglich ist.

Die besten Resultate ergab noch die Bromirung in Schwefelkohlenstoff, worin Acetylpeonol, namentlich im Sonnenlicht, fast

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2857.

momentan bromirt wird. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs wird der Rückstand mit wenig kaltem Alkohol verrieben, welcher weisse schwerlösliche Krystalle ungelöst lässt. Das von Alkohol befreite Filtrat erstarrt bei längerem Stehen in der Kälte, wird durch Aufstreichen auf gekühlte Thonplatten von etwas Oel befreit und dann aus verdünntem Alkohol oder Petroläther umkrystallisirt. Compacte farblose Krystalle, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Schmp. 86–87°; nach Verhalten und Brombestimmung liegt hier das in der Seitenkette bromirte Acetylpeonol,  $C_6H_3(OCOCH_3)OCH_2COCH_2Br$ , vor (ber. Br 27.87, gef. 27.91). Das schwerer lösliche Bromproduct krystallisirt aus heissem Alkohol in langen weissen Nadeln vom Schmp. 171°. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett, verdünnte Natronlauge löst ohne Veränderung schon in der Kälte. Hiernach, sowie nach einer Brombestimmung ist die Verbindung als Monobrompeonol aufzufassen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3Br.(OCH_3).(OH).COCH_3$ .

Procente: Br 32.65.

Gef. " " 32.90.

In der Erwartung, dass bei fortgesetzter Einwirkung von Brom auf dies kernsubstituirte Bromproduct die Seitenkette bromirt werden würde, untersuchten wir die weitere Bromirung in Eisessig mit 1 Mol. Brom, doch resultiren auch hier nur Gemenge, mit deren Trennung wir uns nicht eingehend befasst haben. Das Reactionsproduct lässt sich durch Behandeln mit Alkohol in einen leichter löslichen Theil und einen in Alkohol fast unlöslichen trennen. Der erstere bildet einheitlich aussehende farblose Krystalle vom Schmp. 115–117°, erwies sich aber nach verschiedenen Brombestimmungen als ein schwierig durch Umkrystallisiren trennbares Gemisch kernsubstituierter Di- und Tribrompeonole, die mit Piperonal nicht reagiren. Der schwer lösliche, ebenfalls einheitlich aussehende Antheil, Schmp. 178–180°, enthält ein Dibrompeonol von der Constitution  $C_6H_2Br_2.(OCH_3)(OH).COCH_2Br$  neben anderen Verbindungen.

#### *m*-Methoxyflavon.

Das in der Seitenkette bromirte Acetylpeonol (Schmp. 86–87°) reagirt mit aromatischen Aldehyden bei Gegenwart von etwas Alkali in der erwarteten Weise. (Auffallender Weise gelang es uns nicht durch Behandeln mit verdünnten Alkalien allein oder mit Kreide die Bildung eines Methoxyketocumarans herbeizuführen.) Benzaldehyd liefert hierbei ein farbloses Condensationsproduct, das aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 143.5° krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}O_3$ .

Procente: C 76.19, H 4.76.

Gef. » » 76.48, » 5.24.

Unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge, löslich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, beim Verdünnen mit Wasser wird es unverändert abgeschieden.

Das analoge Condensationsproduct mit Piperonal bildet aus Alkohol krystallisirt glänzende gelbe Blättchen vom Schmp.  $175^{\circ}$ , unlöslich in Wasser und Natronlauge, löslich mit eosinrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure.

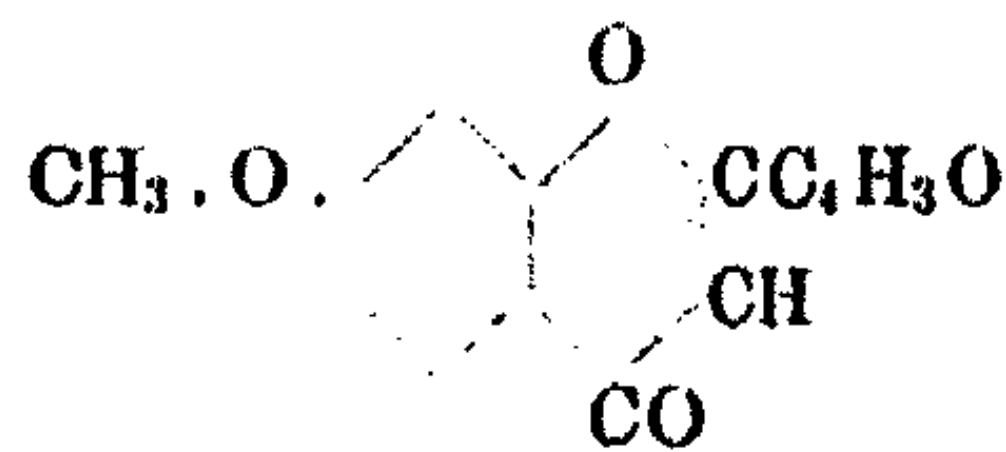
Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{12}O_4$ .

Procente: C 68.72, H 4.05.

Gef. » » 68.33, » 4.23.

Wir erhielten ein Bromderivat dieses Körpers, als wir den schwer löslichen Antheil des weiter bromirten Brompeonols mit Piperonal und etwas Kalilauge in alkoholischer Lösung erwärmten. Dasselbe bildet aus Essigsäure umkrystallisirt schwer lösliche intensiv gelbe Blättchen vom Schmp.  $240-241^{\circ}$ , doch scheint nach einer Brombestimmung kein ganz reines Monobromderivat vorzuliegen (ber. für  $C_{17}H_{11}BrO_5$ . Br 21.33, gef. 22.08).

Furfurol verhält sich dem bromirten Acetylpeonol gegenüber wie ein aromatischer Aldehyd. Das Condensationsproduct, dem vermuthlich die Formel



zukommt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadelchen vom Schmp.  $136^{\circ}$ , die keine ganz scharfen Zahlen bei der Verbrennung lieferten.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}O_4$ .

Procente: C 69.42, H 4.13.

Gef. » » 70.12, » 4.63.

Wien, Technolog. Gewerbemuseum.



## 54. Albert Baur-Thurgau: Ueber Derivate des Butyltoluols.

[Eingegangen am 5. Februar.]

Das von Albert Baur (diese Berichte 24, 2835) beschriebene Mononitrobutyltoluol giebt bei der Reduction das schon von Effront (diese Berichte 17, 2322) dargestellte Butylorthotoluidin, und ist somit dessen Constitution klargestellt. Es war nun interessant das symmetrische Nitrobutyltoluol kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurde Acetylbutylorthotoluidin (Schmp. 164°) in passender Weise nitriert, und die Amidogruppe eliminirt.

100 g Acetylbase in 300 g Eisessig wurden kalt mit 100 g einer 100-procentigen Salpetersäure versetzt und sofort in Wasser gegossen. Das Nitroproduct wurde aus Alkohol umkrystallisirt, und eine erste Krystallisation von weissen Nadeln vom Schmp. 199° erhalten, welche ein Dinitroderivat ist. Durch Versetzen mit Wasser erhält man eine zweite Krystallisation, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 147° schmolz und nun das gesuchte Product ist.

Analyse der Substanz F. 147°: Ber. für Mononitroproducte

Procente: N 11.21.

Gef. » » 11.38.

Analyse der Substanz F. 199°: Ber. für Dinitroproducte

Procente: N 14.28.

Gef. » » 14.30.

Die Acetylproducte werden verseift, indem man dieselben mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann in viel Wasser giesst. Die Nitrobasen scheiden sich ab. Die Mononitrobase krystallisirt aus Alkohol in braunrothen Tafeln vom Schmp. 81°, die Dinitrobase schmilzt bei 131°. Die Analyse ergab für die Mononitrobase:

Analyse: Ber. Procente: N 13.45.

Gef. » » 13.43.

Durch Reduction giebt dieselbe eine feste weisse Diamidobase, welche mit Phenanthrenchinon in Alkohol erhitzt fast sofort das betreffende Phenazinderivat in gelben Krystallen vom Schmp. 153°, liefert, das in concentrirter Schwefelsäure die bekannte charakteristische rothe Färbung giebt. Die Constitution des Nitrobutyltoluidins ist demnach:



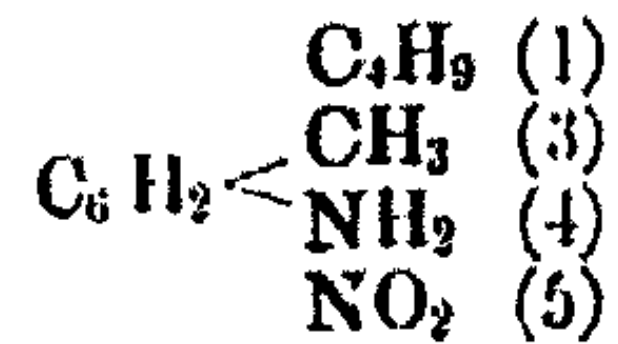
$\text{C}_6\text{H}_5$

Die Nitrobase lässt sich in Wasser suspendirt bei Gegenwart von Schwefelsäure diazotiren, und die filtrirte Diazolösung mit Alkohol

gekocht liefert das Mononitrobutyltoluol, ein in der Kälte bald erstarrendes, aromatisch riechendes Oel, welches unter 15 mm bei 120° siedet. Der Schmelzpunkt liegt bei 32°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.25.  
Gef. 7.66.

Nachdem für die Nitrobase die Constitution:



festgestellt wurde, ist dieses Nitrobutyltoluol unzweifelhaft als symmetrisch 1.3.5 constituirt zu betrachten. Bei energischer Nitrirung liefert dasselbe keinen nach Moschus riechenden Körper, sondern ein Gemisch verschiedener Nitrocarbonsäuren. Versucht man die Mononitrobase in der Weise zu entamidiren, dass man dieselbe in Alkohol mit Amylnitrit und Schwefelsäure oder gasförmiger salpetriger Säure diazotirt und aufkocht, so erhält man nur geringe Mengen von Mononitrobutyltoluol, jedoch noch einige andere interessante Producte, deren Beschreibung hier noch Platz finden möge.

Das mit Wasser aus der aufgekochten Diazolösung ausgeschiedene Oel wird mit Wasserdampf destillirt. Es bleibt ein fester Körper zurück, der aus Alkohol krystallisirt, bei 168° schmilzt und der Analyse nach ein Trinitrobutyltoluidin ist.

Analyse: Ber. Procente: N 18.79.  
Gef. 18.81.

Das überdestillirte Oel ist ein Gemisch von Mono- und Dinitrobutyltoluol zu gleichen Theilen etwa; die Analyse einer Fraction von 130–140° bei 15 mm ergab

Analyse: Ber. für Dinitrobutyltoluol.  
Procente: N 11.76.  
Gef. 9.40.

Die genaunte Trinitrobase lässt sich nicht mehr diazotiren, bildet jedoch mit Alkalien rothgelbe Salze. In alkoholischer Lösung mit Kali und Bromäthyl gekocht, liefert sie ein Monoäthylderivat vom Schmp. 113°.

Analyse: Ber. Procente N 17.26.  
Gef. 17.37.

Bei energischem Nitriren liefert die Trinitrobase ein aus Alkohol in schwach gelben Nadeln krystallisirendes Product vom Schmp. 224°, stark sauren Charakters, dessen Alkalisalze in kaltem Wasser schwer

löslich und intensiv gelb sind. Die Analyse des seiner explosiven Eigenschaften wegen nur mit grosser Vorsicht zu verbrennenden Körpers ergab:

Analyse: Ber. für  $C_6(NO_2)_3NHNO$ .  
 Procento: N 28.24.  
 Gef. » » 27.61.

Mülhausen i. E., Januar 1897.

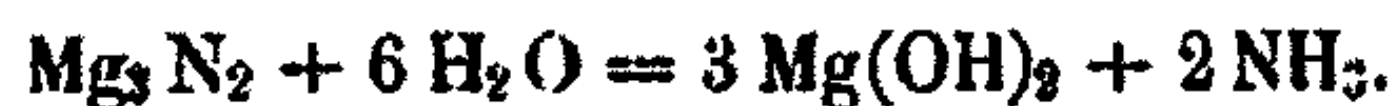
55. **Emerich Szarvasy: Ueber die Einwirkung von Methylalkohol auf Magnesiumnitrid<sup>1)</sup>.**

[Mittheilung aus dem allgem. chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Budapest.]

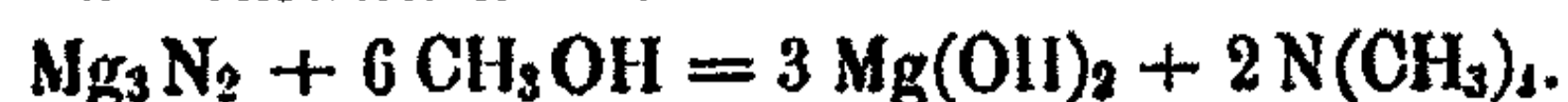
(Eingegangen am 8. Februar.)

Das Magnesiumnitrid wurde zuerst von Geuther und Briegleb<sup>2)</sup> dargestellt; diese Forscher untersuchten die Einwirkung von Aethylalkohol und Aethyljodid und fanden, dass selbst bei hoher Temperatur keine Reaction stattfindet. Neuerdings wiederholte Emmerling<sup>3)</sup> diese Versuche und stellte fest, dass beide Körper im geschlossenen Rohr bis gegen 200° ohne Einwirkung sind. Dasselbe gilt von Säurechloriden; die Anhydride organischer Säuren jedoch wirken in der Weise, dass das entsprechende Nitril entsteht; es gelang ihm so, Acetonitril und Benzotrinitril darzustellen.

Da der Methylalkohol, sowohl seiner Structur, wie auch seinem chemischen Verhalten nach, dem Wasser sehr nahe steht, welches sich dem Magnesiumnitrid gegenüber ungemein reactionsfähig erweist, so hielt ich es für wahrscheinlich, dass die Analogie beider Körper auch in ihrer Reaction dem Nitrid gegenüber erhalten bliebe. Thatsächlich wirken beide Körper sehr energisch auf einander ein; unter starker Erhitzung entwickelt sich ein Gas, dessen Geruch an Ammoniak und Alkylamin erinnert; nach Beendigung der Reaction bleibt eine leichte, grau-weiße, poröse Masse zurück. Die Reaction zwischen Wasser und Magnesiumnitrid findet nach folgender Gleichung statt:



Per analogiam erwartete ich, dass auch der Methylalkohol auf ähnliche Weise einwirken werde:



<sup>1)</sup> Vorgelegt der kgl. ungar. Akademie der Wissenschaften in der Sitzung vom 18. Januar 1897.

<sup>2)</sup> Jahresberichte 1867, 189.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 1635.



Doch wie die weiter unten beschriebenen Versuche zeigen, ist der thatsächliche Reactionsverlauf ein nur theilweise ähnlicher.

Ich untersuchte die Einwirkung von reinem Nitrid auf absoluten Methylalkohol unter verschiedenen Bedingungen: bei 270° und hohem Druck, dann bei ca. 100°, weiterhin bei Zimmertemperatur und schliesslich unter Kühlung.

Versuch I. Es wurde das Gemisch von Nitrid und Methylalkohol in einer vorher evacuirten Pflugst'schen Röhre auf 270° C. erhitzt; beim Oeffnen des erkalteten Rohres entströmt demselben mit grosser Gewalt ein Gas, welches ich zum Theil in einem Quecksilbergasometer auffing und analysirte. Das Gas roch stark nach Ammoniak; ich entzog ihm daher durch Salzsäure die basischen Bestandtheile und unterwarf den Rest der eudiometrischen Analyse. Das Gas war reiner Wasserstoff. Nach Verdampfung der Salzsäure hinterblieb ein weisser krystallinischer Körper, welcher sich als Gemenge von Salmiak und salzsaurem Trimethylamin erwies, und zwar 65 pCt. Salmiak, 35 pCt. Triaminchlorhydrat.

In der Pflugst-Röhre blieben Methylalkohol und eine grau-weiße, poröse Substanz zurück, welche der Analyse nach Magnesium, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält. Die quantitative Prüfung führte zu keiner einheitlichen Formel; es liegt daher ein Gemenge vor. Beim Erhitzen im Reagenzrohre beschlagen dessen Wandungen mit Theer und Gase entweichen, welche mit leuchtender Flamme brennen.

Versuch II wurde in derselben Weise ausgeführt mit dem Unterschiede, dass ich die Röhre nicht erwärmte, welche sich mithin nur in Folge der Reaction erhitzte. Auch hier war das entstandene Gas ein Gemenge von Wasserstoff, Ammoniak und Trimethylamin. Die Analysen des festen Rückstandes führten auch in diesem Falle zu keiner einheitlichen Formel. Diesen Körper erhitzte ich in einer Retorte, wobei sich in der Vorlage ziemlich viel Theer ansammelte und ein mit schwach leuchtender Flamme brennbares Gas entwich. Dieses Gas wurde in zwei gesonderten Antheilen aufgefangen und analysirt; der erste Theil gleich am Beginn des Erhitzens, der zweite nachdem sich schon ungefähr 7 L. Gas entwickelt hatten.

	I. Theil.	II. Theil.
Methan . . . . .	43.69	11.52 pCt.
Kohlenoxyd . . . . .	35.44	21.29 »
Wasserstoff . . . . .	20.84	62.18 »

Hieraus ergibt sich keine Gesetzmässigkeit, es erscheint nur das erst entwickelte Gas kohlenstoffreicher.

Versuch III. Um die Reaction vor Augen zu haben und die starke Erhitzung zu verhüten, wurde dieser Versuch in einem Kolben ausgeführt, welcher mit einem dreimal durchbohrten Stopfen versehen

war; durch die eine Bohrung ging ein Rückflusskühler, dessen inneres Rohr in eine Salzsäure enthaltende Wulf'sche Flasche mündete, deren ich behufs Absorption der Basen drei verwandte; die letzte war mit einem Aspirator verbunden. Durch die zweite Bohrung ging ein bis zum Boden reichendes Gasleitungsrohr, um die entstandenen Producte mittels eines Wasserstoffstromes verdrängen zu können. In der dritten Bohrung endlich war ein Tropftrichter zur Einführung des Methylalkohols.

Ich liess den Methylalkohol langsam zum Nitrid hinzutropfen. Die Reaction findet unter derartiger Erwärmung statt, dass der Alkohol verdampft und aus dem Kühler zurückfliesst. Das sich entwickelnde Ammoniak und Triamin wird durch die Salzsäure gebunden; andere Gase entstehen hierbei — im Gegensatze zu den bei hoher Temperatur ausgeführten Versuchen — nicht.

Nachdem die Reaction vorüber, wurde der überschüssige Alkohol in die Salzsäure destillirt, um das in ihm absorbirte Ammoniak und Triamin ebenfalls in Chlorid überzuführen. Nach Vertreiben der Salzsäure bestimmte ich das Verhältniss dieser beiden Körper und fand Ammoniak 60 pCt., Trimethylamin 40 pCt.

Die im Kolben zurückgebliebene Substanz wurde analysirt und mehrere Reactionen mit ihr ausgeführt, welche weiter unten beschrieben sind.

Versuch IV. Der Apparat war derselbe wie bei dem vorhergehenden Versuche, doch wurde der Kolben sowohl als der Methylalkohol mit Eiskochsalz gekühlt. Unter solchen Verhältnissen ist keine Reaction bemerkbar; eine sichtbare Einwirkung war erst bei + 6° C zu constatiren. In einer Temperaturgrenze von 6—10° C verwandelt sich das Nitrid langsam, jedoch vollständig.

Bei den sub III und IV beschriebenen Versuchen blieb ein weisser, poröser, an Magnesiumoxyd erinnernder Körper zurück, welcher sehr hygroskopisch ist und sich schon an der Luft langsam in Magnesiumhydroxyd verwandelt. Bestimmungen im Kohlensäure- oder Wasserstoff-Strome ergaben 8—12 pCt. hygroskopisches Wasser; man muss daher bei der Verbrennung ungemein rasch operiren. Im Platintiegel geglüht entbindet diese Substanz ein mit nicht leuchtender Flamme brennbares Gas und Magnesiumoxyd bleibt zurück.

Analyse: <sup>1)</sup>	I.	II.	III.	IV.	V.
Magnesiumoxyd . . . . .	55.56	54.42	54.31	54.20	55.34 pCt.
Kohlenstoff . . . . .	17.81	18.54	—	—	»
Wasserstoff . . . . .	5.43	5.71	—	—	»
Sauerstoff (aus d. Diff.)	21.20	21.33	—	—	»

<sup>1)</sup> Das zu diesen Versuchen verwandte Magnesium war kohlenstoffhaltig; diese Verunreinigung wurde quantitativ bestimmt und von der bei der Elementaranalyse gefundenen Kohlenstoffmenge in Abzug gebracht.

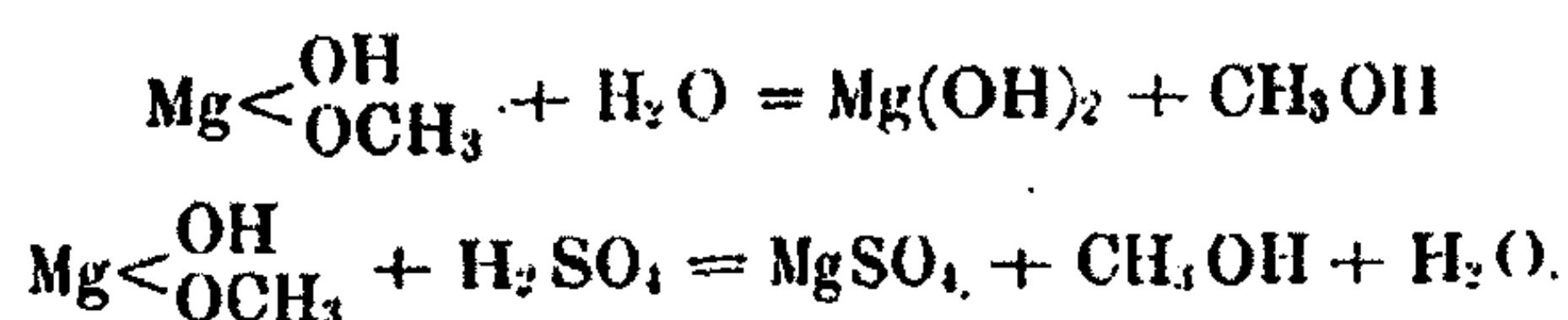


Analyse I bezieht sich auf den beim III. Versuche, Analyse II auf den beim IV. Versuche zurückgebliebenen Körper; die Aschenbestimmungen sub III, IV, V wurden mit Substanzen späterer Darstellung ausgeführt. Aus Analyse I ergibt sich für diese Verbindung die empirische Formel:  $MgCH_4O_2$ , für welche sich folgende theoretischen Werthe berechnen: Magnesiumoxyd 55.74 pCt., Kohlenstoff 16.62 pCt., Wasserstoff 5.54 pCt., Sauerstoff 22.10 pCt.

Um die Constitution dieser Verbindung aufzuklären, führte ich folgende Reactionen aus. Mit Wasser setzt sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur um; unter starker Aufblähung entsteht Magnesiumhydroxyd und in der wässrigen Lösung war Methylalkohol mit Hilfe der Benzoäther-Reaction zweifellos nachweisbar. Langen gegenüber verhält sie sich ähnlich. In Säuren löst sie sich auf, indem das entsprechende Magnesiumsalz und Methylalkohol entstehen. Aus diesen Reactionen geht unzweideutig hervor, dass diese Verbindung die Oxymethylgruppe enthält: die wahrscheinlichste Constitutionsformel ist daher:  $Mg \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ OCH_3 \end{smallmatrix}$ , das ist also ein Magnesiumhydroxyd, worin ein Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist. Hieraus folgt die Benennung:

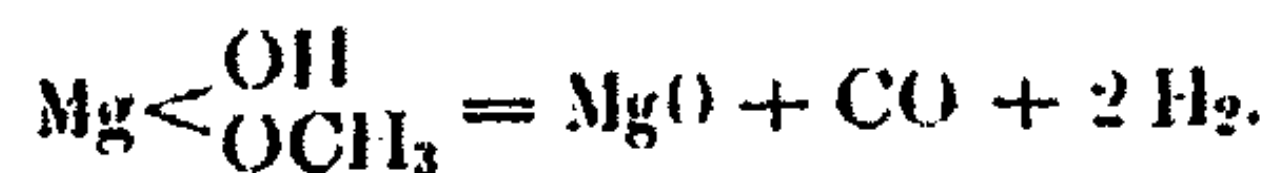
Magnesiumhydroxymethylat<sup>1)</sup>.

Diese Formel erklärt die Einwirkung des Wassers und der Säuren in zufriedenstellender Weise:



Gestützt wird diese Structur noch durch die Analyse desjenigen Gases, welches sich beim Erhitzen der Verbindung entwickelt.

Das Magnesiumhydroxymethylat wurde in einem eigens zu diesem Zwecke construirten Apparate erhitzt; eine ausführliche Beschreibung desselben unterlasse ich hier und erwähne blos, dass die Erhitzung im vollständigen Vacuum geschah, die Temperatur, bei welcher die Gasentwicklung von statten ging, konnte gemessen werden. Die experimentellen Daten zeigen, dass die Gasentwicklung nicht blos von der Temperatur, sondern auch vom Drucke abhängig ist. Bei 350 bis 370° ist eine regelmässige Gasentwicklung zu constatiren. Das Gas hat die Zusammensetzung: Kohlenoxyd 32.78 pCt.; Wasserstoff 67.21 pCt., das heisst  $2 H_2 : CO$ ; die Verbindung zerfällt daher nach folgender Gleichung:



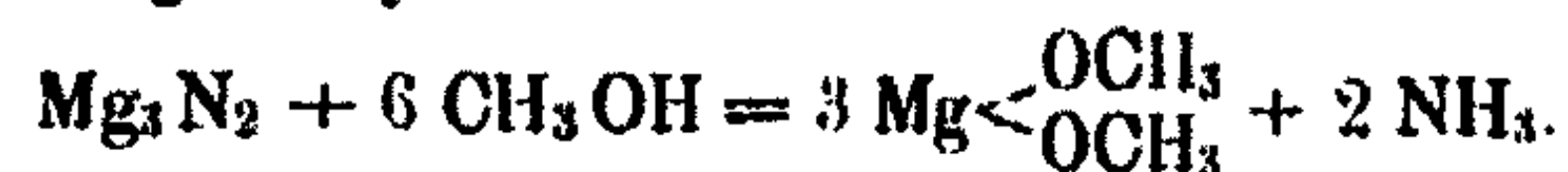
<sup>1)</sup> Meines Wissens sind dergleichen basische Methylate noch nicht dargestellt.



Die beschriebenen Versuche ermöglichen die Formulierung des zwischen Magnesiumnitrid und Methylalkohol stattfindenden Reaktionsganges in folgender Weise:



Doch verläuft die Reaction nicht stricte nach diesem Schema, denn das Verhältniss von Ammoniak und Triamin kommt nie obiger Anforderung gleich; es bildet sich nämlich immer mehr Ammoniak, als dem Verhältnisse  $\text{NH}_3:\text{N}(\text{CH}_3)_3$  entspricht; andererseits sind in dem festen Reactionsproducte mehr Kohlenstoff und Wasserstoff und weniger Magnesiumoxyd enthalten, als die Theorie verlangt. Wahrscheinlich spielt sich noch eine Nebenreaction ab, bei welcher ein kohlen- und wasserstoffreicheres Product zurückbleibt, während sich weniger oder gar kein Triamin bildet. Diese Nebenreaction ist vielleicht durch folgende Gleichung interpretirbar:



Ob diese Nebenreaction in den Vordergrund tritt oder nicht, hängt von den Temperaturverhältnissen ab.

Mit dem Studium der Einwirkung von Methyljodid auf Magnesiumnitrid, beziehungsweise von Methylalkohol auf metallisches Magnesium bin ich gegenwärtig beschäftigt.

#### 56. A. Lipp: Analyse einer neu aufgefundenen Jodquelle.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Im Jahre 1891 wurde in der Nähe des Pfarrdorfes Seeg bei Füssen im bayer. Algäu eine Jodquelle aufgefunden, welche den Namen Marienquelle erhielt, und deren Wasser seitdem mit grossen Erfolgen zu Heilzwecken verwendet wird. Dieselbe befindet sich am Fusse des Nordabhanges eines von Osten nach Westen sich ausdehnenden Höhenzuges, der als Salzberg bezeichnet wird. Bei der Fassung der Quelle stiess man unter einer etwa  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  m tiefen Humusschicht auf eine noch gut erhaltene Holzeinfassung, woraus hervorgeht, dass diese Quelle schon in früheren Zeiten, vielleicht schon vor Hunderten von Jahren, benutzt wurde. Der Grund des Quellenschachtes besteht aus mergeligem Molassesandstein. Nach Hinwegsprengung von mehreren Felsstücken entspringt jetzt das Wasser aus drei Spalten in einer Tiefe von  $3\frac{1}{2}$  m. Die Fassung wurde unten in Beton, weiter oben aus Holz mit grosser Sorgfalt hergestellt.

Das Wasser der Marienquelle ist völlig klar und farblos. Seine Temperatur, die sowohl in kalter wie in heisser Jahreszeit bestimmt

wurde, beträgt 7° bis 8° C. Das specifische Gewicht ist bei 17° gleich 1.00216. Das Wasser hat einen eigenthümlichen Geruch, der von den aufgelösten Kohlenwasserstoffen herrührt. Sein Geschmack ist schwach salzig, bitter bis laugenhaft. Die Reaction ist schwach alkalisch. Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen bleibt es unverändert. Selbst nach zwei Jahren konnte keine Veränderung beobachtet werden; lässt man es dagegen längere Zeit offen an der Luft stehen oder öffnet man das Gefäss häufiger, so scheidet sich nach und nach etwas Jod im freien Zustande aus, wodurch das Wasser etwas gelblich wird und der eigenthümliche Geruch des Jodes hervortritt. An der Quelle steigen aus dem Wasser beständig kleinere oder grössere Gasblasen auf, die einen charakteristischen Geruch besitzen und entzündet mit blauer Flamme verbrennen. Es ist daher dieses Gas der Hauptsache nach Sumpfgas. Eine genauere Untersuchung desselben wurde nicht vorgenommen.

Ausser der eigentlichen Analyse wurden zu verschiedenen Zeiten auch Rückstandsbestimmungen von dem Wasser ausgeführt, um einen etwaigen grösseren Wechsel in dem Gehalt der Quelle aufzufinden. Das Wasser hierzu wurde entweder von mir selbst oder nach meiner Anleitung von Herrn Lehrer Musch in Seeg, dem Entdecker der Quelle, geschöpft.

1891 im October	betrug der Rückstand pro Liter	2.786 g	bei
1893 „ Juli	„ „ „ „	2.880 „	180° ge-
1894 „ April	„ „ „ „	2.652 „	trocknet.

Es findet also nur ein Wechsel innerhalb enger Grenzen statt, kein grösserer als bei anderen derartigen Quellen.

Die Analyse des Wassers wurde nach den bewährten Methoden, wie sie in Fresenius qualit. Analyse 15. Aufl. S. 422 und quant. Analyse 6. Aufl. II. S. 184 angegeben sind, ausgeführt. Nur bei der Brombestimmung erlaubte ich mir eine kleine Abweichung wegen der verhältnissmässig beträchtlichen Menge von Chlor. Nach der Abscheidung des Jods fällte ich nicht gleich die gesammte Menge von Chlor und Brom mit Silbernitrat, sondern nur einen geringen Theil, so dass alles Brom mit etwas Chlor ausfiel<sup>1)</sup>. Das Gemenge von Brom- und Chlorsilber wurde dann im Chlorstrom in Chlorsilber übergeführt. Auf diese Weise konnte eine grössere Genauigkeit erzielt werden. Aus dem Filtrat wurde hierauf der Rest des Chlors gefällt.

Auf die gewöhnlich nur in sehr geringen Mengen vorkommenden Bestandtheile, wie Baryum, Strontium etc. etc. wurde keine Rücksicht genommen.

Das Wasser enthält von Metallen in grösseren Mengen: Natrium, Calcium und Magnesium; in äusserst kleinen Quantitäten: Eisen,

<sup>1)</sup> Vergl. Fehling, Journ. f. prakt. Chemie 45, 269.

Lithium, Aluminium und Kalium. Dieselben sind der Hauptsache nach verbunden mit: Chlor, Jod, Brom und Kohlensäure; in sehr geringen Mengen bis Spuren mit: Kieselsäure, Phosphorsäure, Borsäure und Schwefelsäure. Ausserdem enthält das Wasser freie Kohlensäure, Sumpfgas und etwas feste organische Substanzen aufgelöst. Die folgenden Zahlen sind das Mittel aus je zwei Bestimmungen. Im Liter des Wassers sind enthalten:

J	= 0.01487 g
Br	= 0.01178 »
Cl	= 1.45660 »
SiO <sub>2</sub>	= 0.00650 »
Na	= 0.91400 »
CaO	= 0.16050 »
MgO	= 0.06150 »
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 0.00250 »
An Na <sub>2</sub> O gebunden	CO <sub>2</sub> = 0.01414 »
An die andern Metall- oxyde gebunden	CO <sub>2</sub> = 0.14280 » (ber. 0.14434)
Freie und sog. halb gebundene	CO <sub>2</sub> = 0.18500 »

Zur Vergleichung mit der Zusammensetzung des Wassers anderer ähnlicher Quellen wurden die einzelnen Bestandtheile, in nachstehender Weise mit einander verbunden, berechnet, obwohl aus theoretischen Gründen eine andere Verbindungsweise derselben richtiger erschiene.

Im Liter sind enthalten:

	Carbonate als neutrale Salze berechnet	Carbonate als saure Salze berechnet
	κ	κ
Jodnatrium . . . . .	0.01757	0.01757
Bromnatrium . . . . .	0.01516	0.01516
Chlornatrium . . . . .	2.26777	2.26777
Chlormagnesium . . . . .	0.10969	0.10969
Kohlensaures Calcium . . . . .	0.28660	0.46429
» Magnesium . . . . .	0.03222	0.05600
» Natrium . . . . .	0.03406	0.05398
» Eisen . . . . .	0.00362	0.00556
Kieselsäureanhydrid . . . . .	0.00650	0.00650
Summe der Bestandtheile . . . . .	2.77319	2.99652
Kohlendioxyd { halbgebunden . . . . .	0.15849	
{ frei . . . . .	0.02651	
	oder 13.4 ccm (bei 0° und 760 mm Barometer)	



Als Summe der festen Bestandtheile wurden direct durch Abdampfen und Trocknen bei 180° pro Liter = 2.786 g gefunden. Dabei befindet sich neben den obigen Verbindungen auch noch eine geringe Menge organischer Substanz.

In Spuren kommen in dem Wasser schwefelsaure, borsaure und phosphorsaure Salze des Natriums, Lithiums, Aluminiums und Kaliums vor.

Es ist das Wasser der Marienquelle ein bromhaltiges Jodwasser, das besonders durch seinen reichlichen Gehalt an Jodverbindungen gegenüber den Chlormetallen ausgezeichnet ist.

München, den 6. Februar 1897.

57. A. Hantzsch und Martin Singer: Ueber die Produkte aus Diazokörpern und Benzolsulfinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

[Eingegangen am 9. Februar.]

Durch Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf Diazoniumsalze hat bekanntlich Koenigs<sup>1)</sup> den ersten Repräsentanten der Diazosulfone, das sogen. benzolsulfinsäure Diazobenzol,  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_2 C_6H_5$ , dargestellt; viel später hat v. Pechmann<sup>2)</sup>, angeregt durch die Isomerie der Diazosulfonate, das *p*-Nitroderivat  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_2 C_6H_5$  untersucht.

Auch wir haben alsbald nach Entdeckung der stereoisomeren Diazosulfonate innerhalb der Diazosulfone nach Stereoisomerien gesucht, und ein ziemlich reichhaltiges Versuchsmaterial gewonnen, jedoch ohne irgend welche Anzeichen für das Vorhandensein isomerer Formen beobachten zu können.

Diazosulfone wurden nicht nur aus Benzolsulfinsäure und Diazoniumsalzen, sondern auch durch deren Combination mit Diazoäthern und Diazoeyaniden gewonnen. Im letzteren Falle reagiren sogar die beiden Stereoisomeren nach der Gleichung:

$$R \cdot N:N \cdot CN + H \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 = R \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 + HCN,$$

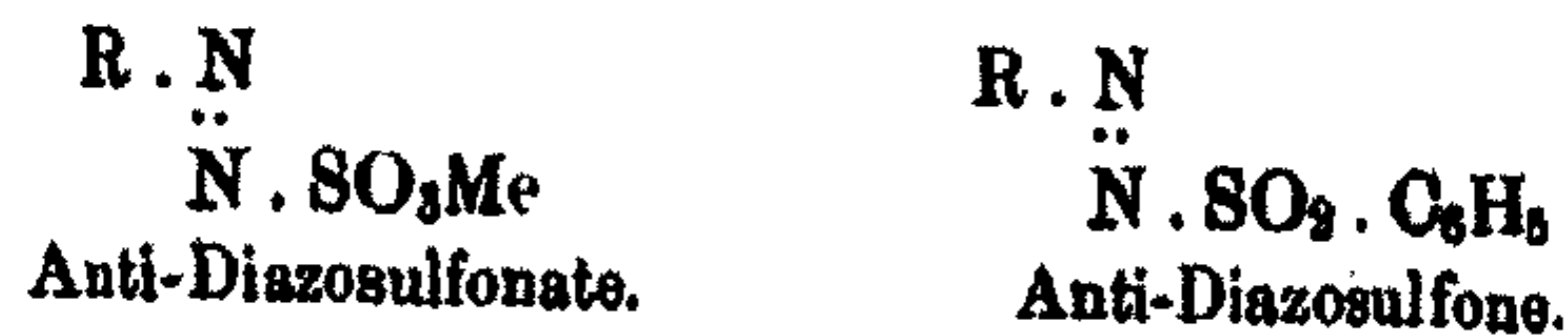
nur »kuppelt« das Syndiazoeyanid auch hier fast augenblicklich, das Antidiazoeyanid langsamer — aber die resultirenden Diazosulfone erwiesen sich stets als identisch.

Die verschiedenen substituirtten Benzoldiazosulfone, die der Naphthalinreihe u. s. w. sind gleich ihrem einfachsten Repräsentanten durch relative Beständigkeit, Indifferenz gegen Säuren und Alkalien, geringe Neigungen zur Abspaltung des Diazostickstoffs und nicht directe

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1232.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 861.

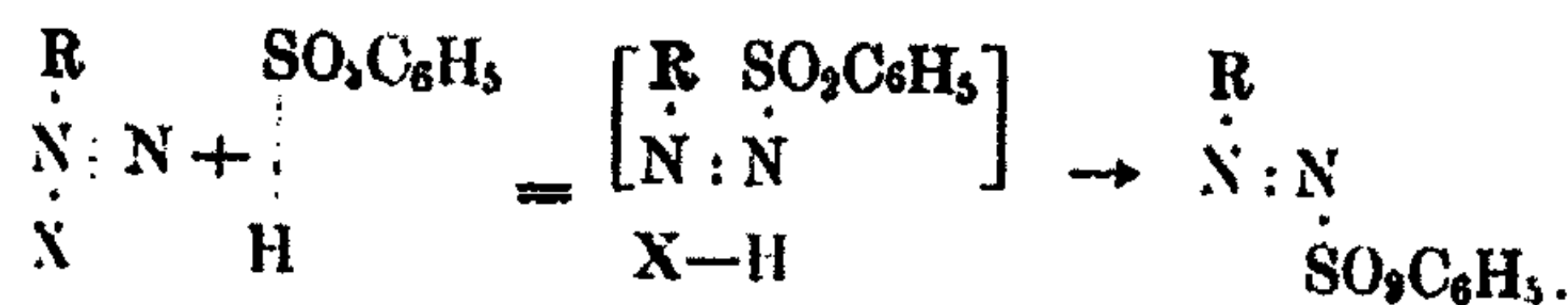
Kuppelungsfähigkeit den stabilen Diazosulfonaten vollkommen analog. Sie schmelzen stets unter lebhafter Zersetzung, aber nicht unter kräftiger Explosion. Es besteht also keine Veranlassung, an der analogen Configuration beider Körperklassen zu zweifeln: beide sind Antidiazokörper:



Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff werden sie nicht umgelagert, sondern, wenigstens in ätherischer Lösung, in Diazoniumchlorid und Benzolsulfinsäure rückwärts gespalten. Ersteres fällt aus, letztere bleibt gelöst.

Die »Syndiazosulfone«, die Analoga der labilen Syndiazosulfonate scheinen nicht existenzfähig zu sein, was nicht auffallend ist, wenn man sich daran erinnert, dass schon sehr viele Syndiazosulfonate sich mit ausserordentlicher Geschwindigkeit isomerisiren, und vielfach nur indirect nachgewiesen werden können.

Man hat also die Bildung der Antidiazosulfone aus Diazoniumsalzen und Benzolsulfinsäure, mit Rücksicht darauf, dass nach allen Analogien die Synverbindung auch hier primär gebildet, aber spontan zum Antisulfon isomerisirt wird, folgendermaassen zu formuliren:



Wie man sich die Bildung der Antidiazosulfone aus Diazoverbindungen (Syn- und Anti-Cyaniden) vorstellen kann, wird in einem besonderen Artikel im Zusammenhang mit Entwicklungen über die Natur der Syn- und Anti-Diazokörper und die Kuppelungserscheinungen dargelegt werden.

Von den verschiedenen Diazosulfonen sind auffallender Weise einige Orthoverbindungen höher schmelzend und stabiler, als die isomeren Paraverbindungen. Dies gilt namentlich für die Anisidinderivate. Auffallend ist endlich, dass Orthodiazobenzoësäure mit Benzolsulfinsäure ein von dem isomeren, völlig normal sich verhaltenden Sulfon aus Paradiazobenzoësäure so abweichendes Condensationsproduct erzeugt, dass letzteres überhaupt nicht zu den Diazosulfonen gerechnet werden kann, sondern eine besondere Constitution besitzen muss.

Es folgt zunächst die ganz kurze Beschreibung der noch nicht bekannten Diazosulfone.

Paratoluol-Diazophenylsulfon (*p*)CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · N:N · SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> aus Diazo-*p*-Toluidin und Benzolsulfinsäure in wässriger Lösung

direct ausfallend, krystallisirt aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln vom Zersetzungspunkt  $90^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}N_2SO_7$ .

Procente: S 12.30.

Gef. » » 12.08.

Orthoanisol-Diazophenylsulfon(o) $CH_3O.C_6H_4.N:N.SO_2.C_6H_5$ . Aus Orthoanisidin, welches sich nur in stark saurer Lösung diazotiren lässt, entsteht durch Benzolsulfinsäure eine zuerst meist ölige Fällung, deren Aetherextract erst langsam erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in geringer Ausbeute goldglänzende Nadeln vom Schmp.  $104^{\circ}$  erzeugt. Das Anisidinderivat wird zwar durch verdünnte Säuren und Alkalien ebensowenig wie die anderen Diazosulfone angegriffen, aber in Eisessiglösung beim Erwärmen besonders leicht unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}N_2SO_3$ .

Procente: S 11.59.

Gef. » » 11.32.

Das isomere Paradiazosulfon aus Paranisidin, ebenfalls nur in schlechter Ausbeute erhältlich, schmilzt schon bei  $73-74^{\circ}$ , also  $40^{\circ}$  tiefer als das Orthoderivat.

*p*-Chlorbenzol-Diazophenylsulfon(*p*) $ClC_6H_4.N:N.SO_2.C_6H_5$  wird aus *p*-Chlordiazoniumchlorid in üblicher Weise sehr glatt erhalten, und lässt sich selbst aus heissem Alkohol unzersetzt umkrystallisiren. Gelbe Nadeln vom Schmp.  $102-103^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_9ClN_2SO_2$ .

Procente: C 51.33, H 3.20.

Gef. » » 51.14, » 3.54.

Wegen der besonders glatten Bildung dieses Sulfons wurde durch Abänderung der Versuchsbedingungen und Anwendung sehr niedriger Temperaturen eingehend nach einem Isomeren gesucht, indess ohne Erfolg.

Syn-Chlorbenzol-Diazocyanid und Benzolsulfinsäure reagiren in wässrig-alkoholischer Lösung selbst bei  $-10^{\circ}$  fast augenblicklich. Das sofort ausgeschiedene gelbgrüne Pulver schmolz bereits direct bei  $102^{\circ}$  und war auch im Uebrigen mit dem normalen Diazosulfon identisch. Das stereoisomere Antidiazocyanid reagirte auch schon bei  $-10^{\circ}$ , indess wie zu erwarten, bedeutend langsamer, ergab aber ebenfalls dasselbe Sulfon.

*p*-Brombenzol-Diazophenylsulfon  $Br.C_6H_4.N:N.SO_2.C_6H_5$  in ganz analoger Weise isolirt, gelbrothe Nadeln vom Schmp.  $116^{\circ}$  bildend, diente zur Constatirung der Reducirbarkeit auch dieser Diazosulfone zu Hydrazinderivaten. In Eisessiglösung wird durch Zinkstaub das *p*-Bromphenylsulfazid vom Schmp.  $162^{\circ}$  erhalten.



Tribrombenzol-Diazophenylsulfon,  $2,4,6\text{-Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{.N:N.SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . Auch das aus symmetrischem Tribromanilin erhaltene Tribromdiazobenzolsulfat, aus welchem Kaliumsulfat nur ein einziges, nicht isomerisierbares Diazosulfonat, anscheinend der Synreihe zugehörig, erzeugt<sup>1)</sup>, giebt mit Benzolsulfinsäure, zweckmässig unter Zusatz von Natriumacetat, nur ein den übrigen analoges, also der Antireihe zugehöriges Diazosulfon. Das sofort ausfallende, in Alkohol schwer lösliche und beim Erhitzen damit Tribrombenzol liefernde Product wird durch langsames Eindampfen seiner mit etwas Alkohol versetzten ätherischen Lösung rein vom Verpuffungspunkt  $122^\circ$ , gewonnen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}_3\text{N}_2\text{SO}_2$ .

Procente: Br 49.69.

Gef. » » 49.56.

Das in den üblichen Lösungsmitteln schwer lösliche Tribromderivat wird selbst von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte unverändert aufgenommen und durch Wasser intact gefällt. Erst heisse Schwefelsäure und kochende Kalilauge zersetzen es unter Stickstoffentwicklung.

Bei dem bereits von v. Pechmann beschriebenen *p*-Nitrobenzol-Diazophenylsulfon konnten wir ebenso wenig irgend welche Andeutungen von Isomerie wahrnehmen, trotzdem wir das Sulfon auch aus *p*-Nitrodiazobenzolmethyläther und den beiden stereoisomeren *p*-Nitrodiazocyaniden darstellten. Stets erschien sofort das bei  $136^\circ$  schmelzende, nicht kuppelnde Product. Auch hier reagierte das Syn-diazocyanid sofort, das Antidiazocyanid langsam.

$\alpha$ -Naphthalin-Diazophenylsulfon,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{.N:N.SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , ist in organischen Flüssigkeiten leicht löslich, aber auch leicht zersetzlich, und wird am besten durch freiwilliges Verdunsten seiner ätherischen Lösung in goldfarbenen schimmernden Blättchen vom Schmp.  $95^\circ$  gewonnen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_2$ .

Procente: S 10.80.

Gef. » » 10.53.

Das  $\beta$ -Naphthalindiazosulfon ist nur sehr schwierig rein zu erhalten, wie denn auch das Diazosulfonat nur als eine sich freiwillig zersetzende Fällung zu gewinnen ist.

*p*-Diazobenzoësäure-Phenylsulfon (*p*) $\text{COOH.C}_6\text{H}_4\text{.N:N.SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  wurde aus dem Chlorid der *p*-Diazobenzoësäure in üblicher Weise als ein sofort ausfallender gelbrother Krystallbrei erhalten, der aus heissem Alkohol umkrystallisirt, granatrothe Nadeln vom Zersetzungspunkt  $122\text{--}123^\circ$  bildet.

<sup>1)</sup> Hantzsch und Schmiedel, Diese Berichte 30, 79.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}N_2SO_4$ .

Procente: S 11.05.

Gef. » » 10.73.

Die Verbindung ist hinsichtlich der Unfähigkeit zu kuppeln und in allen sonstigen Eigenschaften den vorher besprochenen Diazosulfonen, nicht aber dem nachher zu behandelnden Ortho-Condensationsproduct analog; sie löst sich ferner, wieder in Gegensatz zu letzterem, entsprechend dem Vorhandensein von Carboxyl in Alkali, Ammoniak und Soda zu gelbrothen Salzen, und wird durch Ansäuern unverändert wieder gefällt.

Aus Diazophenolen und Benzolsulfinsäure konnten charakteristische Reactionsproducte nicht gewonnen werden. Die aus Ortho- und Para-Diazophenolchlorid durch Silberoxyd erhaltenen Lösungen der freien Diazophenole werden hierdurch in gelbe, leicht zersetzliche und verschmierende Oele verwandelt, ebenso das Dibrom-*p*-Diazophenol.

#### Condensationsproduct aus Orthodiazobenzoësäure und Benzolsulfinsäure.

Wird freie Diazoanthranilsäure, oder auch ihr bequemer zu erhaltenes Semichlorid,  $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} N_2 \\ CO \end{smallmatrix}\rangle O + C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} N_2 \cdot Cl^1) \\ COOH \end{smallmatrix}\rangle$  mit berechneter Menge von Benzolsulfinsäure in wässriger Lösung oder besser in einer Lösung von Natriumacetat zusammengebracht, so scheidet sich fast augenblicklich ein voluminöser weisser Niederschlag ab, dessen Bildung im Filtrate ebenfalls noch zu beobachten ist. Die vereinigten Ausscheidungen erscheinen durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in Form eines mikrokrySTALLINISCHEN Pulvers, aus heissem Eisessig in kleinen, blendend weissen Prismen vom Zersetzungspunkt 169–170°. Zuzolge der Analyse ist dieses Orthocondensationsproduct isomer der Paraverbindung, ist also gemäss der Gleichung



entstanden.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}N_2SO_4$ .

Procente: C 53.70, H 3.43, S 11.03.

Gef. » » 52.95, » 3.77, » 11.50.

Der Orthokörper unterscheidet sich jedoch vom Parakörper schon physikalisch in jeder Hinsicht; er ist farblos, schmilzt 47° höher, und ist durch seine geringe Löslichkeit in allen indifferenten Lösungs-

<sup>1)</sup> Hantzsch u. Davidson, diese Berichte 29, 1535.

mitteln ausgezeichnet. In relativ grösster Menge wird er von heissem Alkohol, Essigester und Aceton aufgenommen.

Die deshalb nahe liegende Annahme der Polymerie ist jedoch durch die folgenden Molekulargewichtsbestimmungen ausgeschlossen, welche bei der Schwerlöslichkeit der Substanz nach der Siedemethode in Essigester- bzw. Aceton-Lösung vorgenommen werden mussten. Es ergab sich unzweideutig die einfache Molekularformel:

1)	In Essigester (Constante 26.1)	Mol.-Gew. Gef. 282	} Mol. Gew. Ber.
2a)	» Aceton ( » 16.7)	» » 307	
2b)	» » » »	» » 283	

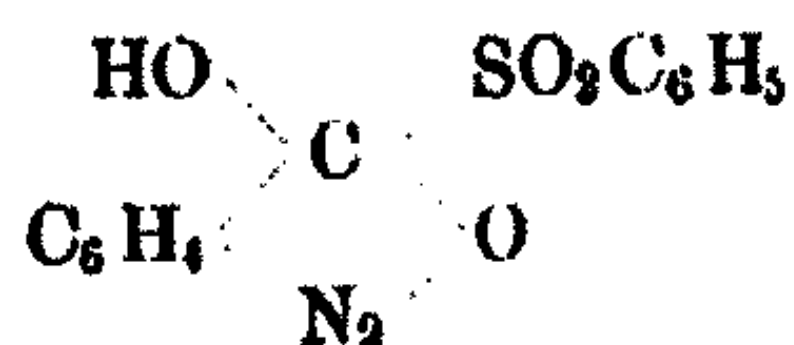
Noch auffallender sind die chemischen Unterschiede: Das Ortho-condensationsproduct ist an sich viel beständiger, wird durch kochendes Wasser, ja selbst durch kochende concentrirte Salzsäure nicht merklich angegriffen, was allerdings z. Th. wohl mit seiner Unlöslichkeit zusammenhängt, und lässt sich aus siedendem Eisessig ohne Stickstoffentwicklung umkrystallisiren.

Von Alkalicarbonaten wird es bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie gar nicht angegriffen; es kann also nicht, wie der darin leicht lösliche Parakörper, eine echte Säure sein, bzw. nicht die Carboxylgruppe enthalten. Sehr unbeständig ist es, wieder im Gegensatz zum Paraderivat, gegenüber Ammoniak und Aetzkalkien. Von ersterem wird es unter rapider Stickstoffentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit gelöst, und von Alkalien, wenigstens bei bestimmter Concentration, anscheinend in seine Componenten, d. i. in diazoanthranilsaures und benzolsulfinsaures Salz gespalten. Dieses Verhalten gegen alkalische Flüssigkeiten wird nachher noch besprochen werden. Endlich kuppelt das Orthoderivat mit alkalischem  $\beta$ -Naphtol sofort, das Paraderivat gar nicht.

Nach alledem kann ersteres nicht wie das letztere die Carbonsäure eines Diazosulfons



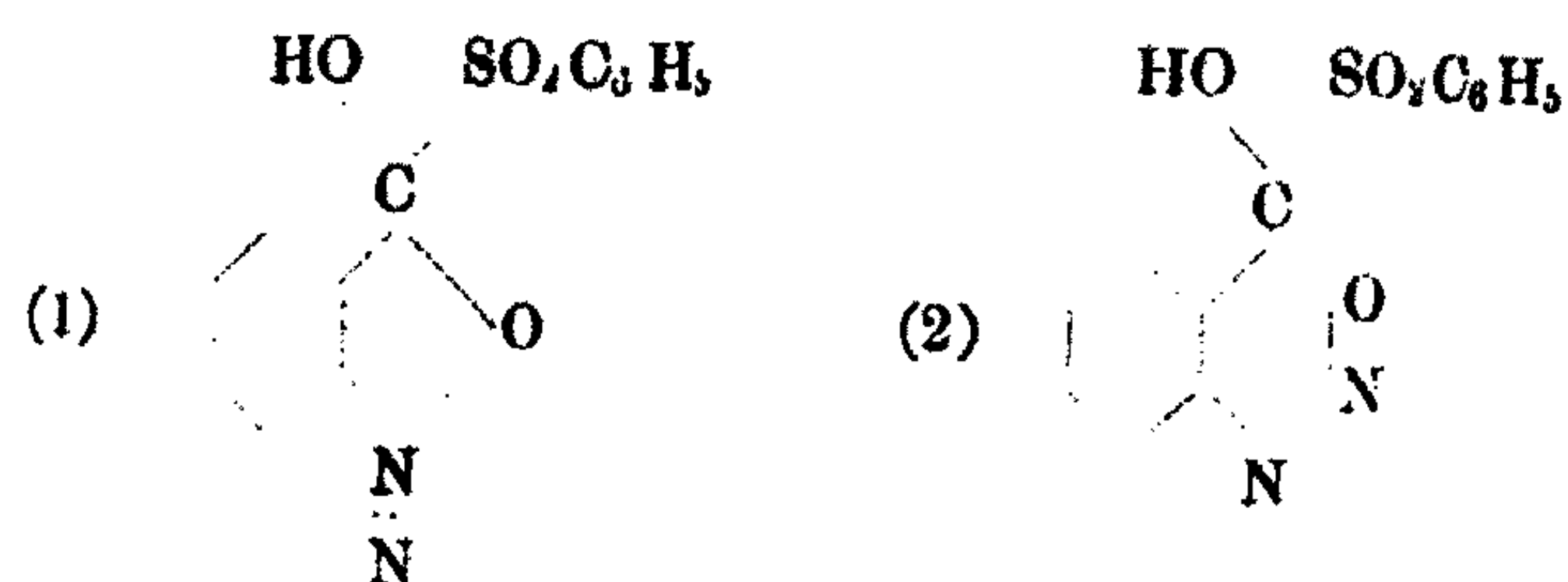
sein, sondern dürfte der folgenden Formel entsprechen:



also durch Anlagerung der Benzolsulfinsäure an das Carbonyl der Diazoanthranilsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \langle \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N}_2 \end{smallmatrix} \rangle$  entstanden sein.

Diese Formel könnte man entweder zu der eines »inneren Diazoniumsalzes« (1), oder zu der eines »inneren Syndiazoanhydrides« (2) auflösen:





Beide Formeln tragen der Indifferenz gegen Soda, der Spaltbarkeit durch Alkalien und der Kupplungsfähigkeit bei Anwesenheit von Alkali etwa gleich gut Rechnung; die erstere Formel dürfte zur Farblosigkeit des Productes besser passen, die letztere der geringen Empfindlichkeit gegen Säuren und überhaupt der relativen Beständigkeit der Substanz vielleicht einen besseren Ausdruck verleihen.

Spaltung des Condensationsproductes. Nach dem Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf  $120-230^\circ$  ist als Zersetzungsproduct der Orthodiazobenzoësäure Salicylsäure in langen Nadeln abgeschieden, während die Sulfinsäure in ihre bekannten Zersetzungsproducte übergegangen ist. Concentrirte Salzsäure unter gleichen Bedingungen wirkt analog, nur dass sie die Salicylsäure direct in Phenol überführt.

Verhalten gegen Alkalien. Abgesehen von der oben bereits erwähnten Indifferenz gegen Alkalicarbonate und der totalen Zerstörung durch Ammoniak wirkt Alkali je nach der Concentration sehr verschieden ein. Sehr verdünnte Alkalien geben, wie mit Diazoniumsalzen, eine dauernd gelb bleibende Lösung, concentrirte Alkalien unter vorübergehender Gelbfärbung eine farblose Lösung. Von  $\frac{1}{10}$ -Normalnatron braucht 1 Mol. des Condensationsproductes etwa 2 Mol. zur Lösung, was mit der Annahme übereinstimmt, dass hierbei Benzolsulfinsaures Natrium und diazoanthranilsaures Natrium gebildet werden. Beim vorsichtigen Ansäuern der verdünnt alkalischen Lösungen wird das ursprüngliche Condensationsproduct wieder gefällt; merkwürdigerweise scheint es aber aus den durch concentrirtes Alkali erhaltenen Lösungen nicht glatt regenerirt werden zu können. Dieselben ergeben nach dem Ansäuern in ätherischen Extract stets eine erhebliche Menge von Benzolsulfinsäure, während die wässrige saure Flüssigkeit, wie durch Kupplung nachzuweisen ist, Diazoanthranilsäure enthält. Ebenso merkwürdig ist die Schwierigkeit, letztere in dieser Lösung in Salicylsäure überzuführen. Dies gelingt erst nach mehrtägigem Erhitzen auf dem Wasserbade; alsdann liess sie sich, und zwar ohne eine Spur beigemengter, d. h. wohl in Benzolsulfonsäure verwandelter Benzolsulfinsäure, mit Aether extrahiren. Bemerkenswerth ist auch, dass die Eisenchlorid-Reaction\* der Salicylsäure schon durch sehr geringe Mengen von Benzolsulfinsäure verdeckt wird.

Bisweilen entstand auch, jedoch unter nicht genau zu ermittelnden Bedingungen, beim Destilliren der erwähnten, erst stark alkalischen, dann angesäuerten Lösung eine kleine Menge von Diphenylsulfon (Schmp. 128°), dessen Bildung sich ebenfalls nicht leicht erklären lässt.

Bemerkenswerth ist endlich das Verhalten des Condensationsproductes gegen höchst concentrirte Alkaliläugen. Beim Verreiben damit wird die weisse Substanz in einen intensiv gelben Brei eines Natron- bzw. Kali-Salzes verwandelt, welches, sofort auf Thon abgepresst, ein gelbes Pulver darstellt und eine ebenfalls intensiv gelbe Lösung erzeugt. Sowohl das feste Salz als auch seine wässrige Lösung kuppeln kräftig, regeneriren beim Ansäuern die ursprüngliche weisse Muttersubstanz, werden aber durch längere Einwirkung alkalischer Flüssigkeiten unter Stickstoffentwicklung entfärbt.

Die Untersuchung dieses Condensationsproductes und seines farbigen Salzes, welches vielleicht einen Repräsentanten der Syndiazosulfone darstellen könnte, wird fortgesetzt.

58. A. Hantzsch und Martin Singer: Zur Kenntniss des Benzoyldiazobenzols.

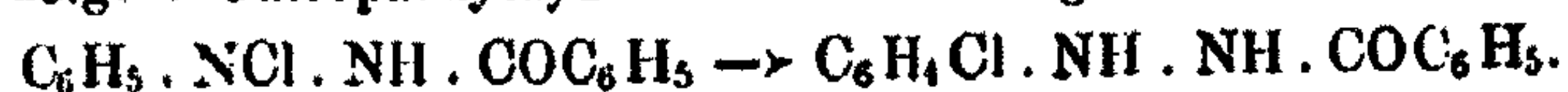
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 9. Februar.)

Im Anschluss an unsere vorstehenden Versuche über Diazosulfone haben wir uns auch mit dem bisher einzig bekannten Repräsentanten der offenen Diazoketone, dem von E. Fischer durch Oxydation von Benzoylphenylhydrazin mittelst Quecksilberoxyd dargestellten Benzoyldiazobenzol,  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CO \cdot C_6H_5$ , beschäftigt. Auch hier haben sich freilich keine für die Stereochemie der Diazokörper bedeutsamen Resultate ergeben. Jedoch ist wenigstens ein bemerkenswerthes Resultat zu verzeichnen. Gelegentlich des erfolglosen Versuches, das Benzoyldiazobenzol durch Salzsäuregas zu isomerisiren, wurde die Bildung eines Chlorwasserstoff-Additionsproductes beobachtet, welches sich als Benzoylorthochlorphenylhydrazin,  $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NHCOC_6H_5$ , erwies, da es sich glatt in Benzoesäure und Orthochlorphenylhydrazin spalten liess. Dieser eigenthümliche Vorgang ist wohl so zu deuten, dass sich die Salzsäure zuerst an die Gruppe  $\cdot N : N \cdot$  hinzuaddirt, und zwar so, dass das Chlor in die Nähe des positiveren Phenyls und nicht in die des negativeren Carbonyls tritt:



Dieses primär anzunehmende Chlorstickstoffderivat wird jedoch nach mehrfach aufgefundenen Analogien sein Chloratom mit einem benachbarten Orthowasserstoffatom des Benzols auswechseln und so das obige *o*-Chlorphenylhydrazinderivat erzeugen:



Leitet man in eine ätherische, mit Eis gekühlte Lösung von Benzoyldiazobenzol trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, entfernt hierauf die überschüssige Salzsäure durch Ausschütteln mit Eiswasser, so scheidet sich an der Berührungsstelle der ätherischen und wässrigen Schicht ein blendend weisser Krystallbrei ab, von dem durch Verdunsten des Aethers noch eine weitere Menge gewonnen werden kann. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt, hat er den Schmp.  $152^\circ$  und ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}$ .

Procente: C 63.27, H 4.47, N 10.90, Cl 14.40.

Gef. " " 63.36, " 5.10, " 11.33, " 14.50.

Die Substanz reducirt als Hydrazinderivat energisch Fehling's Lösung; sie konnte danach nur

Benzoylchlorphenylhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ ,  
oder

Chlorbenzoylphenylhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ,  
sein. Zur Entscheidung dieser Frage und zugleich zur Bestimmung der Eintrittsstelle des Chlors in den Benzolkern wurde die Substanz mit concentrirter Salzsäure einige Stunden lang bei  $100^\circ$  digerirt. Die nach dem Erkalten in der sauren Flüssigkeit abgeschiedenen Krystalle waren frei von Chlor und erwiesen sich nach der Sublimation als reine Benzoesäure. Auch der Aetherextract der sauren Lösung enthielt nur Benzoesäure, nicht Chlorbenzoesäure. Aus der mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit wurde nach Abdampfen der überschüssigen Salzsäure und Entfärbung mit etwas Thierkohle durch Alkali ein anfangs schwer erstarrendes Oel gefällt, welches jedoch durch nochmaliges Aufnehmen mit Salzsäure durch Ammoniak krystallinisch vom Schmp.  $48^\circ$  erhalten und dadurch mit dem zuerst von Willgerodt dargestellten Orthochlorphenylhydrazin identificirt wurde.

Damit ist das Salzsäureadditionsproduct des Benzoyldiazobenzols als Benzoylorthochlorphenylhydrazin erwiesen.



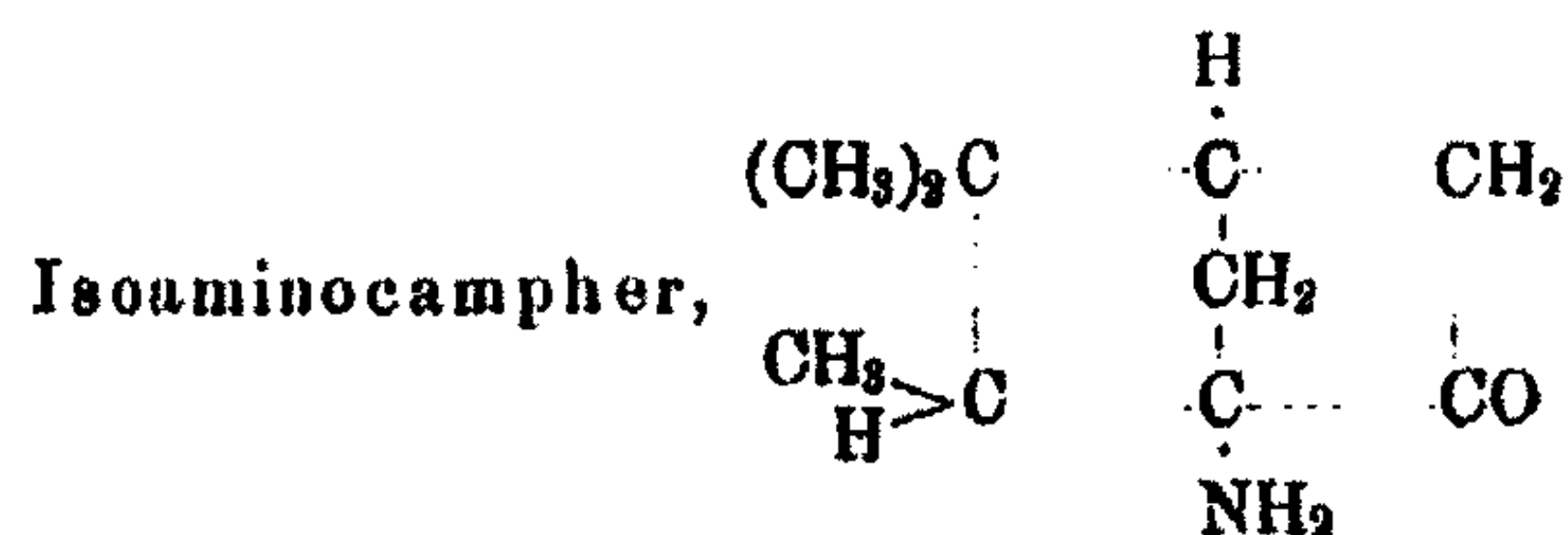
## 59. Ferd. Tiemann: Ueber Campher.

(3. Mittheilung.)

[Aus dem Berl. I. chem. Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 8. Februar.)

Die Oxime cyclischer Ketone werden durch Mineralsäuren in der Regel verändert. So geht z. B. Tanacetoxim,  $C_{10}H_{17}NO$ , wenn es mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt wird, unter Wasserabspaltung in ein Cymidin, das sogenannte Carvacrylamin,  $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot C_3H_7)$ , über<sup>1)</sup>, und Carvoxim,  $C_{10}H_{15}NO$ , wird durch Schwefelsäure in Amidothymol<sup>2)</sup>,  $C_{10}H_{15}NO$  ( $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot C_3H_7 \cdot OH$ ), umgewandelt. Zu den durch wasserentziehende Mittel leicht veränderlichen Oximen cyclischer Ketone gehört auch das Campheroxim.



Wenn man Campheroxim (10 Theile) mit 100 Theilen Wasser übergiesst und zu dem Gemisch 100 Theile concentrirter Schwefelsäure zunächst langsam, bis alles Oxim sich gelöst hat, später in grösseren Portionen fügt, um eine starke Temperatursteigerung zu bewirken, so erhält man eine hellgelbe klare Lösung. Verdünnt man diese mit der dreifachen Menge Wasser, so lässt sich nach dem Erkalten durch Aetherextraction unschwer das unveränderte Campheroxim, sowie das bei der Reaction gebildete Campholennitril abtrennen. Fügt man darauf Natronlauge hinzu, so wird eine Base abgeschieden, welche man durch Ausäthern isoliren kann. Diese Base ist Isoaminocampher. Noch bequemer lässt sich derselbe gewinnen, wenn man zur Zersetzung des Campheroxims concentrirte Jodwasserstoffsäure vom Vol.-Gew. 1.96 anwendet. Das Campheroxim wird mit der doppelten Gewichtsmenge Jodwasserstoffsäure vorsichtig erhitzt, indem man von Zeit zu Zeit behufs Mässigung der zuweilen stürmisch eintretenden Reaction die Flamme entfernt. Die Umsetzung ist zu Ende gekommen, wenn eine sichtbare Einwirkung nicht mehr stattfindet. Das Reactionsgemisch verdünnt man mit der dreifachen Menge Wasser. Die Flüssigkeit wird darauf mit Aether ausgeschüttelt, um das unzersetzte Campheroxim und das gebildete  $\beta$ -Campholennitril zu entfernen, sodann

<sup>1)</sup> F. W. Semmler, diese Berichte 25, 3352.<sup>2)</sup> O. Wallach, Ann. d. Chem. 279, 369.

alkalisch gemacht und wiederum mit Aether extrahirt. Die beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Base geht unter 10 mm Druck bei 120°, unter 25 mm Druck bei 133—135° über. Kleine Mengen von  $\beta$ -Campholenamid, welche der rohen Base beigemischt sind, bleiben unter diesen Umständen in dem Destillationsgefäss zurück, da das Amid bei 10 mm Druck erst um 165° siedet.

Der so gewonnene Isoaminocampher stellt ein farbloses, dickflüssiges Oel dar von fischartigem Basengeruch, welches in reinem Zustande bei niedriger Temperatur zu grossen, wohl ausgebildeten, bei 39° schmelzenden Prismen erstarrt. Die Eigenschaften des Isoaminocamphers sind denen des bekannten, zuletzt von Claisen und Manasse<sup>1)</sup> näher untersuchten, durch Redaction von Isonitrosocampher erhaltenen Aminocamphers sehr ähnlich. Beide Basen bläuen rothes Lackmuspapier, ziehen aus der Luft Kohlensäure an, sind leicht löslich in Salzsäure und werden durch Alkalien aus dieser Lösung wieder gefällt. Isoaminocampher unterscheidet sich aber von dem bekannten Aminocampher schon durch sein Aussehen. Der erstere ist ein farbloses, dickflüssiges Oel, welches nach einiger Zeit zu ausgeprägten Krystallen erstarrt; der Aminocampher ist dagegen eine feste, paraffinartige Masse, die nach dem Ubersieden und Erstarren zwischen 110—115° wieder schmilzt. Ferner wirkt Isoaminocampher nicht auf Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, wie der Aminocampher, reducirend ein. Bei der Behandlung mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge tritt dagegen bei beiden Basen Carbylamingeruch auf. Von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroin und Essigäther werden beide Basen leicht aufgenommen.

Der Siedepunkt des Isoaminocamphers liegt etwas höher als der des Aminocamphers (243—245°), nämlich unter 760 mm Druck bei ca. 254°; der Isoaminocampher wird dabei aber grossentheils umgelagert, indem er in eine isomere Verbindung, das später beschriebene, sich völlig neutral verhaltende Dihydrocampholenimid übergeht.

Bei längerem Aufbewahren spaltet sich aus Isoaminocampher, wie aus Aminocampher, Ammoniak in geringen Mengen ab, das sich durch den Geruchsinn wahrnehmen lässt. Unter der Einwirkung von Benzoylchlorid und Acetylchlorid entstehen Benzoyl- und Acetyl-Derivate des Isoaminocamphers. Mit Benzaldehyd reagirt der Isoaminocampher unter Wasserabspaltung und anscheinend unter Bildung eines Benzylidenderivates,  $C_{10}H_{15}ON = CH \cdot C_6H_5$ , vom Schmp. 98°. Das Benzoylderivat schmilzt bei 128°. Ich habe diese Verbindungen noch nicht näher untersucht, weil bei der leichten Umlagerungsfähigkeit des Isoaminocamphers ihre Bildungsbedingungen sichere Gewähr dafür nicht bieten, dass sie noch directe Derivate dieser Base sind. Das

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 274, 88.



Verhalten des Isoaminocamphers gegen alkoholische Kalilauge und Chloroform charakterisirt diese Verbindung als primäre Base.

Analyse des Isoaminocamphers. Ber. für  $C_{10}H_{17}NO$ .

Proc.: C 71.85, H 10.18, N 8.83.  
 Gef. » » 71.14, 71.95, 71.42, 71.83, » 10.04, 10.42, 10.43, 10.81, » 8.57.  
 Volumgewicht bei  $20^{\circ} = 0.99855$   
 $n_D = 40^{\circ} 4' = 1.48128$

Molekularrefraction: Ber.  $C_{10}H_{17}NO = 47.66$ .

Gef. = 47.62.

Isoaminocampher ist im Gegensatz zu dem die Ebene des polarisirten Lichtstrahles als Chlorhydrat rechtsdrehenden Aminocampher im freien Zustande und in Salzlösungen optisch völlig inactiv. Bei der von Hrn. Professor von Mering in Halle vorgenommenen physiologischen Untersuchung des Isoaminocamphers hat sich herausgestellt, dass demselben nur schwach toxische Wirkungen zukommen.

Ein Oxalat der Base fällt krystallinisch aus, wenn man zu einer ätherischen Lösung derselben eine ätherische Lösung von Oxalsäure fügt. Das so entstehende Oxalat schmilzt bei  $145^{\circ}$ . Das Chlorhydrat des Isoaminocamphers wird erhalten, wenn man trockene Salzsäure in die ätherische Lösung der Base leitet. Es ist aus Alkohol und Aether umzukrystallisiren und schmilzt bei  $89^{\circ}$ .

Analyse Ber. für  $C_{10}H_{17}NO \cdot HCl$ .

Procente: C 58.97, H 8.85, N 6.88, Cl 17.44.

Gef. » » 58.97, » 9.21, » 6.91, » 17.34, 17.16.

Das Platindoppelsalz des Isoaminocampherchlorhydrats fällt in hellgelben Krystallen auf Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des Chlorhydrats aus.

Analyse: Ber. für  $(C_{10}H_{17}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: C 32.29, H 4.84, Pt 26.17.

Gef. » » 33.03, » 5.08, » 26.39, 26.23, 26.37.

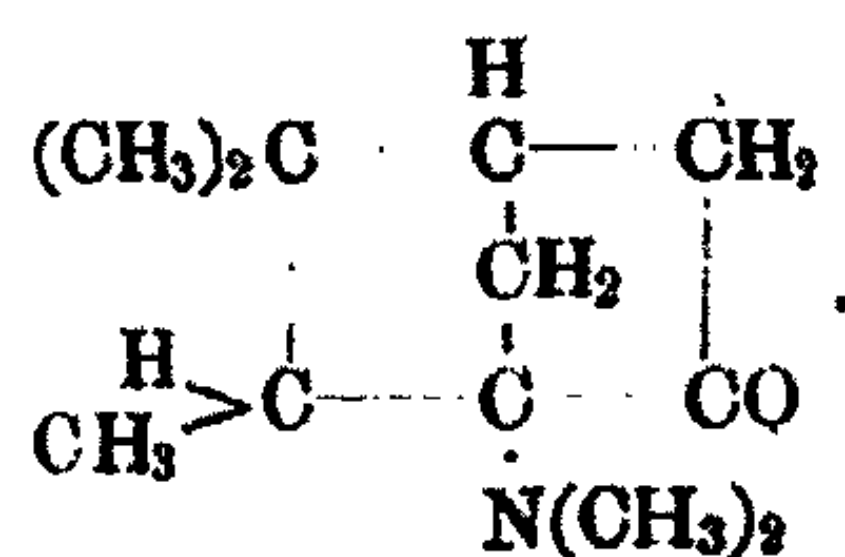
Das Golddoppelsalz scheidet sich in rothgelben Krystallblättchen auf Zusatz von Goldchlorid zu der wässrigen Lösung des Chlorhydrats aus. Es ist, wie die meisten Golddoppelsalze der Campherreihe, durch Löslichkeit in Aether ausgezeichnet.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$ .

Procente: C 23.70, H 3.55, Au 38.81,

Gef. » » 24.08, » 3.69, » 38.67, 38.69.

Dimethylisoaminocampher,



Das Jodhydrat des Dimethylisoaminocamphers bildet sich, wenn man Jodmethyl auf freien Isoaminocampher reagiren lässt. Die Ein-



wirkung erfolgt ziemlich stürmisch, weshalb man diese Umwandlung zweckmässig in einer Aetherlösung vornimmt, aus der sich das entstandene Salz in fast farblosen, glänzenden Blättchen ausscheidet. Es lässt sich aus Alkohol auf Zusatz von Aether umkrystallisiren und bildet gelblich gefärbte Krystalle, welche sich bei längerer Berührung mit der Luft zersetzen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}ON \cdot (CH_3)_2 \cdot HJ$ .  
 Procente: C 44.58, H 6.81, J 39.32.  
 Gef. » 44.14, » 7.15, » 39.01.

Aus der wässrigen Lösung des Dimethylisoaminocampherjodhydrats wird die dimethylirte Base durch Natronlauge in Freiheit gesetzt. Sie stellt ein Oel dar, welches im Geruch Aehnlichkeit mit dem Isoaminocampher hat, aber noch intensiver riecht, sich bedeutend leichter als der Isoaminocampher zersetzt und bei niedriger Temperatur zu Nadeln erstarrt.

Die Base siedet unter Atmosphärendruck bei 268—274°, erleidet dabei aber theilweise Zersetzung.

Wenn man die aus der wässrigen Lösung des Jodhydrats in Freiheit gesetzte Base in Aether aufnimmt, die ätherische Lösung durch Kaliumhydroxyd trocknet und in die Lösung darauf gasförmige Salzsäure leitet, so scheidet sich das bei 140° schmelzende Chlorhydrat des Dimethylisoaminocamphers in Krystallen aus. Beim Versetzen der wässrigen Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid krystallisirt nach längerem Stehen das Platindoppelsalz in schönen gelben Nadeln.

Platinbestimmung: Ber. für  $(C_{12}H_{21}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$ .  
 Procente: Pt 24.34.  
 Gef. » » 24.44.

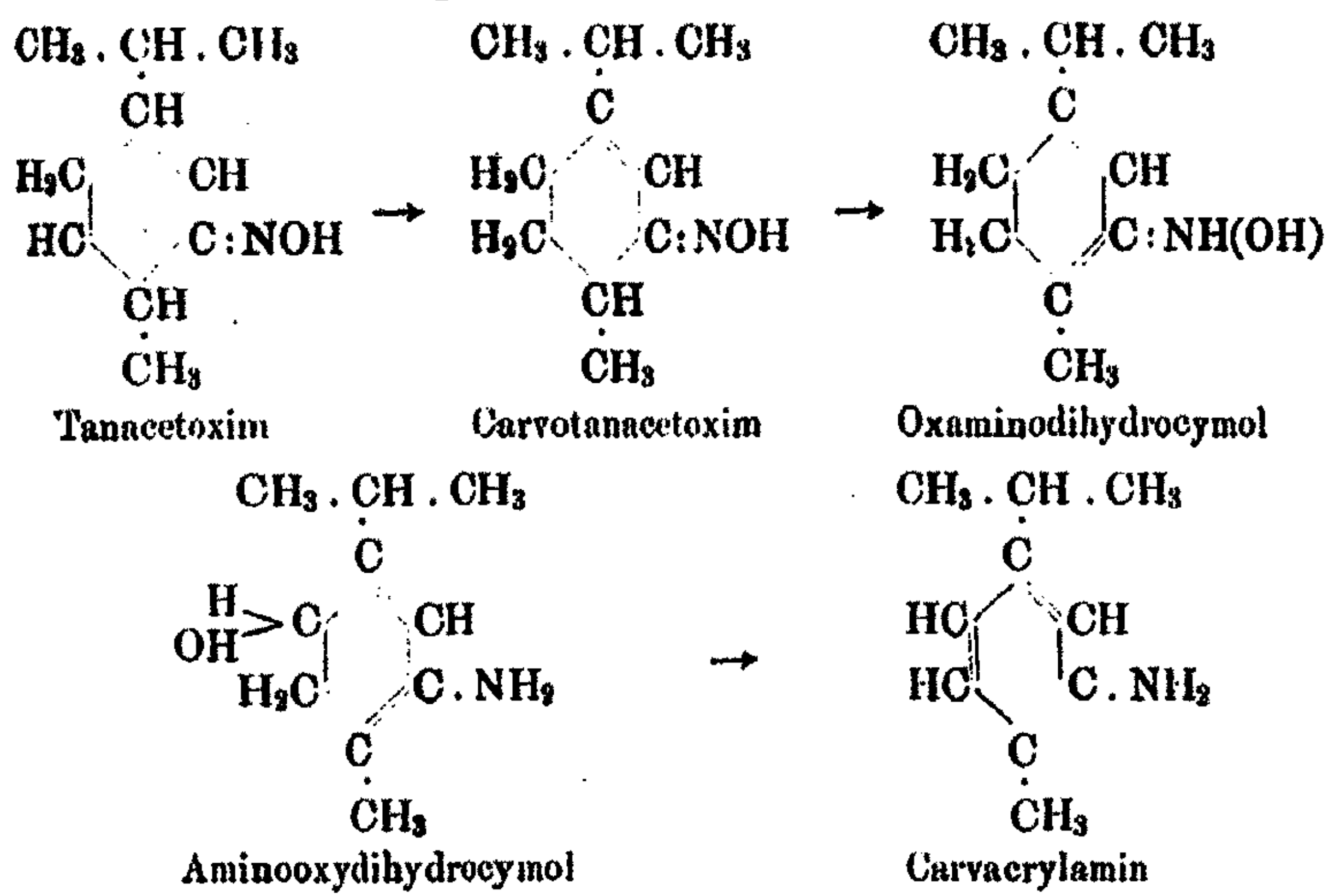
#### Constitution des Isoaminocamphers.

Die Bildung von Carvaacrylamia aus Tanacetoxim lässt sich unter Zugrundelegung der zuletzt von F. W. Semmler<sup>1)</sup> für Tanacetone aufgestellten Formel in ungezwungener Weise deuten, wenn man annimmt, dass Tanacetoxim zunächst in das ungesättigte Carvotanacetoxim verwandelt wird, und dieses das Oxaminoderivat eines dihydrirten Cymols liefert.

Es ist bekannt, dass Phenylhydroxylamin unter der Einwirkung von Säuren in *p*-Amidophenol übergeht. Das Oxaminoderivat eines dihydrirten Cymols sollte unter gleichen Bedingungen in das Aminoderivat eines Oxydihydrocymols übergeführt werden, und das letztere unter Wasserabspaltung Carvaacrylamia geben.

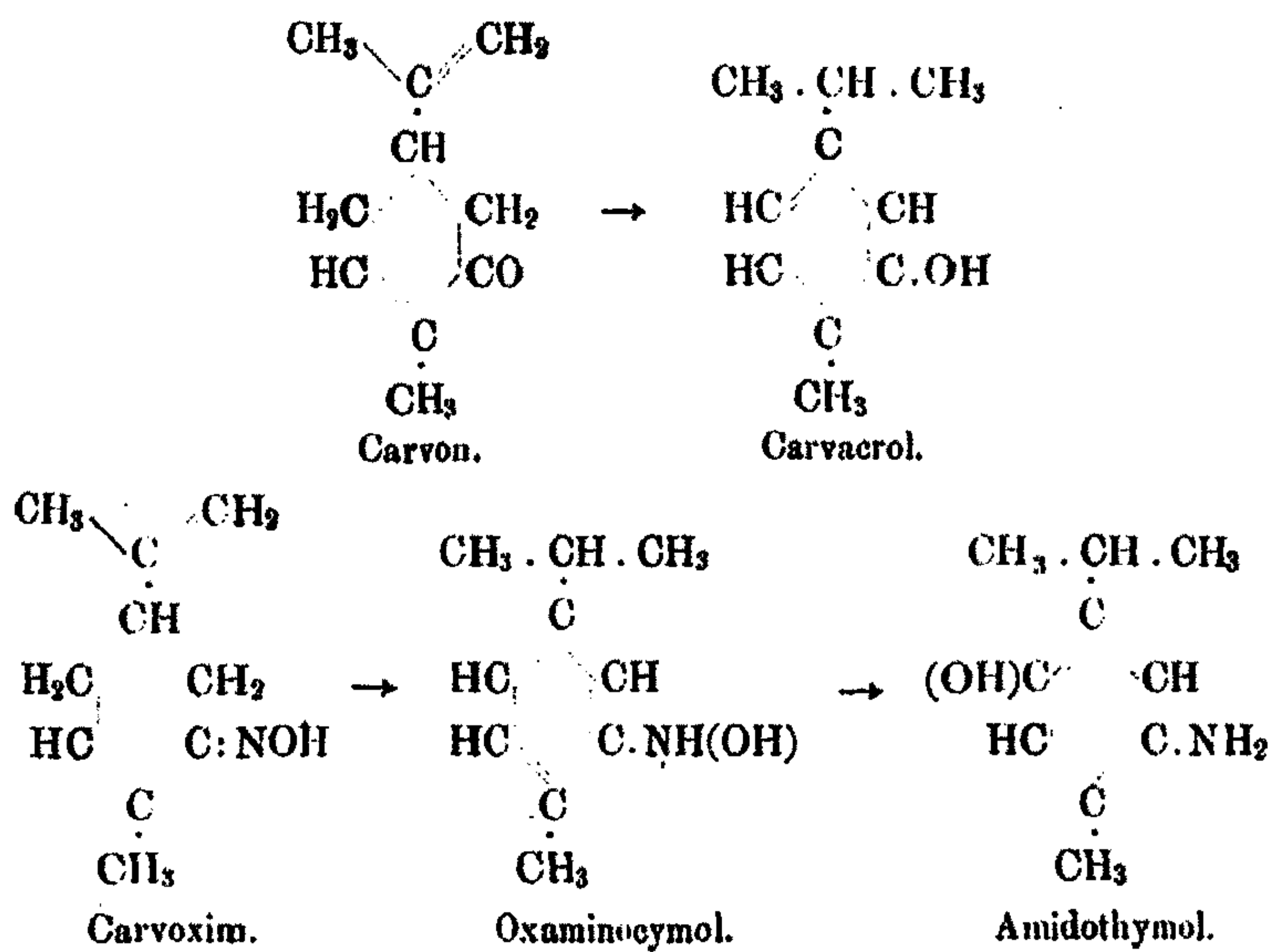
<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3352.

Die nachstehenden Formeln erläutern die einzelnen Phasen der erörterten Umwandlungen:

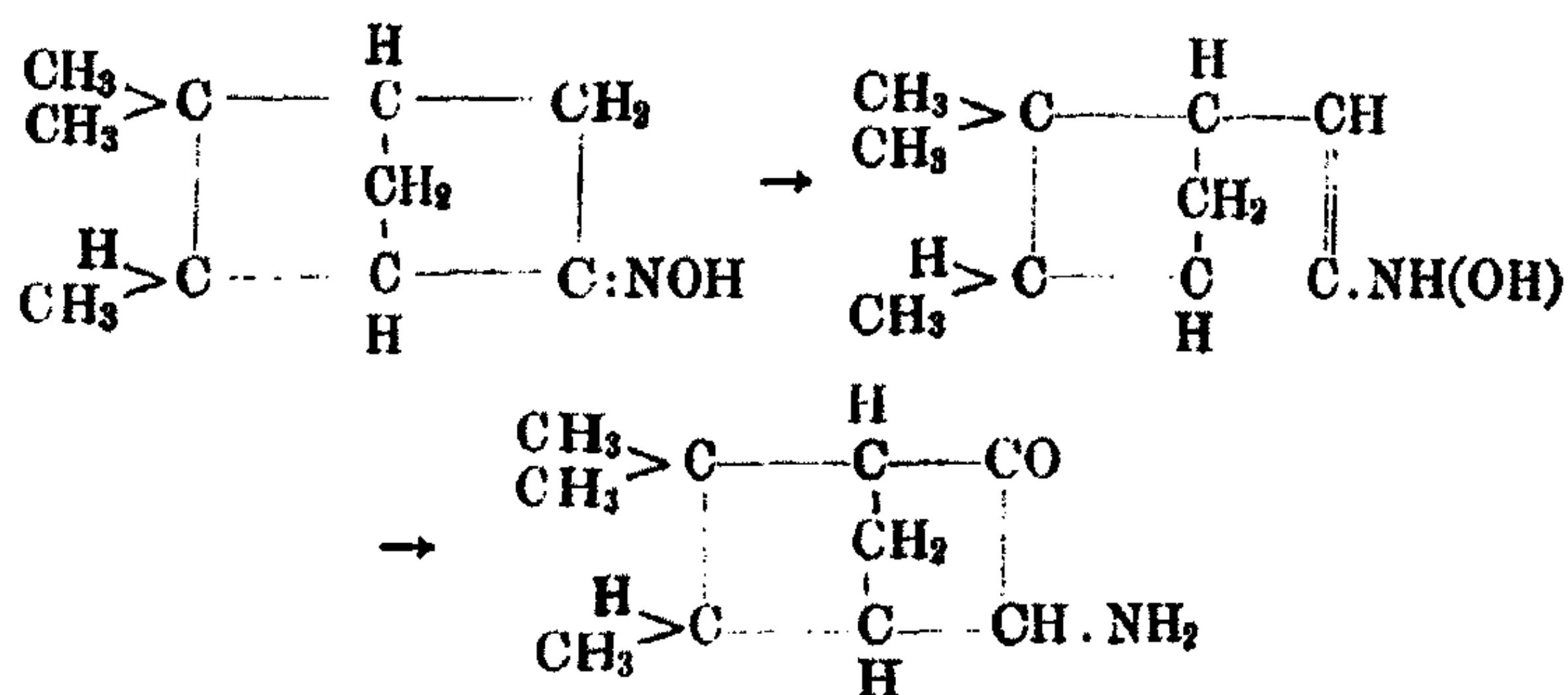


Die von Wallach beobachtete Bildung von *p*-Amidothymol aus Carvoxim ist zweifellos ein analoger Process. In diesem Falle entsteht, ebenso wie aus Carvon, Carvacrol, aus Carvoxim in der ersten Phase, wie dies Wallach bereits dargelegt hat, ein Oxaminderivat des *p*-Cymols, welches ebenso, wie Phenylhydroxylamin in *p*-Amidophenol, in Amidothymol umgewandelt wird.

Diese Uebergänge versinnbildlichen die nachstehenden Formeln:



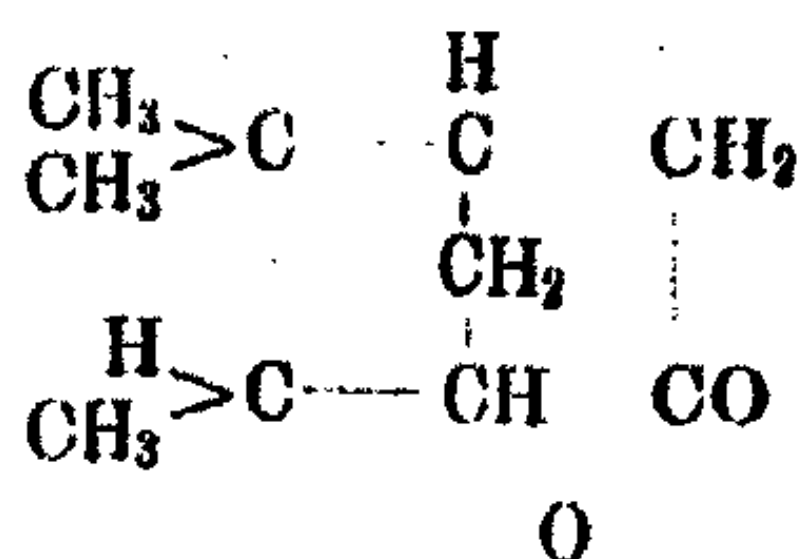
Ich habe einige Zeit geglaubt, es bei der Bildung von Isoaminocampher aus Campheroxim mit einem analogen Process zu thun zu haben. Ich meinte, dass in diesem Falle der in einer gebildeten Oxaminogruppe vorhandene Sauerstoff, statt in die *p*-Stellung, in eine *o*-Stellung geschoben werde, dass sich also aus dem Campheroxim zunächst ein Oxaminoderivat des Camphens bilde, welches durch Sauerstoffwanderung in die *o*-Stellung und durch tautomere Umlagerung das Aminoderivat des noch unbekanntem isomeren Camphers liefere:



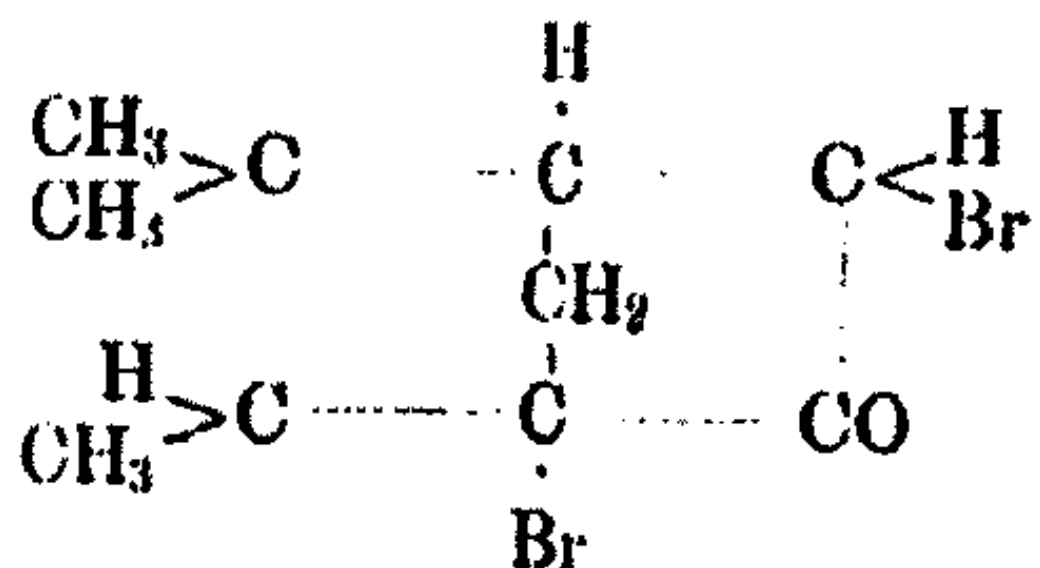
Das Studium der Umwandlungsproducte des Isoaminocamphers zeigte indessen bald, dass diese Annahme unzutreffend war. Wenn man eine wässrige Lösung von Isoaminocampherchlorhydrat allmählich und zweckmässig nicht ganz bis zum Kochen erwärmt, so trübt sich dieselbe nach kurzer Zeit, und bei dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich  $\beta$ -Campholenamid in den für dasselbe charakteristischen langen Nadeln aus. Wenn man aber die wässrige Lösung des Chlorhydrats der Base einige Zeit zum Sieden erhitzt, so erhält man nicht  $\beta$ -Campholenamid, sondern als einziges Product der eingetretenen Reactionen Dihydrocampholenlacton. Isoaminocampher ist, wie aus dem Verhalten desselben gegen Kaliumpermanganat sowie aus seiner Molekularrefraction hervorgeht, eine gesättigte Verbindung, in welcher ein primärer Ammoniakrest auf verschiedene Weise nachgewiesen worden ist. Isoaminocampher muss demnach einen Doppelring enthalten. Die weitgehende Uebereinstimmung zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften des bekannten Aminocamphers und des Isoaminocamphers zeigen an, dass in beiden Verbindungen ein und derselbe Kohlenstoffatomcomplex vorhanden ist.

Der primäre Ammoniakrest des Isoaminocamphers ist äusserst leicht und unter der Einwirkung der verschiedensten Agentien durch eine Hydroxylgruppe zu ersetzen. Dabei resultirt allerdings nicht Oxycampher, sondern immer Dihydrocampholenlacton:



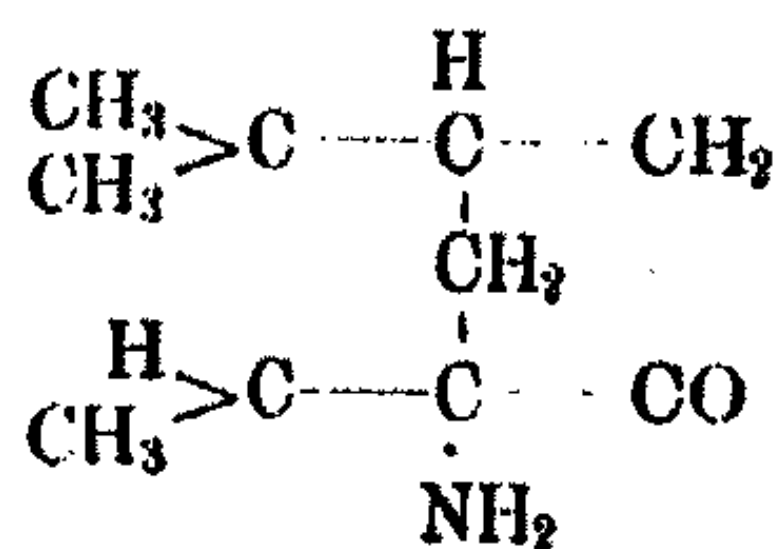


Ich erinnere daran, dass man zu dieser Verbindung auch gelangen kann, wenn man im  $\beta$ -Dibromcampher:



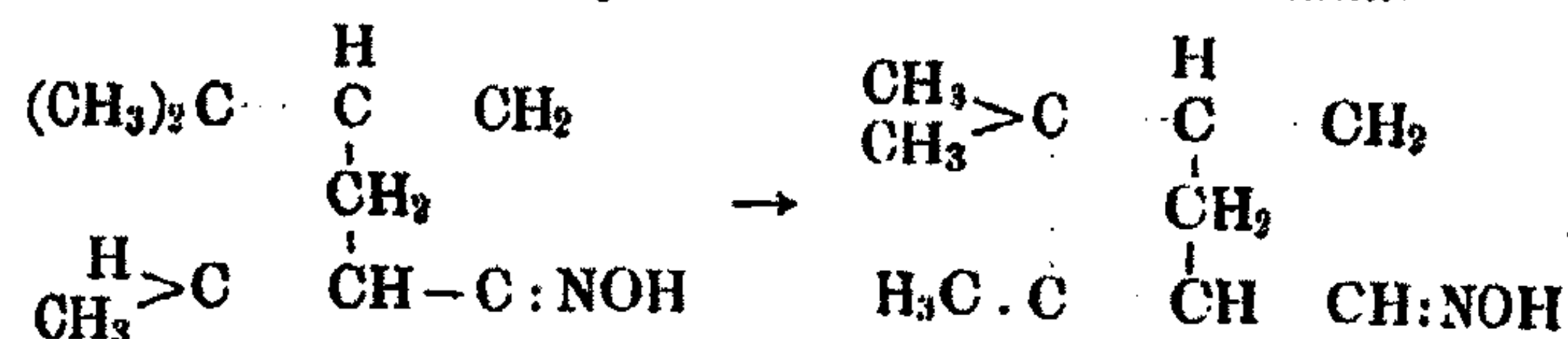
durch längere Einwirkung von Natriumamalgam ein Bromatom durch Wasserstoff und ein zweites durch Hydroxyl ersetzt.

Aus der Bildung von Dihydrocamphenlacton ergibt sich mithin die Stelle, an welcher der Ammoniakrest des Isoaminocamphers im Campher-molekül haftet. Es kann daher der Base nur die folgende Formel zukommen:



Diese Formel wird weiterhin durch die nachstehenden Bildungsweisen des Isoaminocamphers gestützt. Dieselben lassen die einzelnen Phasen, welche bei der Umwandlung von Campher-oxim in Isoaminocampher durchlaufen werden, in klarer Weise ersehen.

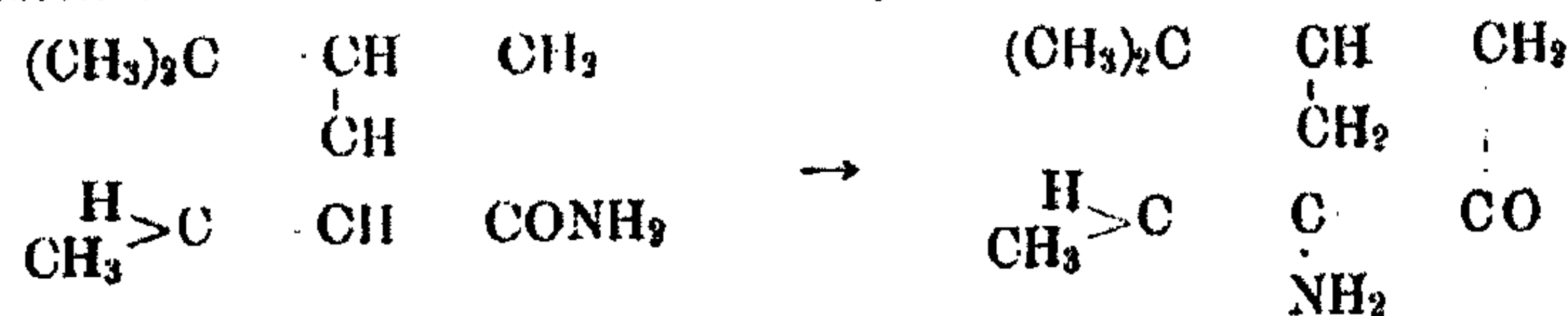
In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich bereits darauf aufmerksam gemacht, dass Campher-oxim die Erscheinung der Tautomerie zeigt, d. h. unter gewissen Bedingungen im Sinne des isomeren Camphenal-doxims reagiert, welches durch Verschiebung von zwei Wasserstoffatomen aus Campher-oxim leicht entstehen kann:



Ich habe dargethan, dass aus Campher-oxim resp. dem hypothetischen Camphenal-doxim noch weit leichter als aus den Oximen

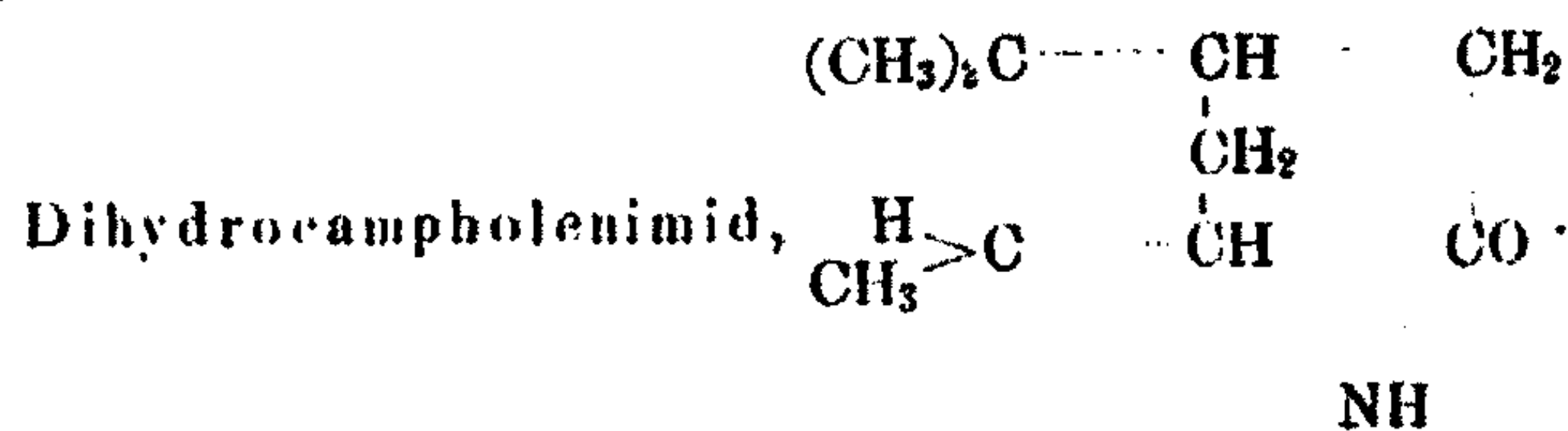
<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 3006.

anderer Aldehyde Wasser abgespalten und  $\alpha$ -Campholennitril gebildet wird. Dieses ist unzweifelhaft das erste Product, welches sich aus Campheroxim beim Erhitzen mit Säuren bildet. Die Säurenitrile addiren unter der Einwirkung von Mineralsäuren ein Molekül Wasser und gehen in die entsprechenden Amide über. Das zweite Product der Einwirkung von Mineralsäuren muss demnach  $\alpha$ -Campholenamid sein. Ich erinnere daran, dass durch starke Säuren die Verbindungen der  $\alpha$ -Campholenreihe in die der  $\beta$ -Reihe übergehen. Als drittes Umwandlungsproduct des Campheroxims kommt demnach nur  $\beta$ -Campholenamid in Frage. Diese Verbindung ist es nun, welche durch starke Säuren zu Isoaminocampher condensirt wird:



Ich habe mich durch eine Reihe von Versuchen überzeugt, dass man unter gleichen Bedingungen durch Erhitzen mit Mineralsäuren Isoaminocampher ebenso leicht aus  $\beta$ -Campholennitril und aus  $\beta$ -Campholenamid wie aus Campheroxim darstellen kann. Da die  $\alpha$ -Campholenverbindungen durch Säuren in  $\beta$ -Campholenverbindungen umgewandelt werden, kann man endlich bei der Darstellung von Isoaminocampher auch  $\alpha$ -Campholennitril und  $\alpha$ -Campholensäureamid anwenden.

Die Rückwärtsumwandlung von Isoaminocampher in  $\beta$ -Campholensäureamid bei dem Erwärmen wässriger Lösungen von Isoaminocampherchlorhydrat muss erfolgen, indem als Zwischenproduct eine sich indifferent verhaltende Verbindung von der hierunter angegebenen Formel entsteht. Es ist in der That gelungen, dieses Zwischenproduct zu fassen.



Dihydrocampholenimid entsteht, wenn man Isoaminocampher unter gewöhnlichem Druck und zumal unter Bedingungen, welche ein gelindes Ueberhitzen der siedenden Flüssigkeit gestatten, destillirt. In diesem Falle scheidet sich aus dem öligen Destillat eine Verbindung in weissen Nadeln ab, welche, durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin gereinigt, constant bei  $108^\circ$  schmilzt und bei  $266^\circ$  siedet. Sie ist im Wasser nur schwer, leicht in Alkohol und Aether löslich und wird von verdünnten Säuren und Alkalien bei ge-

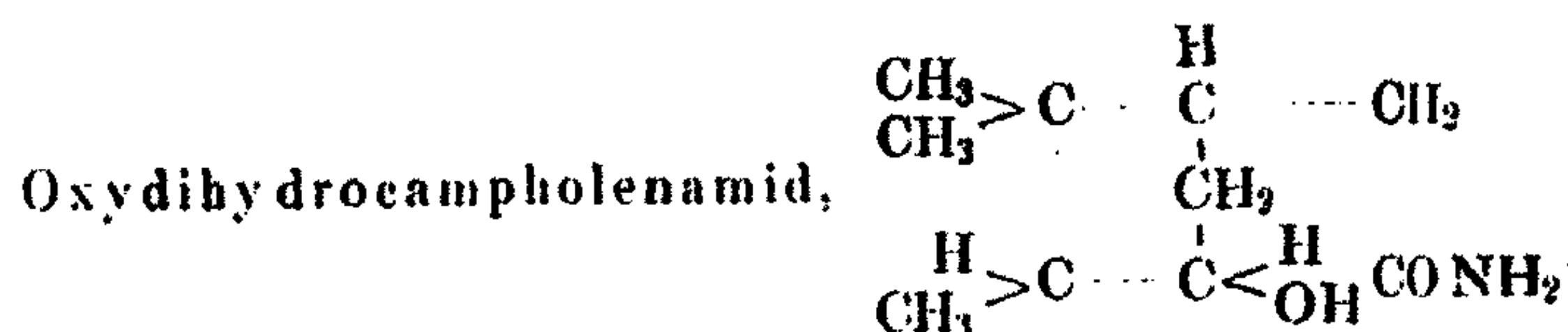
wöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Wenn man sie aber mit Mineralsäuren einige Zeit stehen lässt, so geht sie unter Ammoniakabspaltung in Dihydrocampholenlacton über. Mit starken wässrigen Alkalien längere Zeit erhitzt, liefert sie dagegen  $\beta$ -Campholensäureamid. Diese Umwandlungen lassen die chemische Natur der betreffenden Verbindung klar erschen. Das Oxydihydrocampholenamid, welches sich bei dem Uebergang von Dihydrocampholenimid in  $\beta$ -Campholenamid in der ersten Phase der Reaction bilden muss, habe ich allerdings unter diesen Bedingungen nicht fassen können, voraussichtlich, weil es alsbald unter Wasserabspaltung in  $\beta$ -Campholenamid umgewandelt wird.

Analyse des bei 108° schmelzenden Dihydrocampholenimids:

Ber. für  $C_{10}H_{17}NO$ .

Procente: C 71.85, H 10.18, N 8.38.

Gef. » » 71.32, » 10.11, » 8.10.



Bei der Anlagerung von Wasser an Dihydrocampholenimid sollte zunächst Oxydihydrocampholenamid entstehen. Statt dieser Verbindung tritt, wie erläutert,  $\beta$ -Campholenamid auf. Ich erhielt aber Oxycampholenamid aus dem Isoaminocampher, als dieser in feuchtem Zustande mehrere Monate sich selbst überlassen wurde. Die klare flüssige Base war in dieser Zeit zu einer weissen, festen Masse erstarrt, welche kaum löslich in Wasser, schwer löslich auch in Alkohol und Aether war und sich durch Umkrystallisiren aus Essigäther reinigen liess. Die Substanz schmolz bei 184°. Dieselbe lässt sich auffallender Weise unzersetzt sublimiren, löst sich leicht in Säuren und wird dadurch beim Erhitzen in Dihydrocampholenlacton umgewandelt. In einer ersten Phase des Processes scheint  $\beta$ -Campholenamid zu entstehen. Die Auffassung als Oxydihydrocampholenamid ergibt sich aus dem geschilderten chemischen Verhalten, sowie aus der Analyse:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{19}NO_2$ .

Procente: C 64.86, H 10.37, N 7.57,

Gef. » » 64.28, » 10.24, » 7.66.

Die Beständigkeit der Verbindung beim Erhitzen dürfte darauf beruhen, dass in ihrem Molekül die Hydroxylgruppe und die Seitenkette  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CONH}_2$  zu einander in Cis-trans-Stellung stehen.

#### Hydroxylaminderivat des Isoaminocamphers.

Um das in dem Isoaminocampher vorhandene Ketocarbonyl noch besonders nachzuweisen, habe ich auch das Verhalten des Iso-



aminocamphers gegen Hydroxylamin geprüft. Wenn man in wässriger, nicht allzu verdünnter Lösung äquimolekulare Mengen von Isoaminocampherchlorhydrat und freiem Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken lässt, so scheidet sich nach kurzer Zeit eine Verbindung in weissen Prismen aus, welche, durch Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol gereinigt, bei 165° schmilzt. Der Körper ist in Wasser schwer löslich, wird von Ligroin kaum aufgenommen und beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zu Dihydrocampholenlacton unter Hydroxylaminabspaltung zersetzt. Die Verbindung hat sich nach der Gleichung:



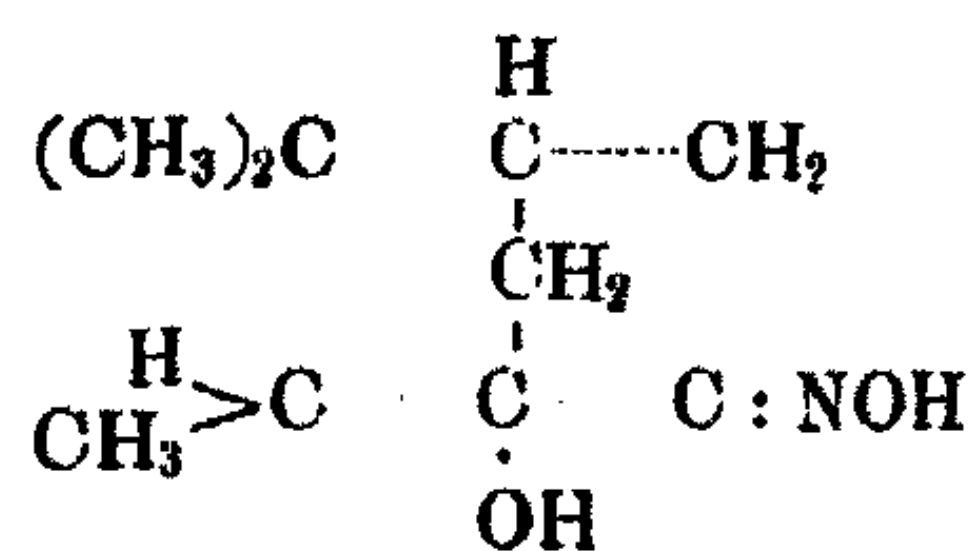
gebildet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ .

Procente: C 65.57, H 9.29, N 7.65,

Gef.            65.67, » 9.47, » 7.72.

Der Körper ist allem Anschein nach entstanden, indem im Isoaminocampher der Sauerstoff des Ketoncarbonyls gegen die Oximido-Gruppe,  $\cdot\text{NOH}$ , ausgetauscht worden, und gleichzeitig an Stelle eines primären Ammoniakrestes eine Hydroxylgruppe getreten ist. Die Constitution der unter der Einwirkung von Hydroxylamin auf Isoaminocampher in der ersten Phase der eintretenden Reactionen gebildeten Verbindung dürfte demnach durch das Schema:



auszudrücken sein. Ob der bei 165° schmelzenden Substanz aber diese Formel zukommt, oder ob in derselben bereits ein isomeres Oximderivat des Dihydrocampholenlactons, oder eine isomere Campholenhydroxamsäure vorliegt, ist durch die bislang damit angestellten Versuche noch nicht entschieden. Auch verdient bemerkt zu werden, dass sich neben dem soeben erwähnten, bei 165° schmelzenden Hydroxylaminderivat immer eine isomere Verbindung bildet, welche sich von der ersten durch grössere Löslichkeit in Wasser, Aether und heissem Ligroin unterscheidet. Die isomere Verbindung kann der wässrigen, von dem auskrystallisirten bei 165° schmelzenden Körper abfiltrirten Flüssigkeit, durch Aether entzogen werden. Der Schmelzpunkt der durch Umkrystallisieren aus heissem Ligroin gereinigten Verbindung liegt bei 111°. Sie ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

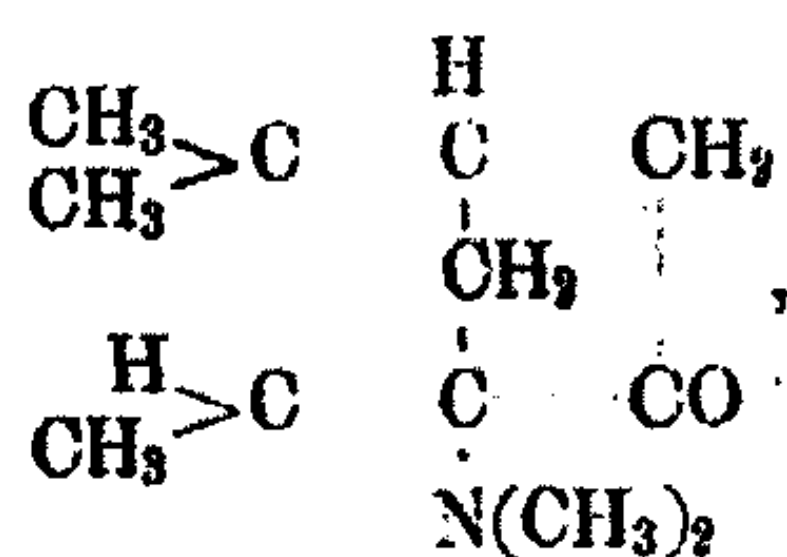
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ .

Procente: C 65.57, H 9.29, N 7.65.

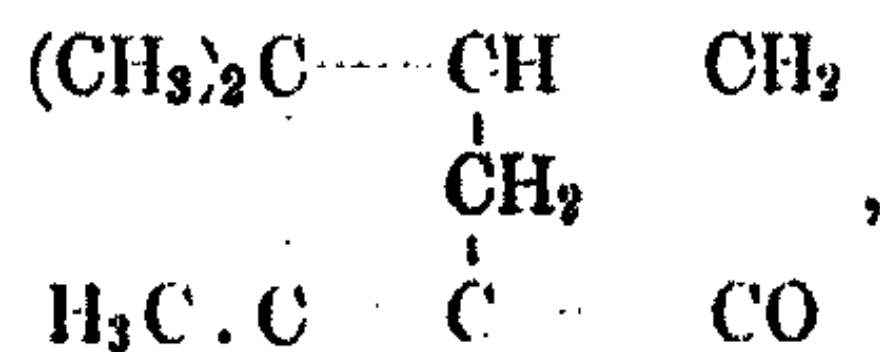
Gef.            »            » 66.14, » 9.27, » 7.71.

Als eine mögliche Formel ist auch für diese Substanz eine der oben erläuterten Formeln ins Auge zu fassen. Es hat mir bislang an Zeit gefehlt, sie weiter zu untersuchen.

Das nur lose Anhaften der Gruppe  $\text{NH}_2$  an dem Campherrest  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$  im Isoaminocampher tritt nicht nur unter den soeben erwähnten, sondern auch unter anderen Bedingungen hervor. Freier Isoaminocampher zerfällt z. B. bei dem Erhitzen mit Wasser theilweise in Ammoniak und Dihydrocampholenlacton, und noch leichter als bei dem Isoaminocampher, tritt diese Zersetzung bei dem Dimethylisoaminocampher:



hervor, welcher, mit Wasser erhitzt, erhebliche Mengen von Dimethylamin und Dihydrocampholenlacton liefert. Unterwirft man das salzsaure Salz des Isoaminocamphers der trockenen Destillation, so geht ein Oel über, und in dem Destillationsgefäß bleibt Chlorammonium zurück. Ich hatte gehofft, den Isoaminocampher auf diese Weise in einen ungesättigten Dehydrocampher, etwa von der Formel:



überführen zu können, indessen zeigt das gebildete Oel keine der Eigenschaften, welche von einem ungesättigten Campher zu erwarten sind. Es siedet unter Atmosphärendruck bei  $230\text{--}243^\circ$ , konnte von einer beigemengten stickstoffhaltigen Verbindung bislang nicht befreit und auch nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Es scheint demnach bei der Abspaltung von Salmiak aus Isoaminocampherchlorhydrat eine weitgehende Atomumlagerung einzutreten.

Ich bin Hrn. Dr. Georg Lemme für die mir bei Ausführung der beschriebenen Versuche geleistete Hülfe zu bestem Dank verpflichtet.

60. Frédéric Reverdin: Ueber einen gelben Farbstoff, welcher vom Dinitrofluoresceïn abstammt.

(Eingegangen am 5. Februar.)

Ich habe beobachtet, dass bei der Einwirkung von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auf Dinitrofluoresceïn, ein gelber Farbstoff entsteht, welcher auf Wolle in saurem Bade mit gelber, dem Tartrazin ähnlicher Nüance zieht. Diese Reaction gab letzthin Anlass zu einer Patent-Anmeldung seitens der »Höchster Farbwerke«<sup>1)</sup> sowie zu einigen Untersuchungen hinsichtlich ihrer technischen Anwendbarkeit. Die Untersuchungen, von denen ich im Folgenden kurz berichten werde, sind theilweise von der genannten Firma, theilweise von mir selbst, unter gefälliger Mithilfe meines Assistenten, Hr. Dr. de Vos ausgeführt worden.

Bereitung des Dinitrofluoresceïngelbs.

In einem durch Eiswasser gekühlten Gefäss verrührt man 100 g Dinitrofluoresceïn mit 100 g Wasser und fügt nachher diesem Brei unter Umrühren 75 ccm Ammoniak von 21 pCt. hinzu. Das Gemisch löst sich unverzüglich; die Temperatur steigt auf 35–40°; nach einiger Zeit verdickt sich das Gemisch, um nach einigen Stunden zu einer festen Masse zu erstarren. Man behandelt diese nun mit 125 ccm Salzwasser, saugt und presst gut ab und erhält so das Ammoniumsalz des Farbstoffes.

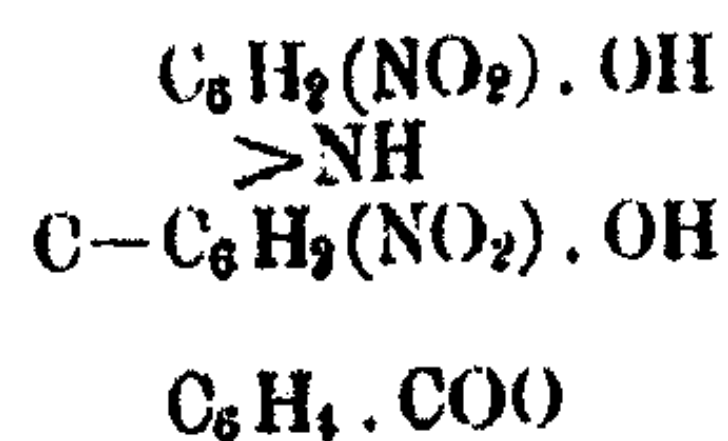
Dieses Salz wird mittels verdünnter Salzsäure in die Säure übergeführt, filtrirt, getrocknet und bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden mit 10 Theilen Aceton digerirt, worin die Farbstoffsäure vollständig unlöslich ist, während einige anhängende Verunreinigungen oder Nebenproducte beseitigt werden. Nach dem Abfiltriren und Trocknen verwandelt man die Säure, für den Gebrauch, wieder in das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz. Man erhält ungefähr 70 g des letzteren Salzes. Die Laugen von der ersten Filtration enthalten einen mehr orangerothern Farbstoff, der nicht mehr die Reaction des Dinitrofluoresceïns zeigt, wohl aber durch Bromirung einen rothen, scharlachartigen Farbstoff liefert, von ähnlicher Nüance wie das Dibromdinitrofluoresceïn.

Das Natriumsalz des Dinitrofluoresceïngelbs krystallisirt sehr gut aus verdünntem Alkohol in gelbrothen Blättchen. Die Säure lieferte durch Behandlung der siedenden alkoholischen Lösung mit einem Salzsäurestrom einen krystallisirten, gelben Ester, dessen Natriumsalz ebenfalls sehr gut krystallisirt.

<sup>1)</sup> P. A. No. F. 8869 vom 12. Mai 1896.



Nach der Bildungsweise kann man annehmen, dass die Verbindung durch Substitution eines Sauerstoffes im Dinitrofluoresceïn mittels der Imidogruppe entstanden ist und wahrscheinlich der folgenden Formel entspricht:



Die Eigenschaften des Dinitrofluoresceïngelbs stimmen auch mit dieser Voraussetzung überein. Doch haben wir bei der Analyse, obwohl die Substanz in gut krystallisirtem Zustande analysirt wurde, keine vollkommen zufriedenstellenden Resultate bekommen. Wir geben gleichwohl die besten an, die wir theils mit dem Dinitrofluoresceïngelb selbst durch die Natriumbestimmung, theils mit dessen Ester erhalten haben.

Analyse: Dinitrofluoresceïngelb (Natriumsalz) Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}_3\text{Na}_2$ .

Procente: Na 9.68.

Gef. » » 9.49, 9.52.

Analyse: Aethylester (Säure) Ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}_3$ .

Procente: C 58.80, H 3.34, N 9.35, O 28.51.

Gef. » » 59.15, » 3.62, » 8.86, » 28.37. (durch Differenz)

Das Dinitrofluoresceïngelb löst sich in Wasser mit roth-gelber Farbe, während sich das Natriumsalz des Dinitrofluoresceïns darin gelb-roth löst. Ein Zusatz von Natronlauge im Ueberschuss verändert diese Färbung nicht, während er beim Dinitrofluoresceïn eine dunkelviolette Färbung hervorruft, Säuren schlagen aus der alkalischen Lösung lebhaft gelbe Flocken nieder, welche aus siedendem Alkohol, worin sie sich schwer lösen, in gelben Nadeln krystallisiren.

Dieser Farbstoff zieht, wie gesagt, auf Wolle im sauren Bade mit rein gelber Nüance und unterscheidet sich von den Fluoresceinderivaten durch bessere Egalisirung und grössere Lichtechtheit der Färbungen. Sein Aethylester verhält sich ebenso. Obwohl die Lichtechtheit nicht diejenige des Tartrazins — eines der echtsten Farbstoffe — erreicht, ist es doch merkwürdig den Einfluss zu constatiren, welchen die Substitution eines Sauerstoffatoms im Dinitrofluoresceïn durch die Imidogruppe ausüben kann. Die Färbungen mit Dinitrofluoresceïn, welche auf Wolle im sauren Bade erhalten werden, zeigen schon nach einigen Stunden Anfänge einer Zersetzung, indem sie in Braun überschlagen, während das Dinitrofluoresceïngelb lange der Lichtwirkung widersteht.

Lässt man Anilin auf Dinitrofluoresceïn einwirken, so bildet sich ein Farbstoff von derselben Art; man muss aber auf 120° erhitzen

um die Umwandlung einzuleiten; dieselbe ist beendet, sobald eine aus dem Reactionsproduct herausgenommene Probe mit Natronlauge nicht mehr die charakteristische Violettfärbung des Dinitrofluoresceins zeigt. Nachdem man den Ueberschuss an Anilin mit Salzsäure entfernt hat, löst man den Rückstand in Soda und salzt den neuen Farbstoff aus. Dieser bildet ein gelbbraunes Pulver, das in Wasser leicht mit gelbrother Farbe löslich ist.

Säuren schlagen aus der Sodalösung gelbe Flocken nieder, welche von concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe gelöst werden. Dieser Farbstoff färbt Wolle mit röthlich-gelber Nüance. — Das Einwirkungsproduct von Monoäthylamin auf Fluorescein färbt Wolle orange, jenes mit *p*-Toluidin gelbbraun.

Ausser den besprochenen Reactionen untersuchten wir besonders die Einwirkung von Ammoniak auf andere Nitrofluoresceine wie z. B. auf Nitroderivate des Dichlorfluoresceins, des Tetrachlorfluoresceins und des Nitrofluoresceins, welches man durch Verschmelzen von Re-

sorcin mit Nitrophthalsäure  $C_6H_3$   $\begin{matrix} \text{COOH 1.} \\ \text{COOH 2. (Schmp. 215^\circ) erhält. Bei} \\ \text{NO}_2 \quad 3. \end{matrix}$

allen diesen Derivaten verläuft die Reaction auf dieselbe Weise, und die entstandenen Farbstoffe zeigen denselben Charakter. Das Nitroderivat des Dichlorfluoresceins färbt Wolle ziegelroth, des Tetrachlorfluoresceins braungelb und des nitrirten Nitrofluoresceins lebhaft gelb.

Die Versuche, welche in der Absicht angestellt wurden, Ammoniak auf Tetranitrofluorescein, das nach den Angaben von Baeyer<sup>1)</sup> bereitet wurde, einwirken zu lassen und zwar unter denselben Bedingungen wie beim Dinitrofluorescein, blieben ohne bestimmtes Resultat. Was das Tetranitrofluorescein anbelangt, so habe ich noch eine Thatsache anzugeben. Ueberlässt man 1 Theil Tetranitrofluorescein mit 1 Theil Aetzkali und 1/2 Th. Wasser einige Tage der gewöhnlichen Temperatur, so verwandelt sich dasselbe in einen sehr schönen gelben Farbstoff, welchen ich noch nicht näher untersucht habe, der jedoch äusserst unbeständig gegen das Licht ist.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 183, 33.

## Berichtigungen.

Jahrgang 30, Heft 1, S. 120, Z. 5 v. u. lies: »Miquel« statt »Miguel«.

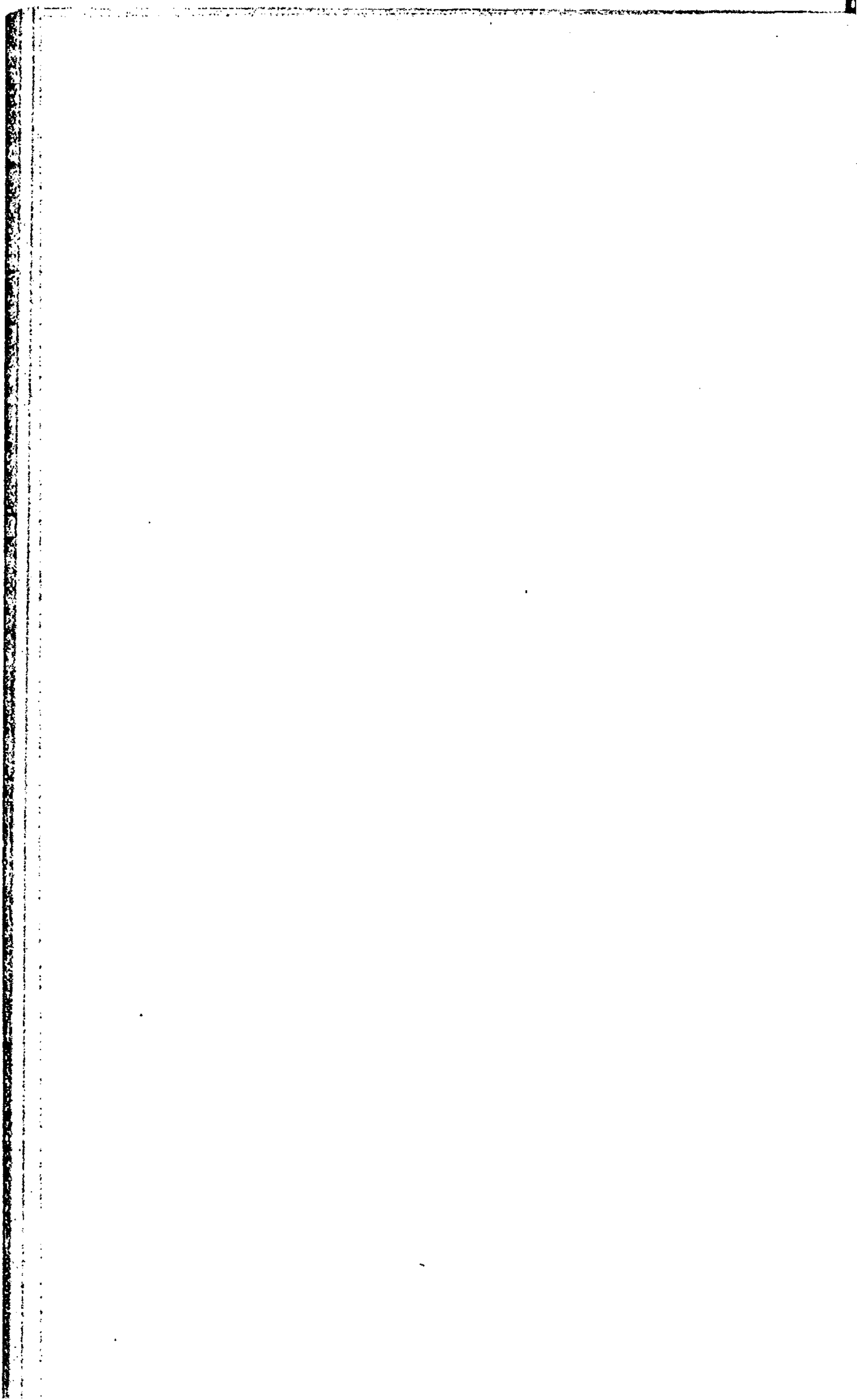
Jahrgang 30, Heft 1, S. 122, Tabelle Gährversuche

lies:

statt:

No.	Presssaft	Kohlenhydrat-	%	Presssaft	Kohlenhydrat-
	ccm	lösung		ccm	lösung
	ccm	ccm		ccm	ccm
12	10	Glucose 5	12	10	Glucose 10
14	10	Fructose 5	14	10	Fructose 10
16	10	Mannit 10	16	0	Mannit 10





Sitzung vom 22. Februar 1897.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied, Hrn. Dr. E. Meusel aus Liegnitz.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die HHrn:

Hoyer, Emil, Charlottenburg;  
Tepelmann, Bernh., Braunschweig;  
Holtmann, Dr. A., Freiburg i./Br.;  
Conrad, Erich, Zürich;  
Kippenberger, Prof. Dr. C., Kairo;  
Fritz, Dr. Sigmund, Heidelberg;  
Bruck, Dr. Paul, Freiburg i. B.;  
Regensdorfer, Dr. Carl, Wien;  
Wright, A. C., Hull;  
Meiser, W., Leipzig;  
Klages, Ludw., München;  
Harris, E. B., Chicago;  
Schwerin, Graf von, } Berlin;  
Stock, Alfred, }  
Hoffa, E., Charlottenburg;  
Froebe, Dr. Wilh., Wien;  
Mitscherlich, Sigurd, Rostock;  
Grübler, Dr. Georg, Leipzig;  
Kramer, G., Freiburg (Schweiz);  
Borsche, Walter, Göttingen;  
Nass, Dr. G., Charlottenburg;  
Goppelt, Ludw.,  
Prall, Friedr., /  
Freundlich, Sally, Rostock;  
Stoppelhaar, G., \  
Ortmeyer, Paul, \  
Nehke, Alex.,

Raumer, Dr. Ed. von	}	Erlangen;
Späth, Dr. Ed.,		
Ragland, C. D.,	}	Baltimore.
Chamberlain, J. S.,		
Magruder, E. W.,		
Waters, C. E.,		

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die HHrn.:

Friedrich, Fritz, Reallehrer, Gartenstr. 3, Nürnberg (durch H. Schlegel und G. Zwanziger);

Vis, Dr. G. N., Colombistr. 12, Freiburg i./B. (durch C. Willgerodt und A. Wülfing);

Bosart, Louis W., SW., Kochstr. 16/17 III	}	Berlin (durch C. Harries und W. Traube);
Lehmann, Fritz. N., Linienstr. 139 II,		

Renwick, Frank J., Central Technical College, Exhibition Road, London SW. (durch H. Armstrong und J. Stanley Kipping);

Neumann, Dr. Sigmund, Gerichtschemiker, Bálványstr. 18, Budapest V (durch C. v. Than und P. Jacobson);

Piccinini, Dr. A., Bologna (durch G. Ciamician und P. Silber);

Lossen, F., Bergheimerstr. 81, Heidelberg (durch V. Meyer und P. Jannasch);

Ponzo, Dr. G., Assistente al laboratorio di Chimica Generale dell' Università, Via di Po 16, Turin (durch A. Cossa und M. Fileti);

Bielecki, J., 313 Fairfield Road, Droylsden (Manchester) (durch L. Marchlewski und E. Knecht);

Kraft, Dr. Bohumil, Assistent am K. K. pharmaceut.-chem. Universitätslaboratorium, Spálená ulice 1, Prag II (durch A. Bélohoubek und B. Brauner);

Dijken, Dr. Benno van, Rotterdam (Holland) (durch J. H. van't Hoff und P. Jacobson);

Bänziger, Dr. Emil, Chemiker der Fabrik vorm. Sandoz in Basel, postlagernd St. Ludwig i./E.

Wegeli, U., Assistent, Chemiegebäude, Zürich IV

Heberlein, Ed., Stampferbachstr. 6, Zürich I

}	(durch
	K. Gnehm und G. Lunge);



Liebknecht, Otto, Kantstr. 160, Charlottenburg  
 Koppel, J. van, Chausseestr. 98 a, Quergeb. III, Berlin N.  
 Lienau, Hermann, Albrechtstr. 22, Berlin NW.  
 Wolf, Ernst, Auguststr. 5 pt., Berlin N.

(durch C. Friedheim und A. Rosenheim).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

703. Beilstein, F., Handbuch der organischen Chemie. Bd. III, Lfrg. 10—12. Hamburg, Leipzig 1897.  
 743. Häussermann, C. Industrielle Feuerungsanlagen. 2. Hälfte. Stuttgart 1897.  
 799. Miller, Edmund H., Notes on assaying. New York 1897.  
 852. Chemical Society of London, Jubilee of the — . London 1896.  
 853. Finn, E., Précis d'analyse chimique. I: Analyse qualitative. Paris 1896.  
 853. — II. Analyse quantitative. Paris 1896.  
 855. Arth, G., Recueil de procédés de dosage pour l'analyse des combustibles, des minerais de fer, des fontes, des aciers et des fers. Paris 1897.  
 856. Haller, A., et P. Th. Muller, Traité élémentaire de chimie. Chimie organique. Paris 1896.  
 857. — —, Traité élémentaire de chimie. Chimie minérale. Paris 1896.

Der Vorsitzende:  
 E. Fischer.

Der Schriftführer:  
 A. Pinner.

## Mittheilungen.

61. A. Hantzsch: Zur Kenntniss normaler Diazoverbindungen.  
 (Eingegangen am 5. Februar.)

Normale und Isodiazoverbindungen sollen sich nach den Angaben des Hrn. Bamberger<sup>1)</sup> hinsichtlich ihrer Reducirbarkeit in sehr bemerkenswerther Weise unterscheiden. Es soll nämlich »normales Diazobenzolkalium, durch Natriumamalgam — abgesehen von etwas Harzbildung — kaum angegriffen werden und sich nicht — wenigstens nicht in irgendwie erheblicher Weise in Phenylhydrazin verwandeln während diese Base mit grösster Leichtigkeit aus dem Isodiazobenzol-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 446.

kalium erhalten werden kann (l. c. S. 449). Die zugehörigen Versuche werden S. 473 genauer beschrieben. Ferner sei, zufolge des unter weitgehender Mitwirkung des Hrn. Bamberger entstandenen Artikels von Blomstrand<sup>1)</sup> derselbe »frappante Unterschied auch zwischen den isomeren *p*-Chlor- und *p*-Brom-Diazotaten vorhanden, und damit »die Allgemeingiltigkeit des bei beiden Formen so wesentlich verschiedenen Verhaltens ausser jeden Zweifel gestellt.« Dieser Reaction wird eine ausserordentliche Bedeutung zugesprochen; in ihr sei ein »zwingender Grund und ein besonderer Beweis für den Ammoniumbau der labilen Diazotate« zu erblicken, zumal sich »mit den Stereoformeln von Hantzsch, bei ausschliesslicher Azobindung, das verschiedene Verhalten in keiner Weise vereinigen lässt.«

Namentlich dieser letzte Schluss, dessen Tragkraft ich nicht hätte unterschätzen können, hat mich zur Nachprüfung seiner experimentellen Grundlage veranlasst. Hierbei bin ich freilich zu dem überraschenden Ergebniss gelangt: Im Gegensatz zu den ebenso bestimmt ausgesprochenen, wie völlig unrichtigen Angaben des Hrn. Bamberger lassen sich normale Diazotate unter gleichen Bedingungen in ganz erheblichem Maasse, anscheinend sogar ebenso leicht wie Isodiazotate, zu Hydrazinen reduciren, und zwar sowohl durch Natriumamalgam als auch durch Zinkstaub.

Die betreffenden Versuche sind so einfach auszuführen, dass sich Jedermann mit Leichtigkeit von ihrer Richtigkeit überzeugen kann.

**Reduction von normalem Diazobenzolkalium.** Die durch Eintragen von reinem, neutralen Diazoniumchlorid in überschüssiges concentrirtes Alkali bei 0° erhaltene Lösung von normalem Diazotat, welche bei verschiedenen Versuchen absichtlich verschiedene Mengen freien Alkalis enthielt, zeigt in allen Fällen beim Eintragen etwa vierprocentigen Natriumamalgams bei 0° den sofortigen Eintritt der Reduction durch den augenblicklich auftretenden Geruch des Phenylhydrazins an. Während ferner von Hrn. Bamberger »Phenylhydrazin nicht isolirt werden konnte« (diese Berichte 29, 473), ist tatsächlich die Base mit allen charakteristischen Reactionen sofort nachzuweisen, ja bei Anwendung kleiner Proben in solcher Reinheit entstanden, dass sie beim freiwilligen Verdunsten des Aetherextractes krystallinisch zurückbleibt.

Zur Reduction von normalem *p*-Bromdiazobenzolkalium, welche angeblich ebenfalls nicht möglich sein soll (Journ. prakt. Chem. 54, 327) wurden Lösungen des Diazotats aus reinem Bromdiazoniumchlorid sowohl in Anlehnung an die Vorschrift des

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. 54, 327.



Hrn. Bamberger<sup>1)</sup> als auch nach einer mir von Schraube freundlichst mitgetheilten Angabe (Eintragen 20 bis 25-procentiger Diazoniumsalzlösung in die 40 fache Gewichtsmenge 50 procentiger Kalilauge) bereitet. Nach dem ersteren Verfahren enthält also die Lösung viel weniger Alkali, als nach dem letzteren. Ein principieller Unterschied war jedoch nicht zu constatiren. Die Reduction verlief genau wie oben angegeben, auch bei noch grösserer Verdünnung mit Wasser. Das *p*-Bromphenylhydrazin schied sich bei Anwendung kleiner Mengen und bei sorgfältigem Operiren sogar in der Flüssigkeit in fester Form ab: bei grösseren Quantitäten tritt allerdings geringe Harzbildung ein, indess, wie es scheint, mehr durch Zersetzung des nicht reinen Hydrazins während seiner Isolirung und Reinigung. Immerhin wurde aus 1 g Diazoverbindung ohne besondere Cautelen reichlich 0.3 g Bromhydrazin gewonnen, welches als Chlorhydrat aus der ätherischen Lösung isolirt und gewogen wurde, während die Mutterlaugen ein rothbraunes Harz zurückliessen. Jedenfalls würde sich die Ausbeute bei genauer Durcharbeitung des Verfahrens und mit Rücksicht auf die bei Anwendung von nur 1 g sehr ins Gewicht fallenden Verluste noch mehr steigern lassen. Hr. Bamberger hat (Journ. prakt. Chem. 54, 327) gar kein Hydrazin, oder nur sehr geringe Mengen erhalten.

Da sich nun die Lösung des *p*-Bromdiazotats auch bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach Wochen nur äusserst langsam isomerisirt, sich aber sofort zu Hydrazin zu reduciren beginnt, so ist das Hydrazin sicher aus unverändertem Syndiazotat, und nicht aus Antidiazotat hervorgegangen. Bemerkenswerth ist ferner, dass eine nach Schraube aus 1 g Bromdiazoniumsalz und Kali dargestellte Lösung, die durch Kochen bis zum Verschwinden der directen Kuppelungsfähigkeit isomerisirt worden war, und beim Erkalten zu Krystallen des Isodiazotats erstarrte, nachdem sie durch Wasserzusatz wieder geklärt und auf die obige Weise reducirt worden war, ebenfalls nur reichlich 0.3 g des nach obiger Vorschrift gereinigten Bromhydrazins ergab. Dass aus reinem, von der Mutterlauge befreitem Isodiazotat auch sofort reines Hydrazin in viel besserer Ausbeute zu erhalten ist, soll damit natürlich keineswegs bestritten werden. Wesentlich für den vorliegenden Fall ist nur die hiermit constatirte Thatsache, dass Syn- und Anti-Diazotate unter möglichst gleichen Bedingungen im wesentlichen gleichartig zu Hydrazinen reducirt werden. Der von Hrn. Bamberger angeblich constatirte und fundamental wichtige »frappante Unterschied« ist also nicht vorhanden; ja es scheint nach zwei Parallelversuchen sogar, als ob die normale Verbindung noch etwas rascher vom Amalgam an-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 469.



gegriffen würde, und nur wegen ihrer grösseren Labilität bei unexactem Arbeiten leichter verharzt.

Die Allgemeingiltigkeit des gleichartigen Verhaltens von Syn- und Anti-Diazokörpern gegenüber Reductionsmitteln zeigt sich ferner darin, dass beide Diazotate auch durch Zinkstaub in alkalischer Lösung, und wiederum gleich leicht, zu Hydrazinen reducirt werden. Aber auch die anderen Repräsentanten von stereoisomeren Diazokörpern, nämlich die labilen und stabilen Diazosulfonate und Diazocyanide verhalten sich gegenüber Reductionsmitteln völlig gleichartig. Der Vorgang lässt sich in diesen beiden Fällen besonders deutlich verfolgen, weil Diazosulfonate und Diazocyanide in Form beider Isomeren bekanntlich farbig sind, weil also ihre Lösungen beim Uebergang in Hydrazinderivate entfärbt werden.

Die Lösungen der Syn- und Anti-Diazosulfonate werden zwar durch Natriumamalgam an sich und bei Anwesenheit von Alkali, ebenso auch durch Zinkstaub allein nur sehr langsam angegriffen; wohl aber werden beide durch Schütteln mit Zinkstaub in alkalischer Lösung selbst bei 0° augenblicklich entfärbt. Als Versuchsobjecte dienten die stereoisomeren Ortho-, Meta- und Parachlor- und Ortho-, Meta- und Parabrom-diazosulfonsauren Salze<sup>1)</sup>. Da sich unter denselben auch solche Synkörper befinden, welche wie namentlich Orthochlordiazosulfonat, in wässriger Lösung bei 0° und bei Anwesenheit des vor Isomerisation schützenden Alkalis nur langsam in Antikörper übergehen, so bedeutet der augenblickliche Eintritt der Reduction, dass auch hier die normale Verbindung als solche in das Hydrazinderivat verwandelt wird.

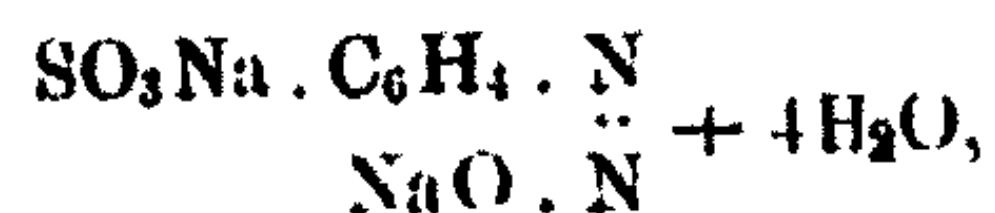
Noch durchsichtiger ist das analoge Verhalten stereoisomerer Diazocyanide deshalb, weil sich unter denselben nach den neueren, noch nicht publicirten Versuchen des Hrn. Danziger recht stabile Verbindungen finden, die sich überhaupt in Lösung bei niederer Temperatur nicht isomerisiren. So wird z. B. Parabromsyndiazocyanid, welches aus Eisessiglösung durch Wasser intact ausfällt, in dieser Lösung bei 0° ebenso momentan durch Zinkstaub entfärbt, wie das stereoisomere Antidiazocyanid.

Normale Diazotate, Diazosulfonate und Diazocyanide werden also ebenso wie die Isodiazotate, Isodiazosulfonate und Isodiazocyanide zu Hydrazinderivaten reducirt. Die normale Reihe verhält sich also auch hierin — abgesehen von ihrer grösseren Labilität und der damit zusammenhängenden leichteren intramolekularen Zersetzlichkeit und

<sup>1)</sup> Das bisher noch nicht beschriebene Metachlor-Synsulfonat unterscheidet sich von dem selbstexplosiven Metabromderivat auffällig dadurch, dass es sich auch im festen Zustande stundenlang intact conservirt.

leichterer, bezw. directer Kuppelungsfähigkeit — im wesentlichen, wie die isomere Antireihe, also so, wie es von structuridentischen, stereoisomeren Verbindungen zu erwarten ist. Die angebliche Verschiedenheit ist thatsächlich nicht vorhanden<sup>1)</sup>.

Endlich muss ich noch auf das normale Diazotat aus Diazosulfanilsäure mit einigen Worten eingehen; Gerilowski und ich haben die Formel dieses durch Einwirkung concentrirtesten Natrons gebildeten Synsalzes,



sowohl analytisch festgestellt, als auch gerade die Abwesenheit irgendwie erheblicher Mengen freien Alkalis dadurch constatirt, dass die Leitfähigkeit der Lösung des festen Synsalzes nahezu identisch gefunden wurde mit der Leitfähigkeit einer direct aus 1 Molekül Diazosulfanilsäure und 2 Molekül Natron bereiteten Lösung<sup>2)</sup>. Hr. Bamberger hat dieses Synsalz nach unseren Angaben stets nur durch freies Natron verunreinigt erhalten können, und beharrt auch neuerdings<sup>3)</sup> auf seinem Zweifel an der Richtigkeit unserer Angaben, die durch 10 analytische und 6 Leitfähigkeitsbestimmungen belegt werden.

Der unbefangene Beurtheiler wird sich wohl durch die folgenden Versuche davon überzeugen lassen, dass das von Gerilowski und mir dargestellte Syndiazotat rein und namentlich frei von Alkali war.

Ich habe Hrn. Davidson veranlasst, die Leitfähigkeit einer absichtlich durch kleine Mengen überschüssigen Natrons verunreinigten, aus Diazosulfanilsäure direct bereiteten Synsalzlösung bestimmen zu lassen, um den Einfluss dieser Verunreinigung auf die Leitfähigkeit direct in Ziffern ausdrücken zu können.

Die Versuche des Hrn. Davidson begannen mit einer Controlle der früheren Messungen Gerilowski's. In Bestätigung derselben ergab sich:

<sup>1)</sup> Abweichend verhalten sich Syn- und Anti-Diazotate allerdings gegen alkalische Zinnoxidullösung. Denn während die Synverbindung hierbei, analog der Angabe Friedländer's<sup>\*)</sup> unter Stickstoffentwicklung in Benzol übergeht, und zwar selbst bei 0°, ist beim Antidiazotate diese Reaction nicht zu beobachten. Diese Zersetzung gehört jedoch in die Reihe der typischen Diazospaltungen, welche nach meinen Entwicklungen gerade nur der Synreihe als solcher zukommen und mit ihrer Configuration  $\begin{array}{c} \text{X} \cdot \text{N} \\ \text{R} \cdot \text{N} \end{array}$  in Zusammenhang stehen.

<sup>\*)</sup> Diese Berichte 22, 587.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 746.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 1389.



Lösung von 1 Molekül $C_6H_4$	$N_2$ $+ 2NaOH.$		Lösung des festen Synsalzes
	Davidson	Gerilowski	
$\mu$ 32 1a. 80.0	1. 80.3	1. 81.6	
1b. 79.9	2. 80.9	2. 81.7	
2. 80.2	3. 81.0	3. 81.6	

Die Werthe dieser drei Columnen stimmen so genau überein, als man es mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit der Methode und besonders auch der Präparate (Diazoverbindung und Alkali) nur erwarten darf. Es könnten zwar vielleicht die etwas höheren Werthe der Synsalzlösung Spuren adhären den Natrons zuzuschreiben sein; jedenfalls wären dieselben ausserordentlich gering und analytisch nicht sicher nachweisbar. Denn das Ausgangsmaterial hatte ergeben:

Analyse: Ber. für  $C_6H_4N_2ONa \cdot SO_3Na + 4H_2O$ .

Procente: Na 14.47.

Gef. » » 14.60, 14.47, 14.63, 14.67.

Das von Hrn. Bamberger<sup>1)</sup> nach unseren Angaben dargestellte Synsalz enthält im Mittel 16.3 pCt. im Minimum 15.3 pCt. Na.

Hr. Davidson hat nun die Leitfähigkeit solcher alkalischer Diazosulfanilsäurelösungen bestimmt, deren Natrongehalt dem von Hrn. Bamberger erhaltenen unreinen Synsalz entsprach. Das »Leitfähigkeitsalkali« wurde nach der von Gerilowski und mir<sup>2)</sup> angegebenen Vorschrift dargestellt, welche mir auch gegenüber der inzwischen von Küster<sup>3)</sup> beschriebenen Bereitungsweise einfacher und bequemer erscheint, zumal damit auch das wenigstens nicht vortheilhafte Kochen der Lauge im Glaskolben (zum Vertreiben des Alkohols) vermieden wird.

Hierbei ergab sich für eine Lösung von Diazosulfanilsäure mit 16.3 pCt. Na. die also dem Bamberger'schen Mittelwerth entsprach:

$\mu$  32 1. 101.2                      2. 100.7

und für eine solche mit 15.3 pCt. Na, die also einer Lösung des relativ reinsten Bamberger'schen Salzes entsprach:

$\mu$  32 86.5.

Die Differenz zwischen diesen und den obigen Werthen beträgt also im Mittel fast 20 Einheiten, und im Minimum immer noch 6–7 Einheiten.

Diese Zahlen zeigen ferner evident, dass sich jeder irgend wie erhebliche Gehalt des Synsalzes an freiem Natron durch eine sehr starke Zunahme der Leitfähigkeit (entsprechend der grossen Leitfähigkeit freier Alkalien) zu erkennen giebt, dass also auch umgekehrt das von Gerilowski und mir erhaltene Synsalz gerade durch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 572.                      <sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 747.

<sup>3)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 13, 134.



die gute Uebereinstimmung der analytischen Werthe mit denen der Leitfähigkeit einwurfsfrei als rein anzusehen ist. Die Zweifel des Hrn. Bamberger an der Reinheit dieses Salzes sind als unberechtigter Zweifel an der Richtigkeit dieser zahlreichen und nach zwei verschiedenen Methoden controllirten Werthe entschieden zurückzuweisen.

Nur weil das Synsalz aus Diazosulfanilsäure der einzige bisher rein erhaltene Repräsentant der normalen Diazotate ist, und meinem Mitarbeiter Gerilowski als Grundlage seiner theoretisch nicht unwichtigen Untersuchungen <sup>1)</sup> über die saure Natur des Syndiazocomplexes gedient hat, habe ich den hierauf bezüglichen Passus in der zweiten »Schlussbemerkung« <sup>2)</sup> des Hrn. Bamberger richtig stellen müssen. Auf die übrigen Stellen derselben gehe ich ebenso wenig ein, als ich auf die erste Schlussbemerkung (Ber. 28, 243) erwidert habe.

Den auch von mir hochgeschätzten schwedischen Forscher bitte ich schliesslich nur, mir es nicht zu verdenken, wenn ich den von ihm angeblich erbrachten Nachweis, es sei »die Stereochemie der Diazokörper nicht mehr haltbar . . . und Hr. Bamberger in dem Kampfe thatsächlich als Sieger hervorgegangen«, auf seinen wahren Werth habe reduciren müssen. Möchten die eventuellen künftigen Angriffe gegen diese Theorie, welche alle Erscheinungen auf diesem Gebiete befriedigend zu erklären vermag, wenigstens auf richtiger experimenteller Grundlage beruhen.

Nachschrift. Nachdem die vorstehende Abhandlung bereits abgesandt war, sind in dem soeben erschienenen Hefte der Berichte <sup>3)</sup> die Versuche über die angebliche Nichtreducirbarkeit normaler Diazotatlösungen von Hrn. Bamberger mit dem Schlussresultat, dass die Ausbeute an Hydrazinen aus Diazobenzolkalium und Parabromdiazobenzolkalium »null« sei, ausführlich beschrieben worden. Hierdurch in den Stand gesetzt, diese Angaben im Einzelnen genau nachprüfen zu können, habe ich hierbei zunächst wieder stets mit Leichtigkeit die anfangs fast reinen Hydrazine isoliren, sodann aber auch nachweisen können, warum Hr. Bamberger keine Hydrazine erhalten hat.

Die von mir nach seiner Vorschrift (nicht aber die nach Schraube) dargestellten normalen Diazotatlösungen besaßen die von Hrn. Bamberger ebenfalls erwähnte Eigenthümlichkeit, ihr Kuppelungsvermögen (wenn auch in stark abgeschwächtem Maasse) auch nach längerer Berührung mit dem Amalgam beizubehalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 746.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1388.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 211—219.

Wird nun, wie es von Hrn. Bamberger geschehen, die Flüssigkeit mit dem Amalgam bis zum völligen Verschwinden des Kuppelungsvermögens geschüttelt, so bedarf es hierzu nach seiner eigenen, von mir bestätigten Angabe mehrerer Stunden. Hierbei verschlechtert sich nun das Aussehen des anfangs fast rein ausgeschiedenen Hydrazins zusehends, es wird braun, verharzt und verwandelt sich endlich in der That völlig in nicht basische Reactionsproducte. Unbegreiflich erscheint es nur nach wie vor, dass das in allen Fällen zu Anfang massenhaft auftretende und sich schon durch den Geruch aufdrängende Hydrazin hat übersehen werden können.

Dadurch, dass das Hydrazin sofort auftritt, wird auch die Vermuthung der Hrn. Bamberger (S. 218 Anm.) widerlegt, wonach das gegen seine Erwartung aus dem normalen Salz der Diazosulfanilsäure erhaltene phenylhydrazinsulfonsaure Salz »in Wirklichkeit nicht dem normalen, sondern dem Isodiazotat entstammt«, eine Annahme, die übrigens schon der von Gerilowski und mir nachgewiesenen Beständigkeit dieses Salzes bei 0° widersprach. Ebenso irrig ist natürlich die weitere Vermuthung, dass, als einmal (S. 216 Anm.) merkwürdiger Weise etwa 10 pCt. Bromphenylhydrazin entstand, einige unfiltrirte Flocken einen isomerisirenden Einfluss ausübten«.

Hervorzuheben ist endlich, dass die oben angegebene Schraube'sche Bereitungsweise des normalen *p*-Bromdiazotats den Methoden des Hrn. Bamberger wenigstens für den vorliegenden Fall weitaus vorzuziehen ist, da sich erstere Lösungen unvergleichlich glatter und rascher reduciren. Durch den von Schraube vorgeschriebenen grossen Ueberschuss an Alkali wird das primär ausfallende Diazoxyd,  $(C_6H_4Br.N_2)_2O$  (namentlich, wenn man reines Diazoniumsalz einträgt), auch bei 0° fast augenblicklich völlig klar gelöst; nach Bamberger's Recept bleiben aber selbst nach anhaltendem Schütteln »schmutzig-gelbbraune Flocken« und zwar meist in nicht unerheblicher Menge zurück. Wie gross der Unterschied bei der Reduction ist, zeige folgende Nebeneinanderstellung:

1. Lösung nach Schraube bereitet: gelblich klar, braucht nicht filtrirt zu werden. Das allmählich eingetragene Amalgam zerfliesst bei 0° sofort; Kuppelung nach höchstens 5 Minuten verschwunden. Flüssigkeit farblos; grosse Mengen des festen Hydrazins als weissliche Masse abgeschieden. Bei einem Versuch aus 1 g Bromdiazoniumchlorid Ausbeute des aus dem ätherischen Extract direct erstarrten und abgepressten fast weissen *p*-Bromphenylhydrazins vom Schmp. 102–104° 42 pCt.; aus Wasser oder Ligroin vom Schmp. 107°.

2. Lösung nach Bamberger bereitet (S. 216, zweiter Versuch). Alkalische Diazolösung auch nach anhaltendem Schütteln von erheblichen Mengen von Flocken durchsetzt; filtrirt röthlich. Amalgam nicht zerfliessend, träge verbraucht. Kuppelung selbst nach 2 Stunden noch deutlich. Das anfangs



bräunlichgell) abgeschiedene Hydrazin ist, wenn die Kuppelung verschwunden, völlig verharzt.

Der speciellen Ursache des eigenartigen Verhaltens dieser Lösungen nachzugehen, liegt für mich keine Veranlassung vor. Es genügt, erstens festgestellt zu haben, dass normale Diazotatlösungen genau wie Isodiazotatlösungen, und zwar als solche, leicht und glatt zu Hydrazinen reducirt werden; zweitens, dass damit natürlich nicht nur die Eingangs angeführten Schlüsse, als auf unrichtiger experimenteller Grundlage aufgebaut, dahinfallen, sondern dass gerade das Gegentheil dessen richtig ist, was angeblich bewiesen sein sollte.

Die anderen Beweise von Blomstrand-Bamberger, welche angeblich für Structurisomerie und gegen Stereoisomerie der Diazo- und Isodiazo-Körper sprechen, werde ich demnächst in ähnlicher Weise widerlegen.

Für die Ausführung der obigen Versuche statue ich Hrn. Dr. M. Schmiedel meinen besten Dank ab.

Würzburg, den 13. Februar 1897.

62. Alex. Naumann und F. G. Mudford: Ueber die Einwirkung einer Mischung von Chlor und Wasserdampf auf glühende Kohle.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Behufs Umwandlung von Chlor in Salzsäure hat Rich. Lorenz<sup>1)</sup> Chlor durch siedendes Wasser und die so entstandene Mischung von Chlor und Wasserdampf über glühenden Kohlenstoff geleitet, welcher sich in einem auf schwache kaum sichtbare Rothgluth erhitzten Porzellanrohr befand. Nach ihm verläuft die Reaction quantitativ nach der Gleichung:



und enthält das, hinter den zur Absorption des gebildeten Chlorwasserstoffes dienenden Waschflaschen mit Wasser, entweichende Gas »nur sehr wenig Kohlendioxyd, ist vielmehr fast reines Kohlenoxyd.«

Mehrfache Bedenken liessen die Richtigkeit dieser Behauptung bezweifeln. Zunächst musste sich das Chlor mit einem überaus grossen Ueberschuss von Wasser beladen, da das Kölbchen »bis zum Sieden des Wassers« erwärmt war. Die Einwirkung des Wasserdampfes auf Kohle<sup>2)</sup> beginnt aber schon unterhalb 600° und verläuft bei niedrigen Temperaturen nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 1895, 10, 74–77.

<sup>2)</sup> J. Lang, Zeitschr. für physikal. Chem. 1888, 2, 174.



Unter den von Lorenz eingehaltenen Versuchsumständen mussten also beträchtliche Mengen freien Wasserstoffes entstehen. Das gleichzeitig gebildete Kohlendioxyd wurde dann theilweise, in einem von der Temperatur und der Dauer der Berührung mit Kohle abhängigen Grade, zu Kohlendioxyd reducirt, da der Vorgang:



bei etwa 560° beginnt<sup>1)</sup>.

Ferner durfte nach vorliegenden Erfahrungen über die Oxydation der Kohle vermuthet werden, dass bei den durch »schwache, kaum sichtbare Rothgluth« des Porzellanrohrs bezeichneten Temperaturen die Kohle sich vorwiegend zunächst zu Kohlendioxyd oxydire, wie bei der Oxydation durch den freien Sauerstoff der Luft<sup>2)</sup> und der Oxydation durch den gebundenen Sauerstoff des Wasserdampfes<sup>3)</sup>; dass sonach die Reaction nicht wie Lorenz behauptet, »quantitativ nach der Gleichung:



verlaufe, sondern der Hauptsache nach gemäss der Gleichung:



und dann erst eine in ihrem Betrag von den Umständen, von der Temperatur und von der Berührungsdauer mit Kohle, abhängige Reduction von gebildetem Kohlendioxyd durch Kohle zu Kohlenoxyd stattfindet.

Diese Voraussetzungen sind völlig bestätigt worden durch einschlägige Versuche, die ferner einen weiteren miteingreifenden Vorgang kennen lehrten, welcher die Kohlendioxydmenge auf Kosten des Kohlenoxyds vergrössert. Dieselben sollen mit ihren Ergebnissen hier nur kurz erläutert werden; eine ausführliche Mittheilung wird anderwärts erfolgen.

In der Anordnung und Ausführung der Versuche sind folgende Hauptumstände eingehalten worden.

Die Temperaturen wurden gemessen mit dem thermoelektrischen Pyrometer nach Le Chatelier<sup>4)</sup>, nach den Angaben der physikalisch-technischen Reichsanstalt<sup>5)</sup> hergestellt von W. C. Heraeus in Hanau und Keiser und Schmidt in Berlin. Die eine Löthstelle des Thermoelements befand sich am geschlossenen Ende

<sup>1)</sup> Alex. Naumann und C. Pistor, diese Berichte 1885, 18, 1649 u. 1654; siehe auch J. Lang, Zeitschr. für physikal. Chem. 1888, 2, 178.

<sup>2)</sup> R. Ernst, Journ. f. prakt. Chem. 1893, N. F. 47, 42 u. 44; auch Zeitschr. für angewandte Chemie 1896, 200.

<sup>3)</sup> H. Bunte, Schillings Journal für Gasbeleuchtung 1894, 82.

<sup>4)</sup> Zeitschr. für Instrumentenkunde 1892, 12, 257, aus Journal de Physique 1887, (2) 6, 26.

<sup>5)</sup> Siehe Holborn und Wien, Ann. Phys. 1892, N. F. 47, 107—134.

eines umhüllenden, schwer schmelzbaren Porzellanrohres, mit welchem dieses, durch eine Durchbohrung einer Kachel des Verbrennungsofens hindurchgehend, auf dem in letzterem liegenden Porzellanrohr aufsass, in dem die Vorgänge sich vollzogen.

Die Gasmischung von Chlor und Wasser durchstrich in einem Porzellanrohr von 1 cm innerem Durchmesser zunächst eine Schicht von Porzellanscherben, um die Temperatur des Ofens anzunehmen, dann eine Schicht aus tüchtig ausgeglühter gekörnter Buchenholzkohle. Die Gesamtlänge der Porzellanscherbensicht und Kohlschicht war stets gleich 77 cm, der Länge des Heizraumes des Verbrennungsofens. Zur Beurtheilung der Gasstromgeschwindigkeit dienten die Zeiten, welche zur Auffangung einer gleichen Anzahl von Cubikcentimetern (gewöhnlich 80 cm<sup>3</sup>) der von Wasser nicht absorbirten Gase erforderlich waren, die aber bei den Versuchen mit überschüssigem Chlor noch Chlor und wenig nicht gleich absorbirten Chlorwasserstoff enthielten. Annähernd gleiche Berührungsdauer der Gase mit der Kohle wurde angenommen bei verschiedenen Versuchen, wenn bei gleicher Gasstromgeschwindigkeit auch die Länge der Kohlschicht die nämliche war. Weil für das Auffangen von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasserstoff als Sperrflüssigkeit reines Wasser diente, so sind die abgegebenen Kohlendioxydmengen verhältnissmässig meist etwas zu niedrig; immerhin ist ihre Beweiskraft so schon mehr als gross genug.

Bei der Umwandlung von Chlor in Chlorwasserstoff durch Wasser und Kohle kommt immer eine gleiche Molekülzahl von Chlor und von Wasser zur Wirkung, einerlei ob dabei Kohlendioxyd oder Kohlenoxyd entsteht. Es wurde der eine Theil der Versuche mit einem Ueberschuss von Chlor ausgeführt zur Vermeidung des Auftretens von freiem Wasserstoff. Bei einem anderen Theil der Versuche wurde ein Ueberschuss von Wasser eingeführt, um zu zeigen, dass unter den Lorenz'schen Versuchsumständen das verbrennliche Gas auch Wasserstoff enthalten musste neben vielem Kohlendioxyd. Wie besondere Versuche lehrten, sättigte sich das Chlor beim Durchleiten durch erwärmtes Wasser nicht völlig mit Wasserdampf in der Weise, dass die Spannung des letzteren die der angewandten Temperatur entsprechende Spannung des gesättigten Wasserdampfes erreicht hätte. Ein ständiger, aber nicht allzugrosser Ueberschuss von Chlor wurde erzielt, indem dasselbe je nach dem Barometerstand durch Wasser von 80 bis 85° geleitet wurde. Ein mehr als fünf-facher Wasserüberschuss wurde erhalten beim Durchleiten von Chlor durch Wasser von 95.5° bei einem Barometerstand von 737 mm.

Bei den Versuchen mit einem Ueberschuss von Chlor wurde niemals Wasserstoff in freiem Zustande erhalten, sondern nur in Verbindung mit Chlor als Chlorwasserstoff. Es steht dies im Ein-



klang mit anderweitigen Beobachtungen<sup>1)</sup>, wonach Chlorknallgas bei freiem Strömen sich schon zwischen 430° bis 440° entzündet. Das Verhältniss von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd zeigte sich abhängig in stärkstem Grade von der Temperatur und dann auch von der Berührungsdauer der Gase mit der Kohle.

I. Versuche bei verschiedenen Kohlenschichtlängen, aber sonst annähernd gleichen Umständen.

Versuchsnummer	Temperatur des Wassers	Temperatur des Ofens	Kohlenschichtlänge cm	Aufgangzeit Sekund.	Ursprüngliches Gasvolumen ccm	CO <sub>2</sub> ccm	CO ccm	Summe ccm	HCl ccm	HCl berechnet ccm
1	81°	850°	5	287	80	28.5	3.7	32.2	92	121
2	81.5°	850°	15	250	80	29.7	14.9	44.6	133	149
3	82°	825°	30	245	80	26.1	30.5	56.6	147	165
4	79°	825°	75	235	80	29.6	41.4	71.0	188	201

Das Verhältniss von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd wächst also unter sonst gleichen Umständen mit der Kohlenschichtlänge, d. h. mit der Berührungsdauer der Gase mit der Kohle. Das Steigen des Bruchteils an Kohlenoxyd ist daher der Reduction von Kohlendioxyd durch Kohle zu Kohlenoxyd zuzuschreiben.

II. Versuche bei verschiedenen Temperaturen, aber sonst meist annähernd gleichen Umständen.

Versuchsnummer	Temperatur des Wassers	Temperatur des Ofens	Kohlenschichtlänge cm	Aufgangzeit Sekund.	Ursprüngliches Gasvolumen ccm	CO <sub>2</sub> ccm	CO ccm	Summe ccm	HCl ccm	HCl berechnet ccm
1	82°	414°	30	243	80	9.2	1.3	10.5	37	40
2	82.5°	418°	30	144	80	11.6	0.6	12.2	43	48
3	80.5°	427°	30	225	80	34.8	8.0	42.8	138	155
4	83°	500°	30	215	80	41.0	24.0	65.0	201	212
5	82°	635°	30	230	80	32.2	24.9	57.1	180	179
6	83°	720°	30	200	75	33.1	28.7	61.8	165	190
7	82°	825°	30	245	80	26.1	30.5	56.6	147	165

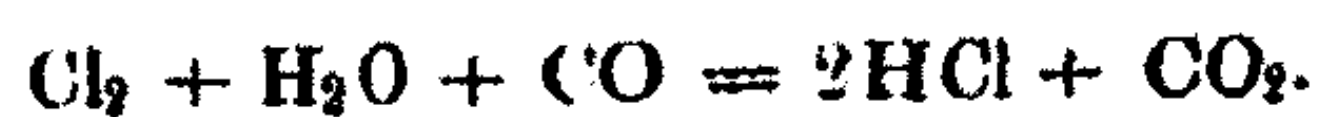
Bei den Beobachtungstemperaturen unter 500° war die Umsetzung von nur geringem Belang; viel Chlor und Wasserdampf gingen durch das Rohr, ohne auf die Kohle eingewirkt zu haben. Mit steigender Temperatur nimmt die Kohlenoxydmenge zu. Aber selbst bei 720°

<sup>1)</sup> Fr. Freyer und V. Meyer, diese Berichte 1893, 26, Ref. 134.

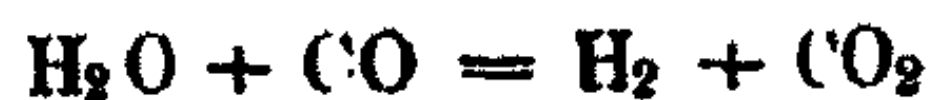


übertrifft das gebildete Kohlendioxydvolumen immer noch dasjenige des Kohlenoxyds. Abweichend von dem Oxydationsverlauf der Kohle durch Luft<sup>1)</sup> und durch Wasser<sup>2)</sup>, wobei eine mit steigender Temperatur stets rascher wachsende Kohlenoxydbildung sich zeigt, nimmt die Kohlenoxydmenge anfangs rascher, als bei höherer Temperatur zu. Dieser Unterschied findet seine Erklärung durch nachstehend angeführte Beobachtungen.

Die in vorstehenden Tabellen I. und II. aufgeführten Zahlen für die Mengen von Kohlendioxyd und von Kohlenoxyd sind nicht ausschliesslich das Erzeugniss der Umsetzung von Chlor und Wasserdampf mit Kohle und von Kohlendioxyd mit Kohle, sondern auch der Einwirkung von Chlor und Wasserdampf auf gebildetes Kohlenoxyd nach der Gleichung:



Bei besonderen Versuchen wurden Kohlenoxyd und Chlor durch des nämliche auf 82° oder auf 95° erwärmte Wasser, und die entstehende Gasmischung durch das nur mit Porzellanscherben gefüllte Porzellanrohr geleitet. Schon bei den niedrigen Temperaturen von 385° und 390° ergab sich eine reichliche Bildung von Kohlendioxyd neben Chlorwasserstoff, die bei 803° noch beträchtlicher war. In einem Versuche bei 803° mit verhältnissmässig geringem Chlorstrom fand sich in den austretenden Gasen kein Chlor mehr, dagegen eine geringe Menge von Wasserstoff, zum Beweise, dass bei 803° bereits auch die Einwirkung von Kohlenoxyd allein auf Wasserdampf nach der Gleichung



merklich wird, in Uebereinstimmung mit früher angestellten Versuchen<sup>3)</sup>. Dieser Vorgang kommt selbstverständlich auch für die in nachstehender Tabelle III. mitgetheilten Ergebnisse bei höheren Temperaturen in Betracht, wenn auch vielleicht nur in untergeordnetem Masse.

Bei den Versuchen mit einem Ueberschuss von Wasser blieb nie freies Chlor, im Einklang mit den Versuchsergebnissen von Lorenz. Aber es wurde, den in der Einleitung erwähnten früheren Beobachtungen entsprechend, von 530° aufwärts freier Wasserstoff gefunden. Die Menge desselben wuchs mit steigender Temperatur, mit der Berührungsdauer mit Kohle und auch mit dem eingeführten Wasserüberschuss, welcher nur theilweise zur Umsetzung kam, bei niedrigen Temperaturen nur zu einem sehr kleinen Bruchtheil.

<sup>1)</sup> R. Ernst, a. a. O.

<sup>2)</sup> H. Bunte, a. a. O.

<sup>3)</sup> Alex. Naumann u. C. Pistor, diese Berichte 1885, 18. 2894.

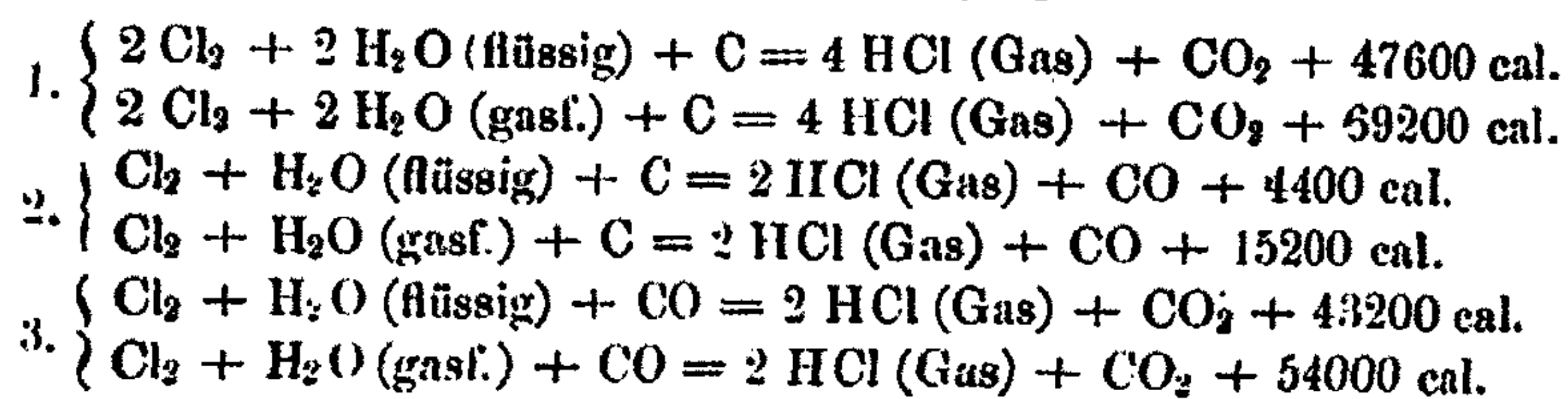
III. Versuche mit überschüssigem Wasserdampf  
nebst zwei Versuchen (5 und 7) mit Wasserdampf allein ohne Chlor.

Versuchs-No.	Temperatur des Wassers	Temperatur des Ofens	Kohlen- schichtlänge cm	Auffangzeit Sek.	Ursprüngl. Gasvolumen ccm	CO <sub>2</sub> ccm	CO ccm	H <sub>2</sub> ccm	Sum- me ccm	HCl ccm	HCl be- rech- net ccm
1	97°	810°	6	262	80	43.8	29.8	1.9	75.7	239	231
2	96°	820°	30	125	80	31.7	32.1	12.5	79.3	140	178
3	95°	820°	30	75	80	43.8	28.4	5.9	78.1	240	221
4	96°	835°	75	75	75	21.3	22.8	26.0	70.1	86	79
5	100°	3:0°	30	360	2	0.6	0.1	1.0	1.7	ohne Chlor	
6	96°	400°	30	269	80	56.5	16.7	0.0	73.2	—	
7	100°	530°	30	420	30	9.4	2.8	17.1	28.3	ohne Chlor	
8	96.5°	525°	30	235	80	58.7	16.5	1.4	76.6	—	

In 6 und 8 ist die Chlorwasserstoffmenge nicht bestimmt worden; es war aber kein Chlor im Auffangwasser nachzuweisen, dasselbe war also völlig umgewandelt worden.

Es lehren: 2 und 8, dass die Menge des Wasserstoffs mit steigender Temperatur zunimmt; 2 und 3, dass dieselbe bei längerer Berührungsdauer und zugleich grösserem Wasserüberschuss zunimmt; dasselbe zeigen auch 3 und 4, wo in 4 die längere Berührungsdauer hauptsächlich durch die bedeutend längere Kohlschicht gegeben ist, und auch eine etwas höhere Temperatur noch mitwirkt; 2 und 8, und 3 und 8, dass die Kohlenoxydmenge mit steigender Temperatur zunimmt; 5 und 6 gleich 7 und 8 wie bedeutend die selbst bei 530° noch sehr träge Einwirkung von Wasser auf Kohle erleichtert wird durch Mitwirkung von Chlor, die schon bei 400° zu einer flotten Umsetzung führt.

Bezüglich der technischen Ausführung sagt Lorenz: »das von dem Condensationsapparaten für Salzsäure massenhaft austretende Kohlenoxyd könnte den ganzen Process heizen, wenn es unter der Retorte verbrannt wird.« Demgegenüber ist zunächst darauf hinzuweisen, dass die nach obigen Untersuchungen für die Chlorwasserstoffbildung zur Wirkung kommenden Vorgänge exothermisch sind:



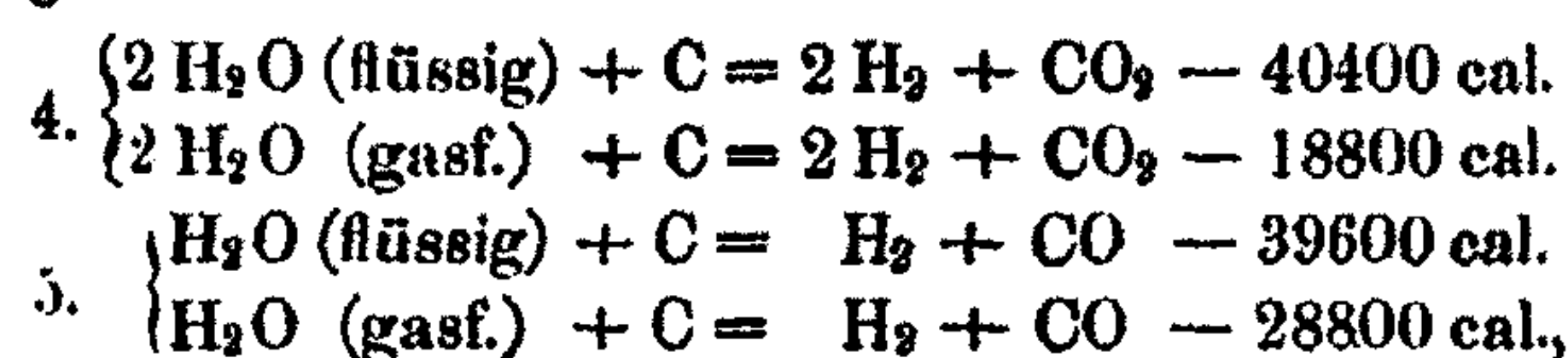
Die thermochemische Gleichung 2 schliesst zugleich in sich den Vorgang 1 nebst der nach obigen Beobachtungen stattfindenden Re-



duction von Kohlendioxyd durch Kohle zu Kohlenoxyd, welches letztere an sich endotherm ist.

Die für die Chlorwasserstoffbildung wesentlichen Vorgänge würden also sich selbst heizen und im Grossbetrieb wohl kaum eine weitere Wärmezufuhr von aussen erfordern, wenn man besorgt ist für möglichst reichliche Chlorwasserstoffbildung durch Vermeidung eines grossen Wasserüberschusses, der anderweitige mit Wärmebindung verknüpfte Umsetzungen hervorruft.

Der Wärmeverbrauch bei den Lorenz'schen Versuchen ist dem, beim Durchleiten von Chlor durch »bis zum Sieden« erwärmtes Wasser mitgeführten, überaus grossen Wasserüberschuss beizumessen, welcher die endothermische Bildung von Wassergas verursacht nach den Gleichungen



und ferner dem Umstand, dass bei den niedrigen Temperaturen der »kaum sichtbaren Rothgluth« des Porzellanrohres der weitaus grösste Theil des Wassers durchstreicht ohne eingewirkt zu haben<sup>1)</sup>, also unnützerweise auf Rothgluth erhitzt und dann wieder verdichtet wird.

Weil nach obigen Versuchen die Umsetzung von Chlor mit Wasser und Kohlenoxyd schon bei mindestens nicht höheren Temperaturen flott verläuft als die Umsetzung von Chlor mit Wasser und Kohle, so würde es sich zur technischen Umwandlung von Chlor in Chlorwasserstoff wohl empfehlen, kohlenoxydhaltige Abgase oder Generatorgas, dessen Bildungswärme theilweise zur Erhitzung und Verdampfung des Wassers dienen könnte, zu verwenden oder neben Kohle mitzuverwenden, oder auch das nach Absorption des Chlorwasserstoffs bleibende Gemenge von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd wieder einzuführen zur Reduction des Kohlendioxyds durch Kohle, wonach dann das Kohlenoxyd nach Gleichung 3 auf S. 352 wirken würde.

Die mitgetheilten Untersuchungen führen zu folgenden Hauptschlussfolgerungen:

1) Die Einwirkung eines Gemisches von Wasserdampf und Chlor auf Kohle findet bei den verschiedenen Temperaturen eines gewöhnlichen Verbrennungsofens vorwiegend nach der Gleichung statt



und nicht »quantitativ« nach der Gleichung

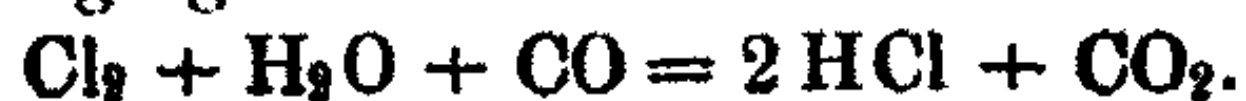


<sup>1)</sup> H. Bunte, a. a. O.



Es beweist dies die Zunahme des Verhältnisses von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd mit zunehmender Länge der Kohleschicht unter sonst gleichen Umständen. Dieselbe kann sonach nur der Reduction von Kohlendioxyd durch Kohle zu Kohlenoxyd entstammen.

2) Der Anhäufung des Kohlenoxyds ist bei Gegenwart von ausreichenden Chlormengen ohnehin eine Grenze gesetzt durch den schon bei niedrigen Temperaturen stattfindenden und wohl auch technisch verwertbaren Vorgang



3) Die Gesamtvorgänge mit Bildung von Chlorwasserstoff sind mit einer Wärmeentbindung verknüpft und werden deshalb im Grossbetrieb bei zweckmässigen Einrichtungen und insbesondere bei Vermeidung eines in mehrfacher Hinsicht nachtheiligen grossen Wasserüberschusses einer dauernden Wärmezufuhr von aussen wohl nicht bedürfen.

Giessen, 16. Februar 1897.

### 68. E. Vongerichten: Ueber Morphinmethylhydroxyd.

(Eingegangen am 22. Februar.)

Die Jodmethylate und Methylhydroxyde des Morphins und Codeïns zeigen bei Einwirkung von Alkalien resp. beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen an Stelle des zu erwartenden völlig analogen Verhaltens ganz auffallende Unterschiede. Schon 1883 hat O. Hesse<sup>1)</sup> auf die merkwürdige Thatsache aufmerksam gemacht, dass Morphinmethyljodid durch Alkali selbst unter Druck und bei höherer Temperatur nicht angegriffen wird, während andererseits Codeïn methyljodid gegen Alkalien in hohem Grade unbeständig ist und schon bei gewöhnlicher Temperatur die Einlagerung des Methyls in das Molekül des Morphins ermöglicht. Ebenso betonte Hesse<sup>1)</sup>, dass Morphinmethylhydroxyd im Gegensatz zu Codeïn methylhydroxyd sich nicht in eine tertiäre Base überführen lässt. Ganz so wie Codeïn methylhydroxyd schon beim Stehen der wässrigen Lösung in der Kälte in eine tertiäre Base, in Methylmorphinethin, unter Wasserspaltung übergeht, sollte man bei Morphinmethylhydroxyd den Uebergang in Morphinethin erwarten. Nun geht aber aus den Versuchen Hesse's ebenso wie aus den Arbeiten von Broockmann und Polstorff<sup>2)</sup> mit Sicherheit hervor, dass bei dem letztgenannten Ammoniumhydroxyd die analoge Umlagerung in eine tertiäre Base nicht statthat. Broockmann und Polstorff haben bekanntlich das Morphinmethylhydroxyd

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 222, 231.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 13, 96.

zuerst in krystallisirter Form,  $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CH_3OH + 5 H_2O$ , gewonnen. Bei vorsichtiger Fällung mit Aetheralkohol krystallisirt die Base in farblosen Nadeln, auch aus wässrig-alkoholischer Lösung kann sie in Krystallen erhalten werden. Mit Kohlensäure bildet die Base keine Salze. Nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom bei  $60^\circ$  ist sie nach der Formel  $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CH_3OH$  zusammengesetzt, verliert aber bei weiterem Trocknen bis  $100^\circ$  noch mehr Wasser, indem sich, wie Broockmann und Polstorff annehmen, ein Oxyd bildet durch Austritt eines Moleküls Wasser aus zwei Molekülen des Hydroxyds. Für den Uebergang von einem Körper der Zusammensetzung  $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CH_3OH + 5 H_2O$ , in das von Broockmann und Polstorff angenommene Oxyd berechnet sich ein Wasserverlust von 24.32 pCt., während genannte Autoren thatsächlich einen solchen von 26.36 und 27.13 pCt. beobachtet haben. Der gefundene Wasserverlust stimmt besser auf eine innere Salzbildung im Morphinmethylhydroxyd. Für die Entstehung eines inneren Anhydrids der

Formel  $C_{17}H_{18}NO_2 \cdot CH_3O$  wird ein dengefundenes Zahlen entsprechender Wasserverlust von 26.66 pCt. verlangt.

Das Morphinmethylhydroxyd wäre nach dieser Auffassung ein hydrolysirtes Phenolbetain, und in der That verhält es sich auch durchaus analog den bekannten Phenolbetainen. So geht als charakteristischste Reaction die Addition von Jodmethyl an Morphinmethylhydroxyd schon in der Kälte, in Abwesenheit von Alkali, in glattester Weise vor sich. Es entsteht in fast quantitativer Ausbeute Codeinmethyljodid und aus diesem beim Kochen mit Alkali Methylmorphimethin. Diese Reaction wurde in folgender Weise ausgeführt:

Durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit Silbersulfat und mit Barythydrat wurde das Morphinmethyljodid in das entsprechende Hydroxyd übergeführt, dieses rasch concentrirt, und die syrupdicke Lösung in der Kälte mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol über Nacht stehen gelassen. Nach Verjagen der flüchtigen Producte wurde mit Wasser aufgenommen. Beim Stehen der Lösung scheiden sich warzenförmige Krystallgebilde von Codeinmethyljodid ab. Schmp.  $270^\circ$ . Wird vorher weich.

Analyse: Ber. für Codeinmethyljodid.

Procente:  $H_2O$  7.54, Jod (wasserfreie Substanz) 28.80.

Gef. " " 6.00, " " " 28.90.

Wird dieses Methyljodid mit Natronlauge gekocht, so scheiden sich zunächst ölige Massen ab, die nach Aufnahme mit Holzgeist u. s. w. (s. Knorr, diese Berichte 27, 1149) als feine Nadeln sich abscheiden. Sie wurden durch Feststellung folgender Eigenschaften mit Methylmorphimethin identificirt:

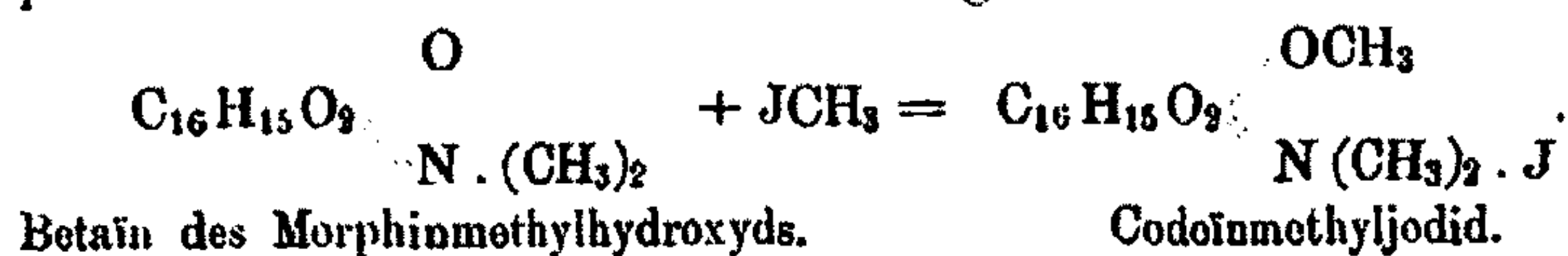


	Conc. SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	Schmp.	Acetyl- verbin- dung, Schmp.	Jod- methylat, Schmp.	HCl-Salz der Base	
					H <sub>2</sub> O in Procenten	HCl in Procenten
Methyl- morphimethin	kirschroth, dann violett	118.5 <sup>o</sup>	66 <sup>o</sup>	240 <sup>o</sup>	9.34	9.20
Base aus Mor- phimethyl- hydroxyd	kirschroth, dann violett	118 119 <sup>o</sup>	67 <sup>o</sup>	240 <sup>o</sup>	8.8	9.15

Das aus Codein dargestellte Morphimethin, und der aus Morphinmethylhydroxyd gewonnene Körper sind also identisch. Bei Anwendung von 13.5 g krystallwasserhaltigem Morphinmethyljodid wurden 8–9 g Methylmorphimethin (bei 100<sup>o</sup> getrocknet) gewonnen, was einer Ausbeute von 70–80 pCt. der Theorie entspricht.

Um dem Einwand zu begegnen, dass im Morphinmethylhydroxyd etwa schon Codein, entstanden durch Wanderung der Methylgruppe, vorliege, sei darauf hingewiesen, dass bereits Broockmann und Polstorff<sup>1)</sup> das Hydroxyd mittels Salzsäure in das Morphinmethylchlorid mit 2 Mol. Krystallwasser zurückverwandelt haben, das später auch Hesse aus dem entsprechenden Jodid gewann. Ferner habe ich das Hydroxyd mit Jodwasserstoff in das ursprüngliche Jodid zurückgeführt und damit identificirt.

Die leicht und glatt verlaufende Addition von Halogenalkyl an das Morphinmethylhydroxyd unter Bildung des quaternären Jodides seines Phenoläthers stellt dieses Hydroxyd in eine Reihe mit den von Peter Griess<sup>2)</sup> 1880 beschriebenen Phenolbetaïnen. Damit im Einklang steht die von Broockmann und Polstorff beobachtete Bildung eines Oxyds beim Trocknen des Morphinmethylhydroxyds. Die Bildung des Codeinjodmethylats einerseits aus Codein und andererseits aus Morphinmethylhydroxyd entspricht völlig der Bildung von Trimethylanisolammoniumjodid aus Dimethylanisol und aus Trimethylphenolammonium und lässt sich wie folgt formuliren:



Der Uebergang von Codeïn methyljodid in Methylmorphimethin besteht nach der Knorr'schen Formulirung des Morphins<sup>3)</sup> im Los-

<sup>1)</sup> Arch. f. Pharm. 1880.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 13, 246 und 649; siehe ferner die neueren Arbeiten von Knorr, Ann. d. Chem. 293, 25.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 1117.



reissen des Stickstoffs von einem Kohlenstoffring unter Oeffnung des Stickstoffringes. Fasst man das Morphinmethylhydroxyd in derselben Weise auf, wie P. Griess die methylirten Phenolammoniumbasen, als Betaine mit Krystallwasser, so findet die Beständigkeit des Stickstoffringes im Morphinmethylhydroxyd genügende Erklärung. Der Sauerstoff bindet den Stickstoff an den Kohlenstoffring, sodass er durch Einwirkung von Alkali nicht losgerissen wird.

Morphinmethyljodid, dessen grosse Beständigkeit gegen Alkalien gegenüber dem Codeinmethyljodid oben hervorgehoben worden ist, ist wohl nur scheinbar so beständig. Es liefert mit Alkalien allerdings keine tertiäre Base, aber es steht meines Erachtens Nichts im Wege eine Lösung von Morphinmethyljodid in verdünnter Natronlauge als die Lösung eines Gemenges von Morphinmethylhydroxyd, Jodnatrium und Natronhydrat in Wasser zu betrachten. Bei Neutralisation mit Salzsäure oder Essigsäure fällt dann natürlich das ursprüngliche Jodid unverändert wieder aus.

So findet also das auffallend verschiedene Verhalten der Jodmethylate und Methylhydroxyde des Codeins und Morphins eine einfache Erklärung. Dieselben Reactionen wiederholen sich in der Reihe des Pseudomorphins. Dieselben führen zu einem dem Pseudomorphin entsprechenden Pseudomethylmorphimethin. Darüber und über eine Reihe anderer Ammoniumbasen der Morphingruppe werde ich demnächst berichten.

Strassburg i. E., Privatlaboratorium, Februar 1897.

#### 64. O. Hesse: Ueber Flechtenstoffe.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Als Fortsetzung meiner früheren Untersuchung über einige Flechtenstoffe<sup>1)</sup> erlaube ich mir das Folgende mitzutheilen.

Usninsäure. Dieselbe wurde aus *Usnea barbata*, *U. longissima*, *Parmelia caperata*, *Cetraria pinastri*, *Cladonia rangiferina* und *Placodium saxicolum* gewonnen und stets nach  $C_{18}H_{16}O_7$  zusammengesetzt gefunden. In *Cl. rangiferina* wurde diese Säure schon von Rochleder und Heldt gefunden, während ich in solcher Flechte, welche ich früher in der Nähe von Göttingen sammelte, eine durch den Schmelzpunkt davon verschiedene Säure fand, die ich zum Unterschiede von der ersteren  $\beta$ -Usninsäure nannte<sup>2)</sup>. Stenhouse<sup>3)</sup> hat dann diese Säure Cladoninsäure genannt. Auch aus *Cl. rangiferina*, welche in der Nähe von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, Ref. 288.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 117, 346.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 155, 51.

Feuerbach gesammelt worden war und welche erhebliche Mengen der ihr ähnlichen *Cl. rangiformis* beigemischt enthielt, konnte ich diese Säure wieder gewinnen; allein die nähere Untersuchung derselben ergab, dass sie ein Gemisch von gewöhnlicher Usninsäure mit einem Zersetzungsproduct des Atranorins, die Atranorinsäure (s. unten), war. Damit ist die  $\beta$ -Usninsäure als chemisches Individuum nicht mehr aufrecht zu erhalten, und es erledigt sich das Präfix  $\alpha$  für die gewöhnliche Usninsäure.

Ich möchte noch beifügen, dass ich früher<sup>1)</sup> eine Substanz, welche Paternò und Oglialoro<sup>2)</sup> aus *Lecanora atra* erhielten, auf Grund der betreffenden Angaben als wahrscheinlich identisch mit  $\beta$ -Usninsäure hielt. Allein Strüver<sup>3)</sup> zeigte, dass jener Substanz Usninsäure zu Grunde liegt, und dass es sich somit auch in diesem Falle um die Beimengung von wahrscheinlich kleineren Mengen Atranorinsäure, wenn nicht von etwas Atranorin selbst, handelte, wodurch fragliche Verschiedenheit bedingt wurde.

Stenhouse fand, dass die angeblich aus *Cl. rangiferina* dargestellte Säure ganz bestimmt von Usninsäure verschieden sei, indem dieselbe bei der Destillation  $\beta$ -Orcin lieferte, was bei Usninsäure nicht der Fall ist. Später suchten Stenhouse und Groves<sup>3)</sup> diese Bildung von  $\beta$ -Orcin auf das Vorhandensein von Barbatinsäure in der Rohsäure zurückzuführen. Indess hat meine Untersuchung ergeben, dass die Barbatinsäure, für welche ich die Formel  $C_{22}H_{24}O_8$  ermittelte, die Usninsäure nur in den verschiedenen Arten von *Usnea* begleitet, während *Cl. rangiferina* diese Säure nicht enthält, wie überhaupt nichts Bemerkenswerthes ausser Usninsäure. Dagegen ist das bezügliche Resultat der genannten englischen Chemiker unzweifelhaft darauf zurückzuführen, dass deren Flechte *Cl. rangiformis* beigemischt enthielt, welche der *Cl. rangiferina* äusserst ähnlich ist und nicht selten für dieselbe gehalten wird. Diese Flechte enthält ausser Rangiformsäure, auf welche ich an einem andern Orte zurückkommen werde, stets Atranorin, bisweilen auch Atranorinsäure und Hämatomsäureäthylester, die beide in naher Beziehung zu dem Atranorin stehen, und diese Körper sind es, welche bei der Destillation  $\beta$ -Orcin liefern. Da Stenhouse seine Rohsäure mittels Soda gewann, so war jedenfalls Atranorin in derselben zugegen, wenn nicht auch Atranorinsäure.

**Atranorin.** Diese Substanz wurde von Paternò und Oglialoro in *Lecanora atra* aufgefunden und Atranorsäure genannt, später von Paternò in *Cladonia rangiformis* beobachtet und in neuerer Zeit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1927.

<sup>2)</sup> *Ricerca sull' Acido Usnico.* Sonderabzug aus den Berichten der *Accademia dei Lincei.* 1881—82, 4.

<sup>3)</sup> *Ann. d. Chem.* 155, 57.



von Zopf<sup>1)</sup> aus vielen andern Flechten dargestellt und weiter untersucht. Zopf führt an, dass diese Substanz kaum als Säure anzusprechen sei. Nach meinen Beobachtungen ist diese Substanz der Methylester einer Säure, für welche ich den Namen Atranorsäure in Vorschlag bringen möchte, obgleich diese Säure noch nicht für sich erhalten werden konnte. Ich habe das Atranorin ausser aus *Cl. rangiformis* noch in grösseren Mengen aus *Lecanora sordida* var. *Swartzii* gewonnen, in kleiner Menge aus *Physcia parietina* und *Evernia prunastri*, sowie aus *Parmelia perlata*, indem das aus letzterer Flechte früher<sup>2)</sup> erhaltene indifferente Parmelin nichts anderes als Atranorin ist. Der Schmelzpunkt des reinen, aus Chloroform durch Petroläther krystallinisch gefällten Atranorins wurde zu 187—188° gefunden, der des in derben Krystallen aus Aether krystallisirten zu 190—191°. Paternò giebt den Schmelzpunkt dieses Körpers zu 190—194°, Zopf zu 195—197° an. Die Analyse führte zu der von Paternò für diesen Körper aufgestellten Formel  $C_{19}H_{18}O_8 = C_{17}H_{15}O_6 \cdot COOCH_3$ .

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{15}O_6 \cdot COOCH_3$

Procente: C 60.96, H 4.83, CH<sub>3</sub> 4.01.

Gef. » » 60.80, 61.21, » 4.77, 4.91, » 4.13.

Das Methyl wurde nach Zeisel's Methode bestimmt; die sich dabei bildende Atranorsäure wird jedoch durch Jodwasserstoffsäure vollständig zersetzt.

Wird das Atranorin mit verdünnter Essigsäure erhitzt, so bildet sich Atranorinsäure (nicht zu verwechseln mit Paternò's Atranorinsäure), welche auch hin und wieder in *Cl. rangiformis* angetroffen wurde:



Die Atranorinsäure bildet weisse, bei 157° schmelzende Nadeln, krystallisirt mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O (ber. 4.54 Proc., gef. 5.58, 5.43 Proc.) und giebt bei der Destillation neben andern Producten hauptsächlich  $\beta$ -Orcin.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{18}O_9$  (bei 100°).

Procente: C 57.14, H 4.76.

Gef. » » 57.11, » 4.68.

Wird Atranorin mit Wasser in geschlossenem Rohr auf 150° erhitzt, so bilden sich nach Paternò Kohlensäure, »Atranorinsäure« und »Atrarsäure«. Die gleiche Reaction, jedoch sehr glatt, findet auch statt, wenn das Atranorin mit Eisessig auf 150° erhitzt wird, und erwies sich nun die »Atranorinsäure« mit dem früher von mir beschriebenen Physciol  $C_7H_8O_3$  und die »Atrarsäure« mit dem Physcianin identisch. Ersterer Körper ist anscheinend ein Phenol mit 3 Atomen Sauerstoff, letzterer nichts anderes als der Methylester der Betorcinolcarbonsäure. Die Reaction verläuft wohl in folgender

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 288, 38.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 284, 174.



Art:  $C_{13}H_{18}O_8 + 2 H_2O = C_7H_8O_3 + C_{10}H_{12}O_4 + CO_2 + CH_2O$ ;  
jedoch ist es mir noch nicht gelungen, den sich nach dieser Gleichung ergebenden Formaldehyd nachzuweisen.

Das Atranorin soll sich beim Erhitzen mit Holzgeist auf  $150^\circ$  nach Zopf vollständig in Hämatomminsäure verwandeln. Bei Anwendung von Aethyl- oder Isopropyl-Alkohol anstatt Holzgeist entsteht dann nach Zopf die entsprechende Aethyl- bzw. Isopropyl-Verbindung, welche Hämatomminsäure bzw. Omminsäure genannt wurde. Ich kann dieser Bezeichnungsweise nicht beipflichten, weil bei Anwendung von anderen Alkoholen in der Bezeichnung der neuen Körper besondere Schwierigkeiten eintreten würden, und man vollkommen aus dem Auge verlieren würde, dass die Grundsubstanz aller dieser Körper nur eine Säure ist. Mit Bezug darauf nun, dass der Aethyl-ester dieser Säure in einer Hämatomma vorkommt, möchte ich vorschlagen, diese Säure Hämatomminsäure zu nennen, so dass die fraglichen Methyl-, Aethyl-, Isopropyl-, Isoamyl- u. s. f. -Verbindungen als die resp. Ester der Hämatomminsäure zu bezeichnen wären. Es würde also sein: Hämatomminsäure von Zopf = Hämatomminsäuremethylester, Hämatomminsäure von Zopf = Hämatomminsäureäthylester, Omminsäure von Zopf = Hämatomminsäureisopropylester, die von mir dargestellte Isoamylverbindung der Hämatomminsäureisoamylester u. s. f.

Sehr glatt erfolgt die Zersetzung des Atranorins durch Holzgeist bei  $150^\circ$ , wobei von dem betreffenden Methylester, welcher beim Erkalten der Lösung fast vollständig auskrystallisirt, 51.7 pCt. bis gegen 60 pCt. erhalten werden. In der Mutterlauge bleibt dagegen das Methylphysciol gelöst, das durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in prächtigen, glänzenden, farblosen Nadeln erhalten wird, die bei  $142^\circ$  schmelzen. Der Methylester ist hingegen fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Holzgeist, aus welchem er sich in hübschen, bei  $147^\circ$  schmelzenden Nadeln abscheidet.

Methylphysciol. Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}O_3$ .

Procente: C 62.33, H 6.48,

Gef. » » 62.64, » 6.34.

Hämatomminsäuremethylester. Analyse: Ber. f.  $C_{12}H_{12}O_6 = C_{10}H_9O_4 \cdot COOCH_3$ .

Procente: C 57.14, H 4.76,  $OCH_3$  12.30,

Gef. » » 57.42, » 4.75, » 14.05.

Zopf fand für diesen Körper 57.53 pCt. C und 5.07 pCt. H, welche Werthe gut zu dieser Formel stimmen. Das Gleiche ist für den Aethylester  $C_{13}H_{14}O_6$  der Fall, welcher in einer Menge von 50 bis 60 pCt. vom Atranorin gewonnen wurde. Während aber bei Anwendung von Methyl- oder Isoamyl-Alkohol die betreffende Reaction sehr glatt verläuft, scheint bei Anwendung von Aethylalkohol noch eine Nebenreaction stattzufinden; wenigstens war die dabei erhaltene Menge von Methylphysciol bis jetzt sehr gering.

**Chrysocetrarsäure.** Vor etwa 10 Jahren erhielt ich von Herrn Prof. v. Ahles eine kleine Menge *Cetraria juniperina*, einer im Hochgebirge vorkommenden Flechte, aus welcher ich damals die Chrysocetrarsäure gewann, deren Menge indess kaum hinreichte, um die procentische Zusammensetzung dieser Säure zu ermitteln, aus welcher die Formel  $C_{19}H_{14}O_6$  abgeleitet wurde. Später (1893) gab mir dieser Botaniker noch ca. 3 g *Cetraria pinastri*, welche von Einigen für eine Varietät dieser Flechte, von Anderen wieder als eine besondere *Cetraria* angesehen wird, in welcher ebenfalls diese Säure nachgewiesen werden konnte. Gleichzeitig mit meiner bezüglichen Mittheilung publicirte dann Zopf<sup>1)</sup> seine Untersuchung dieser Flechten, die zwar die Uebereinstimmung der betreffenden Säure in beiden Flechten ergab, dagegen für die von Zopf Pinastrinsäure genannte Säure die Formel  $C_{10}H_8O_3$  oder wenn dieselbe verdoppelt wird:  $C_{20}H_{16}O_6$ . Ich habe deshalb die *Cetraria pinastri*, die an verschiedenen Orten in einer Gesamtmenge von nahezu einem Kilo gesammelt wurde, von Neuem untersucht, wobei sich die Richtigkeit meiner Formel  $C_{19}H_{14}O_6$  durchaus ergab.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{14}O_6 = C_{18}H_{11}O_5 \cdot OCH_3$ .

Procente: C 67.45, H 4.14,  $OCH_3$  9.17,  
Gef. » » 67.53, 67.53, » 4.48, 4.18, » 11.93.

Näher untersucht wurden das Kalium-, Baryum-, Calcium-, Blei- und Kupfersalz, sowie der Aethylester und die Acetylverbindung, welche durchgehends dieser Formel entsprechen. Dagegen wurde der Schmelzpunkt der Säure etwas höher als früher gefunden, nämlich bei  $198^\circ$ , vermuthlich weil jetzt diese Säure ganz frei von der ihr ähnlichen Cetrapsäure war, welche den Schmelzpunkt der Chrysocetrarsäure ganz erheblich herunterzudrücken vermag.

Cetrapsäure begleitet die Chrysocetrarsäure und Usninsäure in der vorgenannten Flechte und bleibt, nachdem die Usninsäure nach einem besonderen Verfahren, das ich später näher angeben werde, weggenommen ist, in der Mutterlauge der Chrysocetrarsäure neben etwas von dieser gelöst, von welcher sie durch Auslesen und Schlämmen getrennt werden kann. Durch Umkrystallisiren aus Aceton oder Alkohol wird sie schliesslich rein erhalten. Die Cetrapsäure bildet derbe, gelbe, rhombische Prismen und Tafeln, löst sich leichter in Alkohol, Aether und Aceton, als die vorige Säure, schmilzt bei  $147^\circ$  und ist nach  $C_{18}H_{12}O_6 = C_{17}H_9O_5OCH_3$  zusammengesetzt.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{12}O_6$ .

Procente: C 66.66, H 3.70,  $OCH_3$  9.56.  
Gef. » » 66.18, » 3.94, » 9.46.

Das Kaliumsalz krystallisirt in prächtigen gelben Blättern, ziemlich leicht löslich in Wasser.

<sup>1)</sup> Annalen der Chem. 284, 107.



Analyse: Berechnet für  $C_{18}H_{11}O_6K + H_2O$ .

Procente: K 10.25,  $H_2O$  4.70,

Gef. " " 10.43, " 4.34.

Die Acetylcetrapinsäure krystallisirt in fast weissen, bei  $155^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. Bemerkenswerth ist, dass der Schmelzpunkt dieser Säure mit dem der Vulpinsäure und der Schmelzpunkt der Acetylverbindung mit dem der Acetylvulpinsäure zusammenfällt, so dass leicht eine Verwechslung beider Säuren möglich ist. Wie die Vulpinsäure, so lässt sich auch die Chrysocetrarsäure und Cetrapinsäure leicht verseifen, die ihrerseits in der Pulvinsäure ähnliche Körper übergehen. Beide Säuren sind augenscheinlich mit Vulpinsäure verwandt.

Die Gesamtmenge der Flechtensäuren wurde in der *Cetraria pinastri* zu 1.8 pCt. bestimmt, wovon etwa  $\frac{1}{4}$  Cetrapinsäure,  $\frac{1}{3}$  Chrysocetrarsäure und der Rest Usninsäure ist.

Verwandt mit der Vulpinsäure sind ferner die Rhizocarpsäure und Rhizocarpinsäure. Erstere Säure fand Zopf<sup>1)</sup> in *Rhizocarpon geographicum* und ganz speciell in *Rh. geographicum* var. *lecanorinum*, hier neben Psoromsäure. Letztere Flechte findet sich bei Feuerbach<sup>2)</sup> vielfach auf Mauern und Randsteinen, allein mit so dünnem Thallus und an dem Gestein so fest haftend, dass das Sammeln dieser Flechte auf besondere Schwierigkeiten stösst. Aus diesem Grunde ist meine betreffende Untersuchung auch nur fragmentarisch geblieben: ich theile sie aber gleichwohl mit, weil wenig Aussicht vorhanden ist, dieselbe in nächster Zeit fortzusetzen.

Zunächst kann ich Zopf's Angabe, das Vorkommen von Rhizocarpsäure und Psoromsäure in dieser Flechte betreffend, bestätigen. Wird die Flechte mit Aether ausgezogen, so krystallisirt aus dem Aether erst Psoromsäure, dann Rhizocarpsäure, und wird nun die Mutterlauge davon in der Kälte mit Sodalösung behandelt, so lässt sich aus dieser Lösung noch eine Säure isoliren, welche ich Rhizocarpinsäure nenne. Letztere ist nicht präexistirend in der Flechte, sondern geht aus der restirenden Rhizocarpsäure durch partielle Verseifung durch Soda hervor. Die Rhizocarpsäure bildet prächtig gelbe grosse Prismen, welche sich in heissem Alkohol sehr schwer lösen, der dadurch schwach saure Reaction annimmt. Der Schmelzpunkt wurde zu  $177^{\circ}$  gefunden, Zopf giebt ihn zu  $177-179^{\circ}$  an. Die alkoholische Lösung zeigt mit Eisenchlorid keine Färbung, die Säure enthält mithin kein Phenolhydroxyl. In kalter wässriger Lösung von

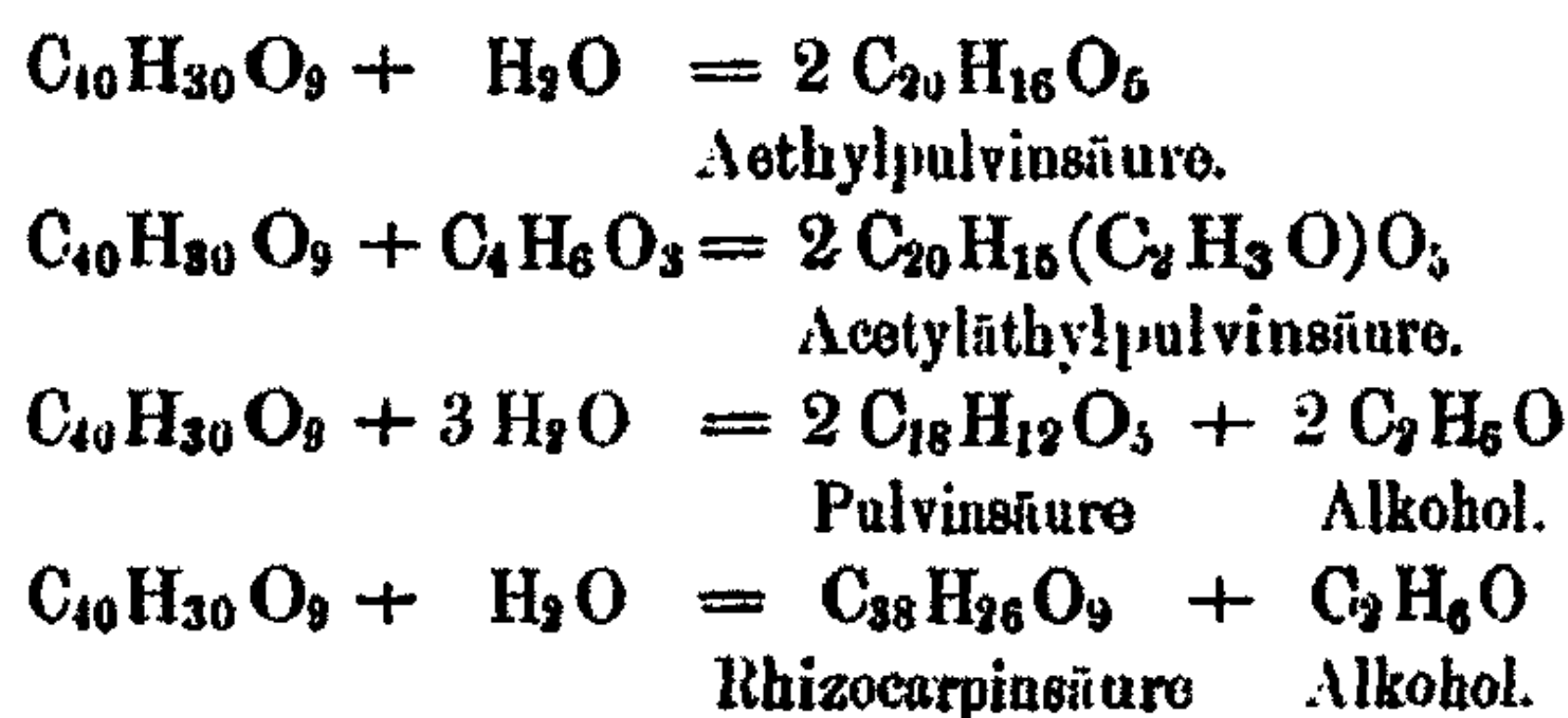
<sup>1)</sup> Annalen der Chem. 284, 114.

<sup>2)</sup> In der von dem württ. statist. Landesamt herausgegebenen Beschreibung des Amtsoberramtes Stuttgart wird dieser Fundort ganz besonders hervorgehoben, was dafür spricht, dass diese Flechte in Württemberg selten vorkommt.



Kaliumcarbonat löst sich die Säure wenig und geht dabei zum Theil in Rhizocarpinsäure über; wird die Lösung in überschüssigem Kaliumcarbonat bei gelinder Wärme abgedunstet, dann mit Salzsäure übersättigt und ausgeäthert, so nimmt der Aether eine gelbe Substanz auf, welche mit der unter den gleichen Verhältnissen aus Vulpinsäure erhaltenen identisch ist. Was nun die Rhizocarpinsäure betrifft, so krystallisirt dieselbe in dünnen goldgelben Nadeln, welche bei 170° schmelzen und sich leicht in Aether, Alkohol, Aceton, Kalium- und Natriumcarbonatlösung lösen. Die alkoholische Lösung reagirt stark sauer und giebt mit wenig Eisenchlorid ebenfalls keine Färbung. Beim Erhitzen der alkalischen Lösung entsteht die gleiche Substanz wie unter denselben Verhältnissen aus Vulpinsäure.

Zopf meint nun, die Rhizocarpinsäure sei Resorecyläthylpulpinsäure; indess habe ich vergeblich bei der Zersetzung dieser Säure, sowie auch bei der Rhizocarpinsäure nach Resorcin gesucht. Weit näher scheint mir die Annahme zu liegen, die Rhizocarpinsäure als Aethylpulpinsäure  $C_{40}H_{30}O_9$  anzusprechen, zu welcher Formel auch die Analyse von Zopf annähernd stimmt (ber. C 73.39, H 4.59 pCt.; gef. C 72.59, H 4.99 pCt.). Nimmt man diese Formel für Rhizocarpinsäure an und betrachtet man die Rhizocarpinsäure als ein partielles Verseifungsproduct dieser Säure, so würden sich die betreffenden Umwandlungen, welche von Zopf und von mir beobachtet wurden, recht gut erklären lassen:



Ich bedaure nur, dass das vorhandene Material nicht ausreichte, um die von mir für Rhizocarpinsäure und Rhizocarpinsäure aufgestellten Formeln durch die Analyse zu controlliren.

Was nun die Psoromsäure betrifft, welche die Rhizocarpinsäure in fraglicher Flechte begleitet, so kann ich die von Spica<sup>1)</sup> gemachten Angaben durchaus bestätigen, allein es bleibt noch zu untersuchen, ob die ungebundene Substanz zu der in den betreffenden Salzen enthaltenen sich wie das Anhydrid zur Säure verhält. Uebrigens habe ich gefunden, dass die Psoromsäure mit der Parellsäure von Schunck identisch ist, so dass der erstere Name für fragliche Säure aufzugeben wäre.

<sup>1)</sup> Gazzetta chimica 12, 431.

Ausser diesen Substanzen habe ich noch eine Reihe von Körpern aus Flechten dargestellt, deren Untersuchung zwar noch fort dauert, deren Formeln indess schon jetzt festgestellt sind. Es sind dies:

Divaricansäure,  $C_{22}H_{26}O_7$ , farblose, bei  $129^\circ$  schmelzende Nadeln aus *Evernia divaricata*.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{26}O_7 = C_{21}H_{23}O_6 \cdot OCH_3$ .

Procente: C 65.67, H 6.46,  $OCH_3$  7.71.

Gef. » » 65.78, » 6.47, » 7.31.

Ramalsäure, neben der isomeren Evernsäure aus *Ramalina pollinaria*. Farblose Nadeln, bei  $179^\circ$  schmelzend.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{16}O_7 = C_{16}H_{13}O_6 \cdot OCH_3$ .

Procente: C 61.44, H 4.82,  $OCH_3$  9.36.

Gef. » » 61.43, » 5.00, » 8.87.

Sordidasäure, aus *Lecanora sordida* var. *rugosa*, kleine farblose Nadeln, bei  $172^\circ$  unter Kohlensäureentwicklung schmelzend.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}O_4$ .

Procente: C 59.34, H 5.38.

Gef. » » 59.12, » 5.26.

Diese Säure enthält kein Methoxyl, krystallisirt dagegen mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ .

Thiophansäure  $C_{12}H_6O_{12}$ , aus *Lecanora sordida* var. *Swartzii*, schwefelgelbe, bei  $242^\circ$  schmelzende Nadeln. Enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei  $100^\circ$  entweicht.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_6O_{12}$  (bei  $100^\circ$ ).

Procente: C 42.10, H 1.75.

Gef. » » 42.41, 42.66 » 1.71, 2.08.

Diese Säure bildet mit Kalium ein in schönen gelben Nadeln krystallisirendes Salz.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_6O_{12}K_3 + 8H_2O$ .

Procente: K 16.78,  $H_2O$  20.49.

Gef. » » 16.94, » 19.93.

Die Thiophansäure enthält kein Methoxyl, verwandelt sich aber unter dem Einflusse von starker Jodwasserstoffsäure in die bei  $264^\circ$  schmelzende Thiophaninsäure  $C_{12}H_6O_9$ , welche aus Essigsäure mit 1 Mol.  $H_2O$  krystallisirt. Die Thiophansäure hat die gleiche Formel wie die Mellithsäure; da aber diese Säure in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid grünlichschwarze Färbung zeigt, so wird man wohl annehmen können, dass sie ein Phenolhydroxyl und somit einen Benzolrest enthält, mithin wesentlich anders constituirt ist als die Mellithsäure.

Lecasterinsäure,  $C_{10}H_{20}O_4$ , wurde neben deren Anhydrid  $C_{10}H_{18}O_3$  aus der gleichen *Lecanora* erhalten. Diese Säure krystallisirt in farblosen Blättern und ähnelt der Lichesterinsäure von Knop und Schnedermann. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $116^\circ$ , während ihr Anhydrid, das ebenfalls in weissen Blättern krystallisirt, schon

bei 105° schmilzt. Durch Sodalösung wird das Anhydrid gelöst, zugleich aber in Lecasterinsäure übergeführt.

Lecasterinsäure: Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{20}O_4$ .  
 Procente: C 58.82, H 9.80.  
 Gef. » » 58.32, » 9.80.

Anhydrid: Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{18}O_3$ .  
 Procente C 64.51, H 9.67.  
 Gef. » » 64.60, » 9.56.

Caperatsäure nenne ich ferner eine Säure, welche die Usninsäure in *Parmelia caperata* begleitet. Dieselbe krystallisirt in atlasglänzenden, fast farblosen Blättchen, welche bei 132° schmelzen und nach  $C_{22}H_{38}O_8$  zusammengesetzt sind. Diese Säure schäumt beträchtlich bei dem Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure und gleicht darin der Rangiformsäure, deren Formel zu  $C_{21}H_{36}O_6$  ermittelt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{38}O_8 = C_{21}H_{36}O_7 \cdot OCH_3$ .  
 Procente: C 61.39, H 8.84,  $OCH_3$  7.21.  
 Gef. » » 61.19, 61.55 » 9.21, 8.90 » 7.28.

Die Caperatsäure wird in der *Parmelia caperata* noch von mehreren nahezu indifferenten Körpern begleitet, wovon zunächst zwei isolirt und untersucht wurden, die ich Caperin bezw. Caperidin nenne. Beide Körper sind nach  $C_{12}H_{20}O$  zusammengesetzt; da sie aber bei ziemlich hoher Temperatur schmelzen, so wird diese Formel wohl zu verdoppeln sein.

Das Caperin bildet prächtige weisse Nadeln, welche bei 243° schmelzen, das Caperidin atlasglänzende, bei 262° schmelzende Blättchen. Beide Körper sind in Aether, Alkohol, Eisessig schwer löslich, jedoch das Caperin etwas leichter darin löslich als die andere Substanz.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{20}O$ .  
 Procente: C 80.00, H 11.11.  
 Caperin Gef. » » 80.17, 79.87, » 11.25, 11.16.  
 Caperidin » » » 79.94, 80.11, » 11.04, 11.26.

Ausser diesen Flechtenstoffen habe ich noch das Physcion  $C_{16}H_{12}O_5$ , welches aus *Xanthoria parietina* = *Parmelia* oder *Physcia parietina*, der bekannten gelben Wandflechte dargestellt und von Rochleder und Heldt Chrysophansäure genannt worden war, aus *Gasparria elegans* = *Squamaria elegans*, *G. murorum* und *Candelaria concolor* gewonnen, in welchen Flechten es frei von andern krystallisirbaren Stoffen enthalten war, also auch nicht, entgegen der Angabe von Zopf, in *Candelaria concolor* von Calycin begleitet. Die eigentliche Chrysophansäure, wenn unter diesem Namen der Bestandtheil  $C_{15}H_{10}O_4$  im chinesischen Rhabarber verstanden werden soll, habe ich bis jetzt bei meinen Flechtenuntersuchungen noch nicht auffinden können, und ebensowenig Emodin; ich glaube daher, dass die



gegentheiligen Beobachtungen von Bachmann<sup>1)</sup> nur auf einem Missverständnis der betreffenden Reaction mit Kali und Ammoniumcarbonat beruhen. Es ist meine Absicht, diese Untersuchungen fortzusetzen und namentlich die oben kurz erwähnten Körper weiter zu untersuchen, soweit das vorhandene Material reicht, und an einem anderen Orte die erhaltenen Ergebnisse ausführlich mitzuthemen.

65. Eug. Bamberger: Zur Kenntniss acylierter Nitrosamine.

(Eingegangen am 22. Februar.)

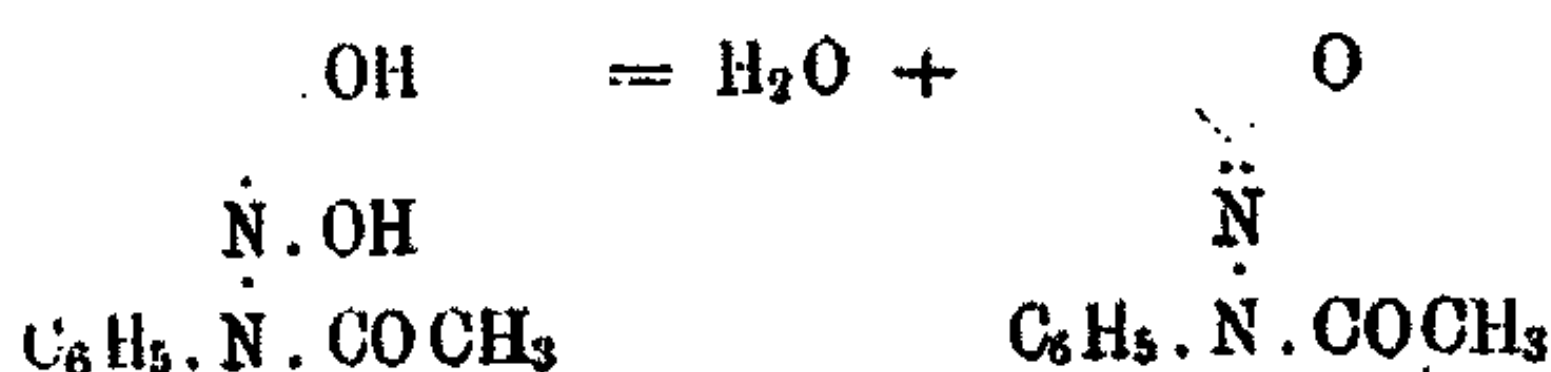
Die Beobachtung, dass Nitrosoacetanilid durch Alkalien zu normalem Diazobenzolkalium verseift wird<sup>2)</sup> und dass es mit Phenolen und Aminbasen Azofarbstoffe<sup>3)</sup>, eventuell auch Diazoamidverbindungen<sup>4)</sup> zu erzeugen im Stande ist, hat mich veranlasst, dieses schon so lange bekannte und doch so wenig erforschte Anilinderivat einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen. Dieselbe hat ergeben, dass das Nitrosoacetanilid unter den verschiedenartigsten Bedingungen durchaus das Verhalten eines Diazokörpers zeigt; nicht nur die bereits angeführten, sondern auch alle nachstehend mitgetheilten Reactionen beweisen die nahen Beziehungen, welche zwischen acylierten Nitrosaminen und Diazoverbindungen bestehen<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik 21, Heft 1.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 915.

<sup>3)</sup> Ibid. 657 (v. Pechmann), 916, 3420 (Bamberger).

Unter der Annahme, dass der Bildung von Phenylazonaphtol aus Nitrosoacetanilid und Naphtol diejenige eines Additionsproductes vorausgehe, war die Möglichkeit zu erwägen, dass bei dieser Reaction auch Acetylphenylazonaphtol entsteht:



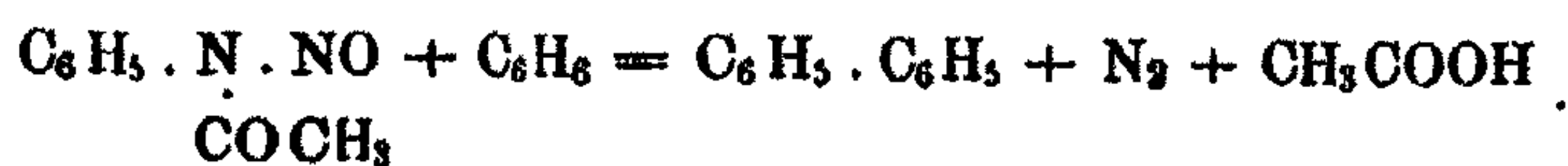
Ich habe daher Nitrosoacetanilid und  $\beta$ -Naphtol (in natriumtrockenem Benzol) gegenseitiger Einwirkung überlassen und die Lösung nach vollendeter Reaction aufs Sorgfältigste durchsucht, ohne indessen neben dem Azofarbstoff (F. 131—132<sup>o</sup>) sein Acetylderivat auffinden zu können. Dies negative Resultat schliesst natürlich die oben erwähnte Annahme nicht aus.

<sup>4)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 27, 656 und 703.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 27, 916 und 28, 830. Die wesentliche Veranlassung zu der heut mitgetheilten Untersuchung war die Ueberzeugung, dass die nitrosirten Säureanilide bei der Lösung der Diazofrage eine wichtige Rolle spielen werden.

Die Theorie des Nitrosoacetanilids steht daher im engsten Zusammenhang mit der »Diazofrage«; da aber die letztere noch immer keine widerspruchslöse Beantwortung gefunden hat, so begnüge ich mich im Folgenden mit der Registrierung der beobachteten Thatsachen und hoffe, die theoretische Erörterung derselben an einem geeigneteren Zeitpunkt nachtragen zu können.

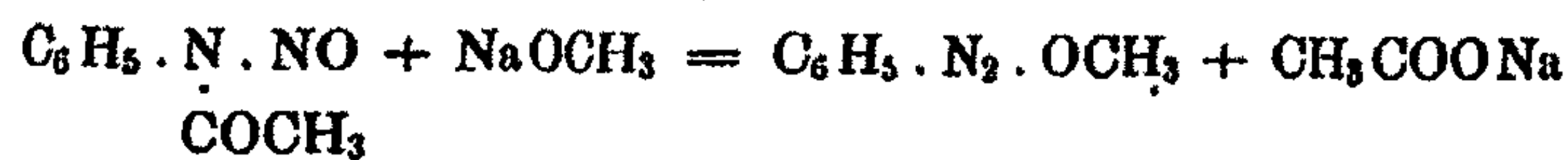
Lässt man eine Lösung von Nitrosoacetanilid in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so entwickelt sie allmählich Stickstoff und nimmt in Folge der Bildung von Essigsäure saure Reaction an; im Verdunstungsrückstand sind reichliche Mengen von Diphenyl nachweisbar. Das Lösungsmittel wirkt also bereits in der Kälte ein im Sinne der Gleichung<sup>1)</sup>:



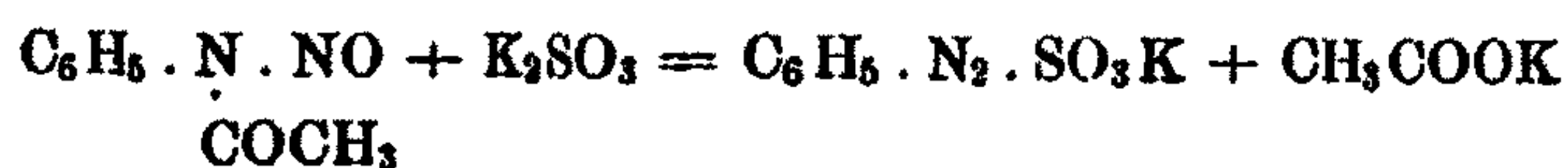
In analoger Weise wird durch Toluol Phenyltolyl und durch Thiophen Phenylthiophen erzeugt.

Nitrosoacetanilid ist also — wie Diazobenzol — ein Phenylirungsmittel und zwar unter Umständen ein mit ausserordentlicher, an Diazoverbindungen erinnernder Reactionsenergie wirkendes; zum Beweise sei angeführt, dass eine Auflösung dieses Körpers<sup>2)</sup> in Thiophen, welche bei 0° hergestellt worden war, mit lautem Knall und unter Zertrümmerung des Kolbens explodirte, als sie aus dem Kühlgefäss herausgenommen war und noch kaum die Temperatur des Zimmers angenommen hatte.

Ersetzt man im Nitrosoacetanilid mittels Natriummethylat die Acetyl- durch die Methyl-Gruppe, so erhält man nicht Nitrosomethylanilin (es war wenigstens nicht mit Sicherheit nachzuweisen), sondern den isomeren Diazobenzolmethylester:



und überlässt man das genannte Nitrosamin der Einwirkung von Kaliumsulfid, so resultirt je nach den Versuchsbedingungen entweder das gelbe, benzoldiazosulfonsaure Kalium:



oder aber das phenylhydrazindisulfonsaure Salz  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NSO}_3\text{K} \cdot \text{NHSO}_3\text{K}$ , welches bei dieser Gelegenheit aufgefunden wurde und

<sup>1)</sup> Diese Thatsache allein beweist, dass die Bemerkung von Herrn Kühling, diese Besichte 28, 524 nicht zutreffend ist. Im übrigen hat mich Herr Kühling auch missverstanden.

<sup>2)</sup> 10 g in 20 g Thiophen.



auf anderem Wege, wie die nachfolgende Mittheilung ersehen lässt, bequemer erhalten werden kann.

Das eigenthümliche, diazoartige Verhalten des Nitrosoacetanilids ist ohne Zweifel eine allgemeine Eigenschaft nitrosirter Säureanilide<sup>1)</sup> und findet sich z. B. (nach Versuchen von Frl. Köpcke, über welche sie selbst berichten wird) beim *p*-Chlor- und *p*-Brom-Nitrosoacetanilid

und ebenso beim Nitrosodiphenylharnstoff  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{NO}$   
 $\text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$  wieder;

alle diese Körper »kuppeln« und alle werden durch Benzol bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwicklung zersetzt, indem sich *p*-Chlordiphenyl, bezw. *p*-Bromdiphenyl und Diphenyl bilden.

In Gemeinschaft mit Herrn Ekecrantz konnte ich mich ferner überzeugen, dass jener eigenartige Charakter der acylirten Nitrosamine auch bei aliphatischen Vertretern dieser Körperklasse zu beobachten

ist; so war es möglich, mit dem Nitrosomethylurethan  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{NO}$   
 $\text{COOC}_2\text{H}_5$

dieselbe methylirende Wirkung zu erzielen, welche nach den bekannten Untersuchungen v. Pechmann's dem Diazomethan eigenthümlich ist, und z. B.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol lediglich dadurch in ihre Methyläther zu verwandeln, dass man sie einige Zeit in einer kalten, absolut ätherischen Lösung des genannten Nitrosamins verweilen liess.

#### Nitrosoacetanilid und Benzol

wurden etwa 48 Stunden gegenseitiger Einwirkung überlassen; die beständig Stickstoff entwickelnde Lösung hinterliess bei freiwilliger Verdunstung einen essigsäurehaltigen Rückstand, welchem ein Dampfstrom reines Diphenyl entzog; aus 5 g Nitrosamin und 60 g Benzol wurden 2.3 g, d. h. ca. 50 pCt. der Theorie erhalten. Führt man die Reaction auf kochendem Wasserbade aus, so vollzieht sie sich schneller und unter sehr viel lebhafterer Gasentwicklung, aber die Ausbeute an Diphenyl vermindert sich, da ein beträchtlicherer Theil des Nitrosoacetanilids für sich — ohne Einwirkung auf das Lösungsmittel — zersetzt wird.

Nach dem Vorhergehenden ist es leicht verständlich, dass auch beim Einleiten von »salpetrigsauren« Gasen in eine mit Benzol versetzte, eisessigsäure Lösung von Acetanilid Diphenyl gebildet wird. Im besonderen Falle wurden verwendet: 20 g Acetanilid, 50 g Eisessig, 40 g Benzol; nachdem die durch gelindes Erwärmen eingeleitete Reaction nachgelassen hatte, ward abgekühlt, abermals »Stickstoff-

<sup>1)</sup> Nitrosophenylglycin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{NO}$  zeigt, wie erwartet wurde, und wie  $\text{CH}_3\text{COOH}$

ein diesbezüglicher Versuch lehrte, nicht das Verhalten eines Diazokörpers.



trioxyd<sup>1)</sup> eingeleitet etc. und dies so oft wiederholt, bis keine Einwirkung mehr zu bemerken war. Man erhielt unter diesen Umständen nicht mehr als 2 g reines Diphenyl (Schmp. 70–71°).

#### *Nitrosoacetanilid und Toluol.*

20 g des ersteren wurden portionenweise in natriumtrockenes Toluol eingetragen, und die Reaction jedesmal, wenn sie allzu stürmisch zu werden drohte, durch Wasserkühlung gemässigt; nachdem zum Schluss einige Minuten aufgeköcht worden, wurde das Lösungsmittel durch Destillation (mit Benützung einer Glasperlencolonne) entfernt. Dem alkalischen Rückstand entzog ein Dampfstrom reichliche Mengen Phenyltolyl, welches sich indess nicht rein genug erwies, um ohne weiteres fractionirt werden zu können. Mehrstündiges Erhitzen mit dem gleichen Volumen conc. Salzsäure auf 150° genügte, um die Beimengungen in braunschwarze, reichlich im Einschlussrohr abgeschiedene Harze zu verwandeln. Das nunmehr mit Aether aufgenommene, mit Wasser gewaschene und sorgfältig getrocknete Oel ging — über Baryumoxyd destillirt — innerhalb 230–273° über; bei abermaliger Rectification sott der Hauptantheil bei derselben Temperatur wie das Phenyltolyl von Möhlau und Berger<sup>1)</sup>, nämlich bei 258–266° (714 mm). Dieses Product, ein wasserhelles farbloses Oel von intensivem Diphenylgeruch, zeigte die Zusammensetzung des Phenyltolyls:

Analyse: Ber. für  $C_6H_5 \cdot C_7H_7$ .

Procente: C 92.85, H 7.14.

Gef. „ 92.59, „ 7.15,

schied im Kältgemisch glänzende Nadeln und Schüppchen ab und war offenbar ein Gemisch von Ortho- und Para-Phenyltolyl, deren Trennung, weil ausserhalb des Bereichs dieser Untersuchung liegend, unterlassen wurde. Der Siedepunkt der Paraverbindung wird zu 262 bis 268°, derjenige der Orthoverbindung zu 261–264° angegeben<sup>2)</sup>.

#### *Nitrosoacetanilid und Thiophen.*

30 g Nitrosoacetanilid<sup>3)</sup> wurden auf 6 Kölbchen vertheilt und jede Portion unter Eiskühlung mit dem doppelten Gewicht Thiophen übergossen; nach viertägigem Verweilen im Eisschrank (vielleicht schon früher) war die Reaction beendet. Man befreite die vereinigten Lösungen auf dem Wasserbade vom überschüssigen Lösungsmittel und unterwarf sie der Dampfdestillation. Die gesammten, im Kühlrohr und in der Vorlage abgeschiedenen, theils öligen, theils krystallinischen Massen wurden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1997.

<sup>2)</sup> Oddo und Curatolo, diese Berichte 28, R. 389.

<sup>3)</sup> Die Operation wurde mit 36 g durchgeführt.

mit Aether aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter Anwendung einer Hempel'schen Kolonne vom Aether getrennt. Das rückständige Oel soll vollständig, nachdem noch geringe Reste von Aether und Thiophen übergegangen waren, zwischen 254° und 260° (725 mm). Das Destillat erstarrte grösstentheils zu einer orangegelben Krystallmasse, welche durch Absaugen auf dem Platinconus, dann auf Thon von anhaftendem Oel befreit werden konnte. Diese dem Diphenyl täuschend ähnlichen Krystalle wurden so oft zunächst aus Petroläther, dann aus wasserhaltigem Eisessig umkrystallisirt, bis der anfänglich bei 49° liegende Schmelzpunkt die bleibende Höhe von 90—90.5° erreicht hatte.

Das so erhaltene Product bildet silberweisse, perlmutterglänzende Blätter von naphthalinartigem Aussehen, ist in den üblichen organischen Solventien, einschliesslich Petroläther, leicht löslich und wird auch von kochendem Wasser merkbar aufgenommen; dass es sich leicht mit Dampf verflüchtigt, ergibt sich aus seiner Darstellungsweise. Analyse (ausgeführt mit einem Präparat vom Schmelzpunkt 75°):

Analyse: Ber. für  $C_6H_5 \cdot C_4H_3S$ .

Procente: S 20.00.

Gef. " 20.43.

Da der Schmelzpunkt des  $\alpha$ -Phenylthiophens zu 40—41° angegeben wird<sup>1)</sup>, so muss dem hier beschriebenen Präparat vom Schmp. 90—90.5° die  $\beta$ -Stellung zugewiesen werden; damit steht freilich die Angabe<sup>2)</sup> von Möhlau und Berger im Widerspruch, dass sich  $\beta$ -Phenylthiophen bei 56—57° verflüssigt. Ich vermute, dass das von den genannten Forschern beschriebene » $\beta$ -Phenylthiophen« ein Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung war<sup>3)</sup>. Ein solches entsteht offenbar auch bei der Einwirkung von Nitrosoacetanilid auf Thiophen; die Reindarstellung des  $\beta$ -Körpers erfordert daher sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren.

Erwähnt sei, dass Phenylthiophen auch entsteht, wenn Nitrosoacetanilid (20 g) und Thiophen (13 g) in einer Lösung von natriumtrockenem Aether (20 g) bei gewöhnlicher Temperatur zur Einwirkung gelangen; in diesem Fall wurde die Reaction durch gelindes Anwärmen eingeleitet.

<sup>1)</sup> Kues und Paul, diese Berichte 19, 3141.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2001. Möhlau und Berger sagen übrigens selbst, dass ihr Präparat »sehr wahrscheinlich  $\beta$ -Phenylthiophen sei.

<sup>3)</sup> Nachträglich: Hr. Prof. Möhlau, welchem ich diese Vermuthung mittheilte, hatte die Güte, mir zu erwidern, dass er meine »Ansicht für durchaus wahrscheinlich halte, da auch sein Präparat bei häufigerem Umlösen eine Erhöhung des Schmelzpunkts aufweise«.



*Nitrosoacetanilid und Natriummethylat.*

Eine Lösung von 0.5 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol wurde bei  $-10^{\circ}$  langsam und unter kräftigem Schütteln in ein Gemisch von 3.4 g Nitrosoacetanilid und 100 ccm absolutem Aether eingetragen; die anfänglich bemerkbare Ausscheidung (Natriumacetat?) löste sich allmählich wieder auf; bei Einhaltung niedriger Temperatur ist die Gasentwicklung äusserst gering. Nachdem die intensiv nach Diazoestern riechende Flüssigkeit 8–10 Minuten im Kältegemisch gestanden hatte, wurde sie 7 mal mit Eiswasser durchgeschüttelt, rasch getrocknet und schneller Verdunstung im Vacuum überlassen. Das rückständige, braune Oel verrieth die Anwesenheit des Diazobenzolmethyl-esters<sup>1)</sup> aufs Deutlichste durch die explosiven Eigenschaften, durch den so ausserordentlich charakteristischen, äusserst penetranten Geruch und durch die Fähigkeit mit alkoholischen Phenollösungen, essigsaurem Naphtylamin u. s. w. die typischen Kupplungsfarben zu geben.

Dass letztere Eigenschaft nicht etwa auf noch unverändertes Nitrosoacetanilid zurückzuführen ist, beweist folgender Versuch:

Die häufig mit Eiswasser gewaschene, den Diazoester enthaltende ätherische Lösung (s. oben) wurde mit 8-procentiger Natronlauge unter häufigem Schütteln 48 Stunden in Berührung gelassen und zum Schluss unter Rückflusskühlung erwärmt. Die wässrige Schicht lieferte, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Dampf behandelt, ein neutral reagirendes, also essigsäurefreies Destillat.

Dasselbe Resultat ergab ein zweiter, mit 28 g Nitrosoacetanilid ausgeführter Versuch.

In einem anderen Falle wurde obige ätherische Lösung mit Schwefelsäure (1:10) 12 Stunden digerirt. Nachdem der Aether abdestillirt war, wurde noch 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann Dampf durchgeblasen; auch in diesem Fall erwies sich das Destillat frei von Essigsäure. Alkalisirt und ausgeäthert, ergab es ein gelbbraunes Oel, welches die Liebermann'sche Reaction zeigte, mithin vielleicht Nitrosomethylanilin enthielt; Versuche, das letztere sicher nachzuweisen, waren indess erfolglos.

Die alkalische, ausgeätherte Flüssigkeit enthielt das Zersetzungsproduct des Diazoesters, Phenol, welches durch Farbreactionen und in Form von Tribromphenol (Schmp.  $94^{\circ}$ ) identificirt wurde.

*Nitrosoacetanilid und Kaliumsulfid.*

erzeugen, wenn letzteres in Form des käuflichen »Kalium sulfurosum« angewendet wird, das »stabile« benzoldiazosulfonsaure Kalium. Eine gesättigte Lösung von 5 g des Salzes wurden mit 2.5 g Nitrosoacetanilid und 10 g Aether durchgeschüttelt. Die schon nach wenigen

<sup>1)</sup> Bamberger, diese Berichte 28, 228.

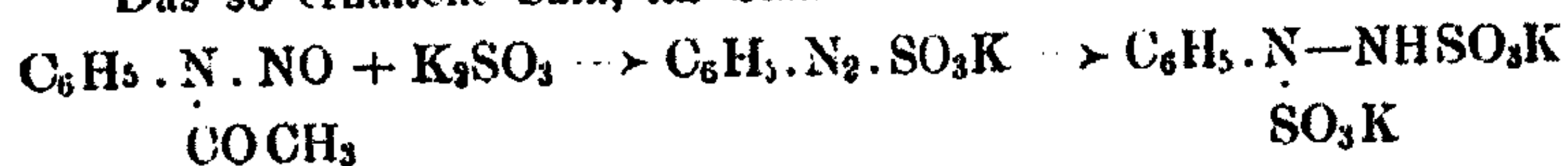


Minuten beginnende Abscheidung des Diazosulfonats<sup>1)</sup> schien nach einer halben Stunde beendet. Das abgesaugte Product (1 g) krystallisirte aus erkaltendem Wasser in glänzenden gelben Schuppen, lieferte eine farblose Reductionslösung, aus welcher nach dem Erwärmen mit Salzsäure Phenylhydrazin isolirt werden konnte und zeigte den der Formel  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3K$  entsprechenden Metallgehalt:

Analyse: Ber. Procente: K 17.41.  
Gef. » » 17.30.

Etwas anders ist der Reactionsverlauf, wenn man selbstbereitetes »Pottaschesulfit« verwendet: In eine — 5° kalte Lösung von 2.5 g Kali in 12 g Wasser, welche mit Schwefeldioxyd gesättigt und darauf mit festem Kaliumcarbonat neutralisirt worden war, wurden 1 g Nitrosoacetanilid und 10 ccm Aether gegeben. Die Flüssigkeit färbt sich auch in diesem Fall anfänglich gelb und scheidet etwas des oben genannten Diazosulfonats ab, allmählich aber entfärbt sie sich wieder, und nach einstündigem Schütteln ist sie zu einem Brei weisser Nadeln erstarrt. Dieselben wurden abgesaugt und aus einer Mischung von Wasser und Alkohol umkrystallisirt.

Das so erhaltene Salz, im Sinne der Zeichen:



entstanden, ist das noch unbekannte phenylhydrazindisulfonsaure Kalium, dessen *p*-Sulfo-<sup>2)</sup> und *p*-Nitro-Derivat<sup>3)</sup> vor Kurzem bekannt geworden sind. Als Beweis sei angeführt, dass es ziemlich genau den aus der Formel  $C_6H_5 \cdot N_2H(SO_3K)_2$  berechneten Kalium- und Schwefel-Gehalt besitzt:

Analyse: Ber. Procente: K 22.67, S 18.6.  
Gef. » » 22.34, » 19.6.

und beim Kochen mit mässig concentrirter Salzsäure zu Schwefelsäure und Phenylhydrazin verseift wird, welches letzteres sowohl als solches, wie als Benzaldehydrizon (Schmp. 155°) identificirt wurde; dass die Menge der abspaltbaren Schwefelsäure in der That annähernd obiger Formel entspricht, ergab die Wägung des Baryumsulfats, welches beim Kochen (einer andern Substanzprobe) mit salzsaurer Chlorbaryumlösung erhalten wurde. (92 pCt. der Theorie<sup>4)</sup>.)

<sup>1)</sup> Von dem labilen, orangegefärbten Isomeren konnte nichts bemerkt werden.

<sup>2)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 28, 868.

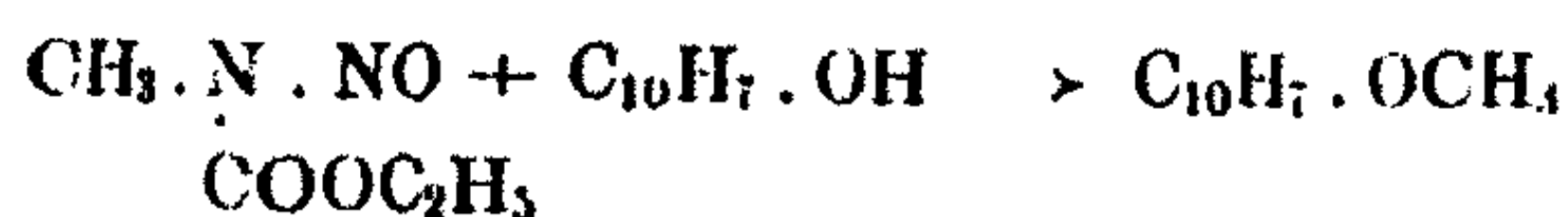
<sup>3)</sup> Bamberger und Kraus, diese Berichte 29, 1829. Kürzlich sind auch das Meta- und das Ortho-Isomere von Hantzsch und Borghaus beschrieben worden (diese Berichte 30, 89.)

<sup>4)</sup> Die Zahl ist nicht in genauer Uebereinstimmung mit der Theorie, weil das Präparat etwas Sulfit enthielt.

Das neue phenylhydrazindisulfonsaure Salz unterscheidet sich von dem lange bekannten Strecker-Römer'schen Monosulfonat  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NHSO_3K$  vor allem dadurch, dass es spielend bereits in kaltem Wasser löslich ist und Fehling's Reagens nicht einmal beim Kochen zu Kupferoxydul reducirt. Da seine Löslichkeit in Wasser und in Alkohol von derjenigen des (sauren oder neutralen) Kaliumsulfits und Kaliumsulfats nicht erheblich verschieden ist, so ist die Entfernung dieser Körper, welche dem Disulfonat seiner Darstellung gemäss wohl anhaften können, nicht ganz leicht und die Gewinnung eines völlig sulfid- und sulfatfreien Salzes ein wenig vom Zufall abhängig: ich habe wiederholt Präparate in Händen gehabt, welche nur etwa 80 pCt. Disulfonat enthielten.

*Nitrosomethylurethan und Naphtol ( $\alpha$  und  $\beta$ )<sup>1)</sup>*

reagiren im Sinne der Zeichen:



wenn sie in annähernd äquimolekularen Mengen (1 g Nitrosamin, 1.3 g Naphtol) bei Zimmertemperatur sich selbst in einer Lösung von natriumtrocknem Aether (10 g) überlassen werden. Als der Verdunstungsrückstand nach Zusatz von Natronlauge mit Dampf destillirt wurde, ging der  $\beta$ -Naphtolmethylester sofort in fester Form über und war nach mehrmaliger Krystallisation aus kochendem Ligroin rein (perlmutterglänzende Tafeln vom constanten Schmp. 70°). Der flüssige  $\alpha$ -Naphtolmethylester musste dem Dampfdestillat durch Aether entzogen werden; durch die Siwolobow'sche Siedepunktsbestimmung unter gleichzeitiger Benutzung eines Controllpräparats liess er sich leicht identificiren.

Versuche, mittels des Nitrosomethylurethans zu denselben Reactionsproducten zu gelangen, welche von Pechmann aus Jod und Phenylsenföhl mittels Diazomethan erhielt, verliefen resultatlos.

Eine alkalische Lösung von Ferridcyankalium erzeugt aus Nitrosomethylurethan eine weisse, krystallinische, saure Substanz, indess in

<sup>1)</sup> Nach Versuchen, die ich mit Hrn. Ekcrantz ausgeführt habe.

Ich benutze die Gelegenheit, um unserer gemeinsamen Publication (diese Berichte 29, 2412) die nachträgliche Bemerkung hinzuzufügen, dass der dort beschriebene Methylester des Nitrosophenylhydroxylamins auch aus dem Silbersalz des letzteren mittels Jodmethyl dargestellt werden kann.

Hr. Dr. Stiegelmann hat inzwischen festgestellt, dass der sich ganz analog verhaltende Methylester des  $p$ -Bromphenylnitrosohydroxylamins (Schmp. 84.5—85.5°) ebenfalls sowohl aus dem freien Nitrosamin und Diazomethan wie aus dem Silbersalz mittels Jodmethyl entsteht. Näheres wird später mitgetheilt werden.



so ausserordentlich geringer Menge, dass die Identificirung mit dem vermuthlich hier vorliegenden Methylnitramin nicht möglich war.

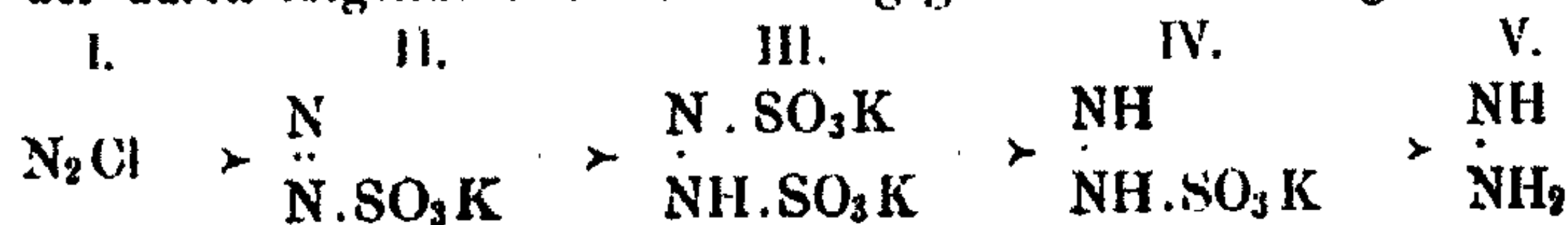
Bei dieser (grösstentheils schon im Sommer 1895 vollendeten) Untersuchung hatte ich mich der Assistenz des Hrn. Karl Blaskopf zu erfreuen; die Ausführung des Kaliumsulfit-Versuchs verdanke ich Hrn. Dr. Meyenberg.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

66. Eug. Bamberger und Alex. Meyenberg: Ueber phenylhydrazindisulfonsaures Kalium.

(Eingegangen am 22. Februar.)

Wenn wir im Folgenden auf die schon öfters studirte Reaction zwischen E. Fischer's benzoldiazosulfonsaurem und schwefligsaurem Kalium zurückkommen, so geschieht es, um auf eine Phase derselben aufmerksam zu machen, welche in den bisherigen Publicationen einschlägigen Inhalts keine Erwähnung gefunden hat, obwohl sie sich auch bei der üblichen Darstellung des Phenylhydrazins (nach E. Fischer) abspielen dürfte. Dieser Process verläuft wahrscheinlich theilweis in der durch folgende Zeichen wiedergegebenen Reihenfolge:



wie die Entstehungsbedingungen des Salzes III (das den Gegenstand der folgenden Zeilen bildet) und sein leicht<sup>1)</sup> erfolgender Uebergang in IV vermuthen lassen.

Als wir nach dem Vorgang v. Pechmann's<sup>2)</sup> benzoldiazosulfonsaures Kalium der Einwirkung von Kaliumsulfit unterwarfen, bemerkten wir, dass bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine (freilich äusserst langsam<sup>3)</sup> verlaufende) Wechselwirkung eintritt; das Product

<sup>1)</sup> Diese Umwandlung vollzog sich ein Mal unbeabsichtigt, als das Salz kurze Zeit in einem Exsiccator aufbewahrt wurde, welcher vermuthlich saure Dämpfe enthielt. Als man dasselbe heraus nahm, zeigte es sich vollständig zu Salz IV verseift.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 863.

<sup>3)</sup> Die Reaction verläuft so langsam, dass sie von früheren Beobachtern übersehen werden musste; auch wir hätten sie sicherlich nicht bemerkt, wenn unsere Aufmerksamkeit nicht durch die in der vorangehenden Publication mitgetheilte Beobachtung besonders darauf hingelenkt worden wäre. Sie ist ein neues Beispiel der Addition von Sulfiten an Diazosulfonate, auf welche zuerst v. Pechmann hingewiesen hat. Im Entstehungszustand verbindet sich das Diazosulfonat viel schneller mit Sulfite.



derselben ist nicht das von v. Pechmann aus den genannten Agentien durch mehrstündiges Kochen erhaltene »sulfanilsäure-hydrazo-sulfonsaure« Kalium  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} SO_3K \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot NHSO_3K$ , sondern das isomere phenylhydrazindisulfonsaure Salz von der Formel  $C_6H_5 \cdot NSO_3K \cdot NHSO_3K$ .

Die chemische Natur dieses neuen Hydrazinderivats ergibt sich aus folgenden Thatsachen:

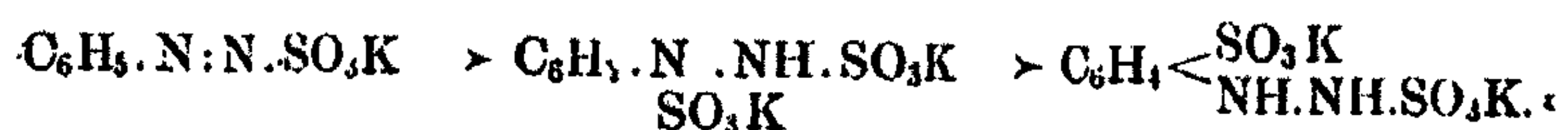
1. Es wird durch vorsichtige Behandlungsweise mit Salzsäure zu Strecker-Römer's Phenylhydrazinmonosulfat  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NHSO_3K$  verseift.

2. Kochende Salzsäure verwandelt es in Phenylhydrazin und Schwefelsäure.

3. Alkalien (bei Gegenwart oder Abwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd) erzeugen daraus E. Fischer's benzoldiazosulfonsaures Kalium.

4. Es reducirt Fehling's Lösung nicht zu Kupferoxydul (Unterschied von Strecker-Römer's Monosulfonat).

v. Pechmann erklärt die von ihm beim Kochen des Fischer'schen Diazosulfonats mit Kaliumsulfid beobachtete »unerwartete Entstehung eines kernsubstituirtten Sulfonats durch die Annahme eines Additionsproducts, in welchem die Sulfogruppe aus der Seitenkette in den Kern wandert:



Allerdings — fügt er hinzu — sei »die Reaction abnorm, insofern sie in alkalischer Lösung stattfindet.«

Im Besitz des von v. Pechmann vermutheten Additionsproducts, versuchten wir, die von ihm angenommene Umlagerung herbeizuführen; da uns dies aber auf keine Weise gelang, so möchten wir der v. Pechmann'schen Interpretation die Vermuthung gegenüberstellen, dass die kochende<sup>1)</sup> Kaliumsulfidlösung auf das Benzoldiazosulfonat gleichzeitig sulfurirend und hydrirend einwirke ohne intermediäre Erzeugung von phenylhydrazindisulfonsaurem Kali; in diesem Sinne gedeutet, würde sich der Process etwa der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Chinonchlorimid<sup>2)</sup> zur Seite stellen lassen.

<sup>1)</sup> Nach v. Pechmann (S. 865) »alkalische«.

<sup>2)</sup> Welche zur Bildung von *p*-Amidophenolsulfonsäure führt, vergl. R. Hirsch, diese Berichte 13, 1906. Siehe dort über ähnliche Reactionen. Wir haben übrigens durch Kochen unseres Disulfonats mit Lauge das von v. Pechmann beschriebene Isomere  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} SO_3K \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot NH \cdot SO_3K$  erhalten: da aber hierbei nachweislich zunächst benzoldiazosulfonsaures Kalium (in grosser Menge) entsteht (vgl. exper. Theil), so ist diese Umwandlung nach unserem Dafürhalten als identisch mit der v. Pechmann'schen Reaction zu betrachten.

Dasselbe phenylhydrazindisulfonsaure Salz entsteht auch, wie aus der vorangehenden Mittheilung ersichtlich ist, aus Nitrosoacetanilid und schwefligsaurem Kali; wir haben es endlich noch aus Isodiazobenzokalium und Sulfit erhalten — eine Reaction, bei welcher zunächst das Fischer'sche Benzoldiazosulfonat erzeugt wird.

Von den 3 Methoden, nach welchen das neue Salz bisher dargestellt worden ist, verdient die zuletzt genannte den Vorzug.

*Einwirkung von »Pottaschesulfit«<sup>1)</sup> auf benzoldiazosulfonsaures Kalium.*

7 g des letzteren wurden 200 Stunden lang mit 56 g Sulfitlauge auf der Maschine bei gewöhnlicher Temperatur durchgeschüttelt; das gelbe Ausgangsmaterial war alsdann in einen völlig farblosen Krystallbrei verwandelt. Colirt und in der Presse zwischen Fliesspapier kräftig ausgedrückt, löste sich derselbe (12 g) vollständig in 20 g kaltem Wasser auf, um auf Zusatz von Alkohol schneeweiss wieder auszufallen. Dieses Salz zeigt alle Eigenschaften des in der vorangehenden Mittheilung beschriebenen phenylhydrazindisulfosauren Kaliums  $C_6H_5 \cdot NSO_3K \cdot NHSO_3K$ , enthielt aber etwas Kaliumsulfit beigemischt, welches durch fractionirte Krystallisation nicht beseitigt werden konnte. Aus diesem Grunde betrug die Menge des durch kochende Salzsäure abspaltbaren Phenylhydrazins nur etwa 60 pCt. der theoretischen, die Menge der auf gleiche Weise abspaltbaren Schwefelsäure 84 pCt.

Wir wiederholten — nachdem wir die Identität unseres Productes mit dem Phenylhydrazindisulfonat unzweifelhaft dargethan hatten — den Versuch nicht, sondern zogen vor, es durch

*Einwirkung von »Pottaschesulfit« auf Isodiazobenzokalium*

darzustellen, welche in erster Phase<sup>2)</sup> zur Bildung des Fischer'schen Diazosulfonats, im weiteren Verlauf aber zu obigem Salz führt

30 g Isodiazotat wurden mit 330 g eben neutraler Sulfitlauge eine Stunde auf der Maschine durchgeschüttelt. Den alsdann abgeschiedenen Kuchen setzte man so lange dem Druck einer kräftigen Schraubepresse zwischen öfter erneuertem Fliesspapier aus, bis dasselbe keine Feuchtigkeit mehr aufnahm. Die trockne, bröcklige Masse (30 g) wurde dann in 100 g Wasser gelöst, von einer geringen Trübung filtrirt, mit Essigsäure angesäuert und mit Alkohol gefällt. Nachdem diese Operation einschliesslich des Auspressens 5 Mal wiederholt worden war, liess sich schweflige Säure mittels Jodstärke kaum mehr nachweisen; auch das noch anhaftende (saure?) Kaliumsulfat war äusserst gering, wie die nachfolgenden Analysen beweisen:

<sup>1)</sup> Ueber die Bereitung s. die vorangehende Mittheilung.

<sup>2)</sup> Hamburger und Kraus, diese Berichte 29, 1835.



Analyse: Ber. für  $C_6H_5NSO_3K \cdot NHSO_3K$ .

Procente: K 22.67, N 8.14, S 18.6, abspaltbare  $H_2SO_4$  56.95  
Gef. » » 22.3, 22.4, » 7.48, 7.58, » 19.5, » » 54.9, 54.8.

*Ueberführung des phenylhydrazindisulfonsauren in das benzoldiazosulfonsaure Kalium.*



3.4 g des ersteren wurden mit 3 g doppelnormaler Natronlauge und 5 g Wasserstoffsperoxyd (von 1.5 pCt.) eine Stunde lang schwach erwärmt; beim Erkalten krystallisirt reines Fischer'sches Salz (etwa 2 g) in gelben Schuppen aus, deren Filtrat reichliche Mengen Schwefelsäure enthält.

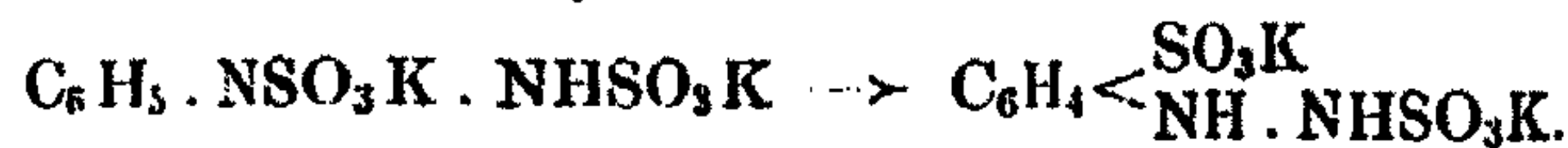
Die nämliche Umwandlung kann auch durch Alkali allein bewirkt werden, wie folgender Versuch beweist: 1g völlig farbloses Phenylhydrazindisulfonat wurde in kaltem Wasser gelöst, mit 20 Tropfen doppelnormaler Natronlauge alkalisirt und auf dem Wasserbad einige Zeit schwach erwärmt. Das in reichlicher Menge entstehende Diazosulfonat scheidet sich noch während des Erhitzens aus der tief gelb gefärbten Lösung ab; nach dem Erkalten abgesaugt und ein Mal aus heissem Wasser umkrystallisirt, war es rein. Das abgespaltene Sulfit ist im Filtrat leicht nachweisbar.

*Ueberführung des phenylhydrazindisulfonsauren in das phenylhydrazinmonosulfonsaure Kalium.*



3 g des ersteren werden in 10 g Wasser gelöst und nach Zusatz eines Tropfens conc. Salzsäure aufgeköcht. Beim Erkalten krystallisirt das schwerlösliche Strecker'sche Salz in weissen Nadeln. Sein Verhalten gegen Fehling's Lösung, die beim Erwärmen mit Säuren stattfindende Bildung von Phenylhydrazin, endlich der mittels Wasserstoffsperoxyd zu bewirkende Uebergang in das gelbe Diazosulfonat liessen an der Identität keinen Zweifel.

*Ueberführung des phenylhydrazindisulfonsauren in »sulfanilsäure-hydrazosulfonsaures« Kalium.*



2 g unseres Salzes wurden unter Zusatz von 1 g Kalilauge (30 pCt.) in 5 g Wasser gelöst und auf 90° erhitzt. Dabei schied sich zuerst das gelbe Benzoldiazosulfonat aus; dasselbe ging aber allmählich unter Gasentwicklung wieder in Lösung, indem zugleich deutlicher Diphenylgeruch bemerkbar wurde. Als nach 24-stündigem Erwärmen nach dem Erkalten nichts mehr auskrystallisirte, ward filtrirt und das Reactionsproduct durch Alkoholzusatz gefällt. Nach einmaligem



Umlösen war das Salz weiss. Es zeigte die von v. Pechmann<sup>1)</sup> dem sulfonphenylhydrazinmonosulfonsauren Kalium zugeschriebenen Eigenschaften, reducirte Fehling's Lösung schon in der Kälte und lieferte, mit Salzsäure gekocht, kein Phenylhydrazin, sondern dessen so leicht krystallisirende *p*-Sulfonsäure, welche an ihren bekannten Eigenschaften unschwer zu erkennen war.

Versuche, die in der Ueberschrift bezeichnete Reaction lediglich durch Kochen der wässrigen Lösung unseres Salzes oder durch Erhitzen des trockenen Präparats herbeizuführen, waren erfolglos.

Zürich. Anal.-chem. Laborat. d. eidgenöss. Polytechnicums.

67. J. Herzig und F. Schiff: Zur Kenntniss des Guajakharzes.

(Eingegangen am 10. Februar.)

Eine Publication von Doebner und Luecker<sup>2)</sup> über das Guajakharz veranlasst uns behufs Wahrung unseres Rechtes auf dieses Arbeitsgebiet folgende Bemerkungen zu machen.

Schon vor Jahren hat der Eine von uns<sup>3)</sup> die Bestandtheile des Guajakharzes und seiner Destillationsproducte studirt und dabei unter Anderem das Guajol als Tiglinaldehyd charakterisirt.

Seit einiger Zeit wieder mit dem Guajakharz beschäftigt, haben wir bei der Guajakharzsäure ein Resultat erhalten, welches mit den Ergebnissen von Doebner im Widerspruch steht. Dieser Widerspruch ist aber nur scheinbar, da sich wahrscheinlich beide Beobachtungen in Einklang werden bringen lassen. Durch Acetylirung konnten wir in der Guajakharzsäure zwei freie Hydroxylgruppen nachweisen, während die Benzoylverbindung von Doebner nur eine derartige Gruppe indicirt. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse müssen wir die Darstellung und Analyse der Benzoylverbindung wiederholen. Wenn dieselbe in der That ein Monobenzoylderivat ist, so ist trotzdem noch immer die Möglichkeit vorhanden, dass sich diese Verbindung weiter acetyliren lässt. Letzters halten wir sogar für wahrscheinlich, weil die Benzoylirung nach Schotten-Baumann vor sich ging, und es bekannt ist, dass sich bei der Guajakharzsäure mit grosser Vorliebe das saure Salz  $C_{18}H_{25}KO_4$  bildet. Es wären übrigens ausserdem andere Möglichkeiten zu erwägen, wodurch eine Uebereinstimmung beider Beobachtungen hergestellt werden könnte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 866.

<sup>2)</sup> Archiv. d. Pharmac. 234, 593. — Ref.: Centralblatt 1897 I, 167.

<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. 3, 118, 822, 825.

Die Analyse der Acetylguajakharzsäure gab uns folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{19}O(OCH_3)_2(OC_2H_3O)$	Ber. für $C_{18}H_{18}(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$
C	69.62	70.96	69.56 pCt.
H	6.95	7.53	7.24 »
$OH_3O$	15.20	16.67	14.97 »
$C_2H_4O_2$	30.46	16.12	28.98 »

Eine zweite Darstellung dieser Verbindung lieferte einen Körper, welcher bei der Methoxylbestimmung die Zahl 15.19 pCt.  $CH_3O$  ergab. Die kryoskopische Bestimmung der Molekulargrösse ergab 391.3 resp. 414.9 (berechnet 414 für  $C_{18}H_{18}(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$ ).

Diese Analysen lassen es als sehr wahrscheinlich annehmen, dass in der Guajakharzsäure zwei Hydroxyl- und zwei Methoxyl-Gruppen vorhanden sind. Damit wäre dann weiterhin erwiesen, dass die nächsten Bestandtheile der Guajakharzsäure nicht durch Sauerstoffbindung verknüpft sind.

Die in der Acetylguajakharzsäure bestimmten zwei Methoxylgruppen konnten wir übrigens auch in der Guajakharzsäure selbst quantitativ nachweisen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{20}O_2(OCH_3)_2$ .

Procente: C 72.73, H 7.87,  $OH_3O$  18.78.

Gef. » » 72.86, » 7.93, » 18.86.

Den Schmelzpunkt der Guajakharzsäure fanden wir bei 83–85° C. (Doebner und Luecker 86°).

Dieser Methoxylgehalt der Guajakharzsäure lässt auch einen weiteren Schluss in Bezug auf die Natur des Pyroguajacins zu. Nach Hlasiwetz liefert die Guajakharzsäure bei der trockenen Destillation Guajakol und Pyroguajacin, nach Doebner Guajol (Tiglinaledehyd), Guajakol und Pyroguajacin. In dem einen wie in dem anderen Falle muss das Pyroguajacin noch mindestens eine Methoxylgruppe enthalten, wenn man nicht annehmen will, dass eine methoxylhaltige Verbindung bei der trockenen Destillation übersehen wurde oder dass zwei Moleküle Guajakol sich abspalten. Beide Annahmen sind aber ziemlich unwahrscheinlich. Wir sind jetzt gerade im Begriffe, uns eine grössere Menge Pyroguajacins darzustellen, um dasselbe einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen. Wir wollen aber schon jetzt bemerken, dass ein in unserem Besitz befindliches, wahrscheinlich von Hlasiwetz herrührendes Pyroguajacin einen deutlichen Methoxylgehalt, 15 pCt., zeigte. Für Analyse und Methoxylbestimmung reichte das Präparat nicht aus und wir konnten nur noch constatiren, dass es den für das Pyroguajacin angegebenen Schmelzpunkt besass.

Diese Thatsache ist nicht unwichtig, weil Wieser<sup>1)</sup> in seiner Arbeit über das Pyroguajacin diese naheliegende Möglichkeit ganz

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chemie I, 594.



ausser Acht gelassen hat. Sollte nun der Methoxylgehalt des Pyroguajacins in Zukunft sich als eine absolut sichere Thatsache ergeben, so würde damit ein grosser Theil der Versuche Wieser's als nicht einwurfsfrei a priori wegfallen. So z. B. hat er die Acetylverbindung mit Acetylchlorid, die Benzoylverbindung mittels Benzoylchlorid unter deutlicher Entwicklung von Salzsäure dargestellt.

Die Trennung der Bestandtheile des Harzes mittels Benzol haben wir ebenfalls versucht, doch schien sie uns nicht scharf genug, um ihr einen besonderen Vorzug vor der alten Methode einräumen zu können, was übrigens auch Doebner nicht gethan hat. In wie weit es Doebner und Luecker gelungen ist, auf diesem Wege zu chemischen Individuen zu gelangen, können wir aus der Abhandlung nicht ersehen. Uebrigens glauben wir, dass uns, von der Guajakharzsäure abgesehen, bisher eigentlich jedes untrügliche exacte Kriterium für die Reinheit und die Individualität der anderen Verbindungen ganz abgeht. Wir wollen auch in Folge dessen auf diese Körper vorläufig hier noch gar nicht eingehen und hoffen darüber in einiger Zeit ausführlich in den Monatsheften für Chemie berichten zu können.

Wien, I. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

**68. N. Zuntz und J. Frentzel: Die Elementaranalyse nach gasanalytischer Methode mit Hülfe der Berthelot'schen Bombe.**

[Aus dem thierphysiologischen Institut der kgl. landw. Hochschule zu Berlin ]  
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. N. Zuntz).

Die Mittheilung von W. Hempel über »Elementaranalyse unter Druck in der Autoclave« in No. 2 dieser Verhandlungen veranlasst uns über unsere bisherigen Bemühungen auf diesem Gebiete, welche seit dem Sommer 1895 datiren, kurz zu berichten. Die naheliegende Idee, mit der calorimetrischen Untersuchung einer Substanz eine quantitative Bestimmung der aus der Verbrennung resultirenden Gase zu verbinden, wurde schon von Berthelot selbst<sup>1)</sup> ausgesprochen, und zugleich gezeigt, wie man die Kohlensäure zur Wägung in Kalilauge oder Natronkalk aufzufangen habe.

Uns schien die besondere Bedeutung der Verbrennung in der Bombe darin zu liegen, dass sie eine directe Messung des Sauerstoffverbrauchs, deren Wichtigkeit, namentlich bei der Analyse unbekannter Verbindungen, hier nicht weiter auseinandergesetzt zu werden braucht,

<sup>1)</sup> Ann. de chim. et d. phys. VI, 26, S. 555.



möglich erscheinen liess. — Dazu war nur nöthig, dass man die absolute Menge des vor und nach der Verbrennung in der Bombe enthaltenen Gases und dessen procentische Zusammensetzung bestimmte.

Das Anfangsgas haben wir in der Regel so ermittelt, dass die Bombe nach Einbringen der zu verbrennenden Substanz und dann wieder nach Einlass des Sauerstoffs aus einer Elkan'schen Bombe gewogen wurde. Es stand uns hierzu eine Wage zu Gebote, welche bei der Belastung von ca 2.5 kg mit 0.01 g noch einen deutlichen Ausschlag gab. Da im Ganzen 8 bis 10 g Sauerstoff zur Verwendung kommen, wird derselbe auf  $\frac{1}{1000}$  genau bestimmt. Die procentische Zusammensetzung des Inhalts der Elkan'schen Bombe ist durch eine grössere Anzahl von Analysen ermittelt und ändert sich nicht, wenn dieselbe Bombe Monate lang benutzt wird. Das Anfangsgas besteht aus der gewogenen Menge dieses Gasgemisches plus dem leicht zu berechnenden Quantum Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure, welches der Luftraum der Berthelot'schen Bombe bei der im Momente ihres Verschlusses abgelesenen Temperatur und dem eben herrschenden Luftdruck enthält.

Das Gewicht des Endgases ist gleich dem des Anfangsgases plus dem Gewicht der Substanz nach Abzug ihrer Asche, des gebildeten Wassers, der gebildeten Salpetersäure und etwaiger anderer Säuren und der kleinen Sauerstoffmenge, welche der zur Zündung benutzte Eisendraht absorhirt.

Mit dem Ergebniss der Wägung stimmte in einer Anzahl Controllversuche sehr gut das der Messung des Gases, wenn man dasselbe in nicht zu raschem Strome durch einen genau geachten Elster'schen Gasmesser gehen liess. In die Leitung, welche von der Berthelot-Bombe zum Gasmesser führt, ist ein Zweiveghahn eingeschaltet, durch welchen ein Theil des Gases in Eudiometer geleitet wird, um in diesen gemessen und analysirt zu werden.

Die Analyse machten wir anfänglich regelmässig in wenigstens 2 Eudiometern mit Hülfe der von Geppert modificirten Bunsen'schen Methoden. Unsere Apparate gestatten in 10 Eudiometern gleichzeitig zu analysiren; es könnten so, in 6—7 Stunden, einschliesslich der Berechnungen, die Gase von 5 Elementaranalysen an 2 aufeinanderfolgenden Vormittagen analysirt werden.

Noch etwas rascher, aber auch etwas weniger genau, gestaltet sich die Gasanalyse nach der von Zuntz zu Respirationsversuchen eingeführten Modification der Hempel'schen Gasanalyse über Wasser. Diese von Magnus-Levy<sup>1)</sup> beschriebene Einrichtung musste nur entsprechend dem grossen Sauerstoffgehalte des hier zu analysirenden Gases dahin abgeändert werden, dass an Stelle des Phosphors

<sup>1)</sup> Magnus-Levy, Pflügers Archiv 55, S. 1.

metallisches Kupfer in Ammoniakflüssigkeit zur Verwendung kam, und dass die Messröhren für den Stickstoffrest kleinere Dimensionen erhielten. — Wenn die Röhren sauber sind, und die Vorschrift innegehalten wird, das Wasser aus den Büretten durch Verengung des Communicationsschlauchs mit einer Schraubeklemme so langsam abzulassen, dass zum Auslaufen von 100 ccm 3 bis 4 Minuten erforderlich sind, so findet fast gar kein nachträgliches Zusammenfliessen statt, und die Ablesung der Gasvolumina ist nicht viel weniger genau als über Quecksilber.

Eine Verkleinerung der Bombe, wie sie Hempel jetzt eingeführt hat, ist für unsere Zwecke (Futter-, Koth- und ähnliche Analysen) nicht zweckmässig. Bei der Schwierigkeit, von solchen Materialien genaue Durchschnittsproben zu erlangen, liegt gerade in der Verwendung grösserer Substanzmengen ein wesentlicher Vortheil für die Analyse; ausserdem ist für Stoffwechselversuche in der Mehrzahl der Fälle die gleichzeitige Ausführung der calorimetrischen Bestimmung und der Elementaranalyse wünschenswerth. Während unsere bisherigen Versuche für die Kohlensäure und den Sauerstoffverbrauch befriedigende Zahlen liefern, lässt die Bestimmung des Stickstoffs noch sehr viel zu wünschen übrig. — Wenn dies auch bei der grossen Handlichkeit und Genauigkeit der Kjeldahl'schen Methode von geringerer Bedeutung ist, werden wir uns doch weiter bemühen, auch für den Stickstoff genauere Zahlen zu erlangen.

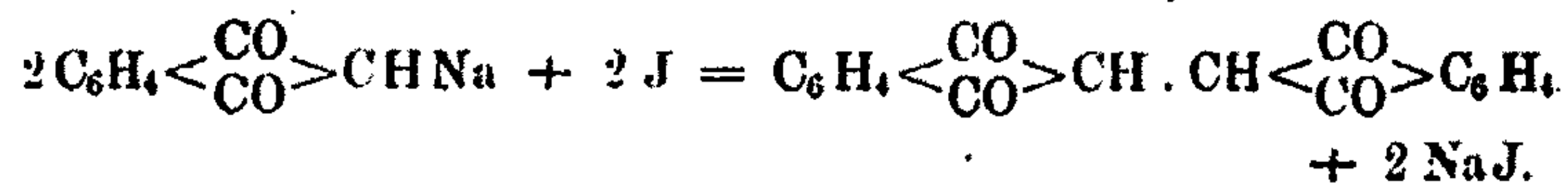
69. Victor Kaufmann: Ueber ein Analogon des Indigos in der Indenreihe: Diphtalyläthen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 18. Februar.)

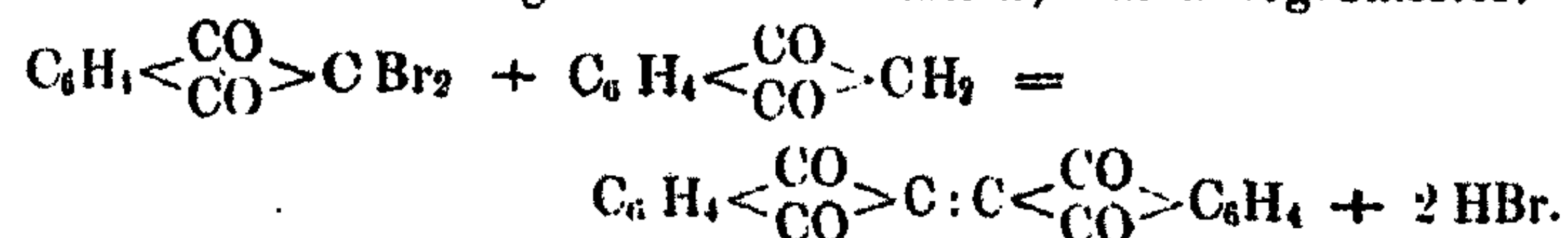
Betrachtungen theoretischer Natur über die Ursache der Farbe organischer Körper machten es mir wünschenswerth, die Eigenschaften eines Analogons des Indigos kennen zu lernen, in dem die Imidgruppen desselben durch Carbonylgruppen ersetzt sind. Als Ausgangsmaterial zur Synthese diente das Diketohydrinden (Indandion)

$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CH_2$ . Nach dem Vorgang der Synthese des Diacetylbernsteinsäureesters sollte zunächst das dem Indigweiss entsprechende Product gewonnen werden, durch Einwirkung von Jod auf das Natriumsalz des Diketohydrindens in ätherischer Suspension:

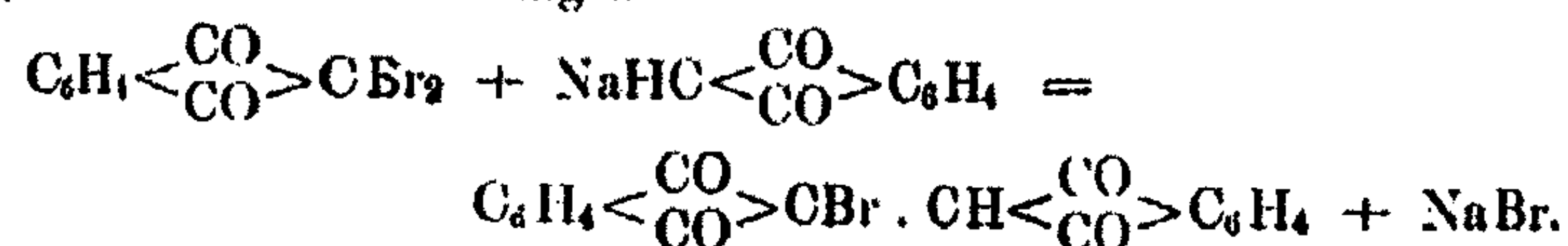


Das Jod reagirte jedoch nicht, weshalb die Versuche mit Brom wiederholt wurden. Die in der Kälte eintretende Reaction führte jedoch sofort zu Bromsubstitutionsproducten.

Versuche, Dibromdiketohydrinden auf Diketohydrinden in Alkohol- und Benzol-Lösung einwirken zu lassen, waren ergebnisslos:



Ebenso wenig Erfolg hatte der Versuch in absolut alkoholischer Lösung, Natriumdiketohydrinden und Dibromdiketohydrinden zu folgender Reaction zu bringen:

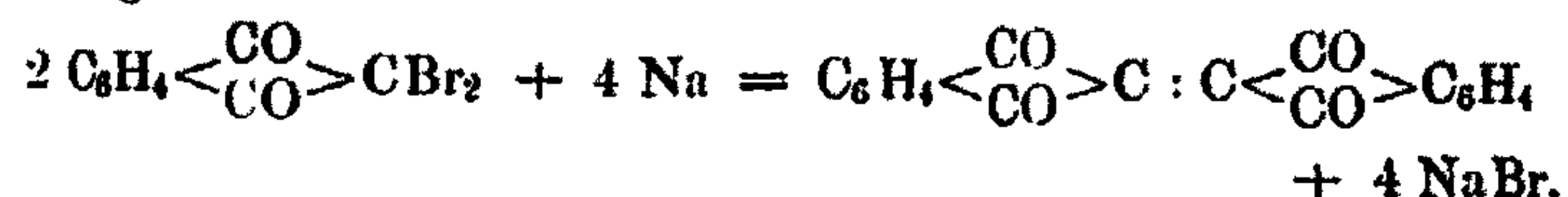


Auch Versuche, durch directe Oxydation des Diketohydrindens mit Bichromat, Permanganat, Eisenchlorid und auch salpetriger Säure zum Ziele zu gelangen, waren ohne positives Ergebniss. Folgende Beobachtung führte schliesslich zum Erfolg. Wenn man behufs Darstellung des Kaliumsalzes Diketohydrinden in der berechneten Menge Kalilauge löst, so bleibt nach dem Filtriren und Auswaschen auf dem Filter stets eine geringe Menge eines grünen, in Wasser kaum löslichen Körpers zurück. Durch tagelanges Einleiten von Luft oder Sauerstoff in die Lösung lässt sich die Menge des Rückstandes etwas vermehren, ohne jedoch zu verarbeitbaren Quantitäten zu führen. Die Verwendung von Wasserstoffsperoxyd und Kaliumpersulfat als Oxydationsmittel gab befriedigendere Resultate und führte auch schliesslich zu dem gesuchten Analogon des Indigos. Je nach den Reaktionsbedingungen wurden 4 verschiedene, wohlcharakterisirte Körper erhalten, von denen bis jetzt jedoch nur die beiden erstfolgenden in der zur Identificirung nöthigen Menge erhalten werden konnten:

1. Ein grüner Körper, der durch Zersetzung mit verdünnten Säuren gelb wird. Derselbe stellt das Kaliumsalz des dem Indigweiss entsprechenden Körpers der Indenreihe vor. Der Constitutionsbeweis ergibt sich aus Analyse und Bildungsweise:

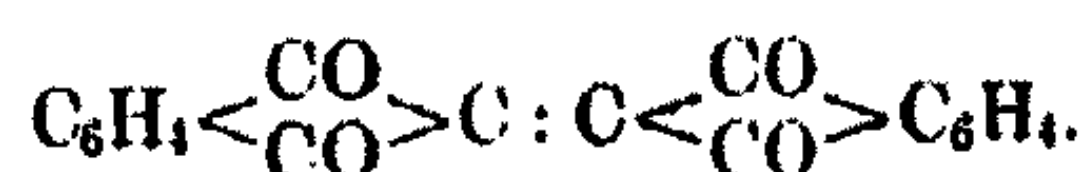


2. Ein rother Körper. Derselbe Körper wird auch in kleinen Mengen erhalten durch anhaltende Einwirkung von Natrium oder molekularem Silber auf Dibromdiketohydrinden in Benzol oder Toluol-Lösung:





Es liegt also das gesuchte Analogon des Indigos vor:

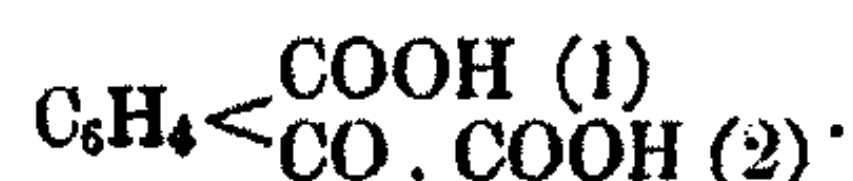


Der Constitutionsbeweis ergibt sich aus der Analyse und den beiden Bildungsweisen.

3. Ein braungelber Körper; derselbe entspricht, da er keinen sauren Charakter hat und seinem Oxydationsgrad nach zwischen den Körpern 2 und 4 steht, wahrscheinlich dem Isatin:



4. Eine Säure (ein weisses Pulver mit einem Stich ins Röthliche); dieselbe bildet das Endproduct der Oxydation. Dieselbe scheint etwas verunreinigt und mit der Phenäthylonsäure-(2)-methylessäure-(1) identisch zu sein:



Je nach der Concentration des Oxydationsmittels lassen sich diese 4 Körper der Reihe nach in mehr oder minder reinem Zustande gewinnen.

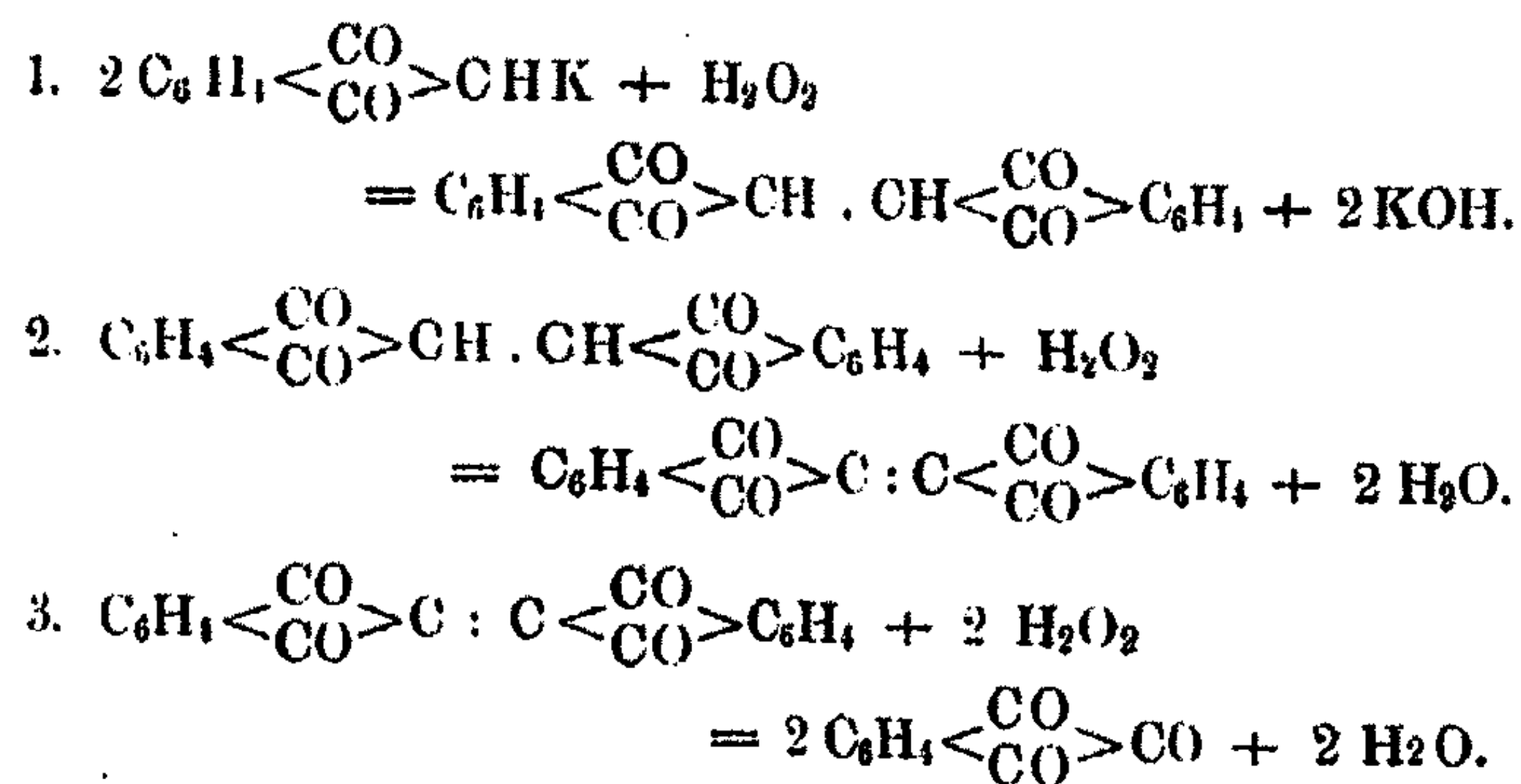
Bezüglich der Nomenclatur erlaube ich mir folgende Vorschläge:

Für  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH} . \text{CH} \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ : Diphtalyläthan.

»  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C} : \text{C} \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ : Diphtalyläthen oder als Trivialname Indenigo.

»  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CO}$ : Triketohydrinden oder nach den Genfer Beschlüssen Indantrion.

Was die Eigenschaften dieser Körperklasse anbelangt, so ist zu betonen, dass das Diphtalyläthen in vieler Beziehung dem Indigo entspricht, so bezüglich seiner Löslichkeit in Anilin und Schwefelsäure, seiner Sublimirbarkeit und Stabilität; es besitzt jedoch diejenigen Eigenschaften nicht, die jenem seine technische Bedeutung verleihen. Eine Küpenbildung ist unmöglich, weil die Alkalisalze des Diphtalyläthans in Wasser so gut wie unlöslich sind, und die Darstellung wasserlöslicher Sulfosäuren des Diphtalyläthens ist bis jetzt nicht gelungen. Das in heissem Wasser etwas lösliche Alkalisalz des Diphtalyläthens jedoch färbt in der Siedehitze animalische Faser mit grünem Farbenton an. — Versuche, durch Elektrolyse alkalischer Diketohydrinden-Lösungen zu obigen Körpern zu gelangen, führten noch nicht zu positivem Ergebniss.



### Experimentelles.

#### Ausgangsmaterial.

Das Diketohydrinden wurde nach Wislicenus und Kötze<sup>1)</sup> dargestellt, indem man den durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Phtalsäurediäthylester und Essigester erhaltenen Natriumdiketohydrindencarbonsäurediäthylester zersetzt. Bei letzterer Operation wurde eine Verbesserung angebracht. Das Natriumsalz wird in der möglichst geringen Menge siedenden Wassers gelöst. Die Lösung lässt man auf 70—75° abkühlen und zersetzt sie sodann mit verdünnter Schwefelsäure. Unter lebhafter Kohlensäureentwicklung geht die Zersetzung sofort vor sich, und das Diketohydrinden scheidet sich in fast quantitativer Ausbeute sofort rein aus. Es gelingt auf diese Weise, die Bildung des gelben Condensationsproductes vollständig zu vermeiden.

#### Diphtalyläthankalium.

5 g Diketohydrinden und 2.25 g Kalilauge werden in 50 ccm  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  procentigem Wasserstoffsperoxyd gelöst, filtrirt und ca. 30 Minuten lang auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Hierauf filtrirt man und wäscht den Niederschlag solange mit heissem Wasser aus, dem man von Zeit zu Zeit etwas Kalilauge zusetzt, bis das Filtrat farblos abläuft. Die grüne Masse wird hierauf mehrere Male mit Alkohol ausgekocht, worauf man die vereinigten Filtrate ziemlich stark concentrirt. Beim Erkalten fällt die Kaliumverbindung in Form eines dunkelgrünen Krystallmehls aus. Auf dem Filter bleibt gelbes Phtalyläthan gemischt mit rothem Phtalyläthan zurück. Zur Analyse der Kaliumverbindung löst man dieselbe in siedendem Alkohol, zersetzt mit verdünnter Salzsäure und verdampft nach Zusatz von Wasser

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 252, 72.

den Alkohol. Man filtrirt, wäscht aus und bestimmt in dem Filtrat das Kalium als Sulfat. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. Procente: K 11.9,  
Gef. " " 11.6.

#### Diphtalyläthan.

Zur Darstellung dieser Verbindung kann direct das durch Oxydation gewonnene grüne Product verwandt werden. Man kocht dasselbe wiederholt mit Eisessig aus, dabei gehen das Kali und etwa vorhandenes Diphtalyläthen in Lösung, und reines Diphtalyläthan bleibt zurück. Dasselbe bildet ein amorphes gelbes Pulver, das in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Siedender Eisessig und Alkohol lösen es in geringer Menge mit schwach gelber Farbe und grüner Fluorescenz; beim Erkalten fällt es in mikroskopischen Nadeln aus. Aus siedendem Anilin fällt es in mikroskopischen Nadeln aus. Dieselben schmelzen unter Zersetzung über 200°. In siedendem Anilin ist es offenbar unter Salzbildung schwer löslich. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 74.5, H 3.45,  
Gef. " " 74.7, 3.9.

#### Diphtalyläthen, Indenigo.

Diese Verbindung kann gleichfalls, sowohl durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd, wie auch mit Kaliumpersulfat erhalten werden. In ersterem Falle verfährt man wie oben, unter Verwendung einer Wasserstoffsperoxydlösung von ca. 2.5 pCt.

Die beste Ausbeute (ca. 10 pCt.) wurde auf folgendem Wege erzielt. 5 g Dikotohydrinden werden mit 2.2 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser gelöst und mit 11.25 g 80 proc., mit Ammoniak neutralisirtem Kaliumpersulfat allmählich versetzt. Die Reaction beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur; man führt sie auf dem Wasserbade zu Ende, wobei man zur Neutralisation der sich bildenden Schwefelsäure nach und nach die berechnete Menge Lauge zusetzt. Nach 20 Minuten filtrirt man und wäscht mit alkalischem heissen Wasser wie oben. Der Niederschlag, von rother bis brauner Farbe, wird mehrere Male mit Eisessig ausgekocht und dann aus siedendem Xylol oder besser Anilin umkrystallisirt. Derselbe bildet so feine, glänzende alizarinrothe Nadeln. Dieselben sublimiren über 200° unter Bildung eines rothen Dampfes unter theilweiser Zersetzung. In den üblichen Lösungsmitteln ist der Körper schwer löslich. Gewöhnliche Schwefelsäure löst ihn kalt und warm mit eosinrother Farbe und Fluorescenz; Wasser fällt ihn aus der Lösung unverändert aus. 48-procentiges Oleum löst ihn beim Erwärmen mit blaurother Farbe und zersetzt ihn selbst über 200° noch nicht. Wasser fällt die an-



scheinend gebildete Sulfosäure aus; dieselbe konnte wegen Materialmangels noch nicht genau untersucht werden. Sie ist jedoch nicht leicht wasserlöslich. Gegen kalte Lauge ist das Diphtaläthen unempfindlich; kochende Lauge zersetzt es allmählich. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 75.0, H 2.8.  
Gef. » » 75.1, » 3.3.

#### Triketohydrinden (Indantrion).

Dieser Körper konnte noch nicht in zur Analyse ausreichender Menge gewonnen werden. Er entsteht neben dem Diphtalyläthen, wenn man zur Oxydation 3—3½ procentige Wasserstoffsperoxydlösung benutzt. Er geht beim Auskochen mit Eisessig in Lösung und fällt nach mehrtägigem Stehen der Lösung wieder aus. Aus Eisessig umkrystallisirt bildet der Körper braungelbe, in verdünnten Säuren und Alkalien unlösliche Blättchen. Dieselben schmelzen unter Zersetzung bei 190—206°.

#### Phenäthylonsäure-(2)-methylsäure-(1).

Dieselbe liegt wahrscheinlich in dem Product vor, das durch Einwirkung von 4 Mol. Persulfat auf eine neutral gehaltene Lösung von Diketohydrinden erhalten wird. Beim Erkalten der filtrirten Lösung fällt ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Salz aus, das noch nicht genauer untersucht wurde. Es ist voraussichtlich das Kaliumsalz obiger Säure.

Stuttgart, Februar 1897. Chemisch-technisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

#### 70. N. Zelinsky: Untersuchungen in der Hexamethylenreihe.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau.)

[V. Abhandlung: Ueber die Isomerisation des Hexamethylens.]

(Eingegangen am 25. Februar.)

Vor zwei Jahren<sup>1)</sup> hatte ich darüber berichtet, dass bei der Reduction des Jodids des Hexamethylenalkohols mittels Jodwasserstoffsäure eine Verbindung erhalten wird, welche nicht identisch ist mit dem Kohlenwasserstoff, der aus dem gleichen Jodid bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure entsteht. Damals wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass das bei höherer Temperatur auf erstem Wege gewonnene Product ein Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe vorstellen müsse: einerseits aus Hexamethylen, und andererseits

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1022.

aus Hexahydrobenzol (von Wreden und Kischner<sup>1)</sup> durch Reduction von Benzol erhalten) bestehend.

Ich habe in Folge dessen die Veränderungen im Chemismus des Hexamethylens bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur einer eingehenden Untersuchung unterworfen und dabei Beweise für die Unbeständigkeit des Hexamethylenringes und seine Verwandlung in eine beständigere isomere cyclische Modification, deren Ring nicht mehr 6-gliedrig erscheint, erbringen können.

Von cyclischen Kohlenwasserstoffen der Formel  $C_6H_{12}$  lässt die Theorie folgende Fälle voraussehen:

Hexamethylen, Methylpentamethylen, Dimethyltetramethylen und Trimethyltrimethylen.

Mit Berücksichtigung der Baeyer'schen Spannungstheorie erscheint bei der Isomerisation des Hexamethylens die Bildung von Methylpentamethylen besonders begünstigt, und hat das vorliegende experimentelle Material eine derartige Voraussetzung sehr wahrscheinlich erscheinen lassen.

Erhitzt man 30 g des Jodids<sup>2)</sup> mit dem 8–10fachen Volumen Jodwasserstoffsäure (1.96) 6 Stunden lang auf 230°, so genügt diese Zeitdauer völlig, um eine Umwandlung des Hexamethylenringes zu erzielen. Der in üblicher Weise aus dem Reactionsproduct isolirte und gereinigte Kohlenwasserstoff wurde über Natrium destillirt, wobei zwei Fractionen erhalten wurden:

- a) 70–82° = 6 g  
b) 82–250° = 6 g (s. Anmerk.)

Die weitere Fractionirung des ersten Theiles ergab:

1. 71–73° 4 g  
2. 73–75° ca. 1 g  
3. 75–85° ca. 1 g

Die Fraction 71–73° nochmals fractionirt lieferte:

- I. 71–71.5° = 0.5 g } bei 742 mm.  
II. 71.5–72.5° = 3 g }

Der Kohlenwasserstoff 71.5–72.5° siedet um 8–9° niedriger als Hexamethylen<sup>3)</sup> und hat ein bedeutend geringeres spec. Gewicht  $d_{40}^{21} = 0.7501$ . Der Brechungsindex  $n$  ergab sich = 1.4105 bei 18°, woraus sich die Molekular-Refraction zu 27.76 berechnet, während die

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 187, 163; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1894, 375.

<sup>2)</sup> Dieses Jodid wurde aus Hexamethylenketon- und letzteres aus Pimelinsäure nach Baeyer gewonnen.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 278, 111; diese Berichte 28, 1022.

Anmerkung. Die Fraction b) 82–250° ergab als Hauptantheil eine zwischen 205–210° siedende Verbindung, deren Analyse für die Formel  $C_{12}H_{22}$  spricht. Gef. C 86.93, H 13.06. Berechn. C 86.75, H 13.25.

Theorie für den gesättigten Kohlenwasserstoff  $C_6H_{12}$  27.62 verlangt. Die Analyse führte zu der Formel  $C_nH_{2n}$ .

Analyse: Ber. Procente: C 85.71, H 14.28.  
Gef.                    » 85.81,    » 14.11.

Die gesättigte Natur dieses Kohlenwasserstoffes geht auch aus dem Verhalten zu Brom hervor. Erst nach längerer Einwirkung tritt langsame Entfärbung unter Bromwasserstoffentwicklung ein. Concentrirte rauchende Salpetersäure (1.5), durch Durchleiten von Luft von Stickstoffoxyden befreit, wirkt leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur auf den Kohlenwasserstoff ein. Setzt man einige Tropfen desselben zu etwa 1 ccm Salpetersäure hinzu, so tritt starke Erwärmung bis zum Sieden des Gemisches auf. Ein gleiches Verhalten zeigt auch Dimethylpentamethylen<sup>1)</sup>, worauf ich schon hingewiesen habe. Ebenso verhält sich zu Salpetersäure das Hexahydrobenzol (Sdp. 72°—73° und sp. Gewicht  $d_{40}^{20} = 0.7488$ ) von Kischner<sup>2)</sup>.

Die von mir und meinen Mitarbeitern synthetisch erhaltenen sechsgliedrigen Polymethylenwasserstoffe<sup>3)</sup> zeichnen sich alle aus durch eine viel grössere Beständigkeit gegenüber Salpetersäure der oben bezeichneten Stärke und werden erst bei längerer Berührung allmählich von derselben gelöst. Somit erscheint es wohl kaum zweifelhaft, dass der vorliegende Kohlenwasserstoff vom Sdp. 71.5—72.5° nicht mehr den sechsgliedrigen Ring aufweist.

Welcher Kern mag nun diesem Isomerisationsproduct des Hexamethylenkohlenwasserstoffes zu Grunde liegen? Theoretische Erwägungen lassen bei den Reactionsbedingungen (Einwirkung der Jodwasserstoffsäure und hohe Temperatur) eine grössere Beständigkeit von dem fünfgliedrigen Ring erwarten, umso mehr als bei der Unbeständigkeit des Trimethylenringes wenig Wahrscheinlichkeit für eine grössere Beständigkeit des Tetramethylenringes gegenüber der Pentamethylenform vorliegt. Ich sehe mich daher veranlasst, in dem erhaltenen Kohlenwasserstoff Methylpentamethylen anzunehmen.

Vergleichen wir die physikalischen Constanten zweier Isomeren gleicher chemischer Function, aber verschiedener cyclischer Zusammensetzung, so sehen wir, dass die Siedepunkte und die spec. Gewichte dieser isomeren Verbindungen sich scharf von einander unterscheiden. — Das niedrigere spec. Gewicht und der niedrigere Siedepunkt sind immer den Pentamethylenderivaten eigen. Als Beispiele mögen folgende dienen:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 405.

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

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 780, 1341, 2943; 29, 214, 403, 729.



	Sdp.	spec. Gew.	
1. Methylhexamethylen ( $C_7H_{14}$ ) . . . . .	101—102°	$d_{40}^{18} = 0.7647$	da im tio
1.3-Dimethylpentamethylen ( $C_7H_{14}$ ) . . . . .	93°	$d_{40}^{20} = 0.7543$	
2. $\alpha$ -Methylhexamethylenketon ( $C_7H_{12}O$ ) . . . . .	165—166°	$d_{40}^{18} = 0.9246$	au
1.3-Dimethylpentamethylenketon ( $C_7H_{12}O$ ) . . . . .	147.5—148° <sup>1)</sup>	$d_{40}^{21} = 0.8953$	
3. 1.3.4-Trimethylhexamethylenketon ( $C_9H_{16}O$ ) . . . . .	190—191°	$d_{40}^{18} = 0.9129$	d <sup>1</sup> / <sub>2</sub>
1.3-Diäthylpentamethylenketon ( $C_9H_{16}O$ ) . . . . .	185—186°	$d_{40}^{18} = 0.8917$	
4. Hexamethylenketon ( $C_6H_{10}O$ ) . . . . .	155—156°	$d_{40}^{21} = 0.9430$	Th Kc
$\beta$ -Methylpentamethylenketon ( $C_6H_{10}O$ ) . . . . .	143—145° <sup>2)</sup>	$d_{20}^{20} = 0.9042$	
5. Hexamethylenalkohol ( $C_6H_{12}O$ ) . . . . .	158—159°	$d_{40}^{20} = 0.9440$	Ge jod Fr me we ent gel rin
$\beta$ -Methylpentamethylenalkohol ( $C_6H_{12}O$ ) . . . . .	150—152°	$d_{40}^{19} = 0.9095$	

Gleichartige Unterschiede sind auch bei den übrigen Derivaten (Alkohole, Bromide etc.) dieser Verbindungen beobachtet worden. Somit hat der Rückschluss aus dem Siedepunkt und dem spec. Gewicht isomerer cyclischer Verbindungen auf ihre Zugehörigkeit zum fünf- oder sechsgliedrigen Ring seine Berechtigung. Vergleichen wir nun die Constanten des Hexamethylens mit denen des isomeren Kohlenwasserstoffs vom Sdp. 71.5—72.5°:

	Sdp.	spec. Gew.	
Hexamethylen ( $C_6H_{12}$ ) . . . . .	79—79.5°	. . . . . (Baeyer)	sic wo
„ „ „ „ „	81—82°	$d_{40}^{20} = 0.7764$ } (Zelinsky)	
Isomerisirtes Hexamethylen = Methyl- pentamethylen (?) ( $C_6H_{12}$ ) . . . . .	71.5—72.5°	$d_{40}^{21} = 0.7501$ } „	71.
Methylpentamethylen ( $C_6H_{12}$ ) . . . . .	70—71°	(Freer und Perkin <sup>3)</sup> ),	

so sehen wir augenscheinliche Unterschiede gleicher Art, was für die Zugehörigkeit der neuen Verbindung zu fünfgliedrigen Ringen sprechen könnte.

Um einen weiteren Anhalt zur Lösung dieser Frage zu gewinnen, habe ich aus dem  $\beta$ -Methylpentamethylenalkohol von Semmler (diese Berichte 26, 775) durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bei 290° und 8-stündige Erhitzungsdauer den zugehörigen Kohlenwasserstoff

<sup>1)</sup> Ein Keton dieses Siedepunktes 147.5—148° wurde aus der fumaroiden Dimethyladipinsäure (Schmp. 140—141°) erhalten.

<sup>2)</sup> Semmler giebt für dieses Keton den Siedepunkt 141—143° an. Diese Berichte 25, 3515.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 53, 215.

da  
im  
tio

au

d<sup>1</sup>/<sub>2</sub>Th  
KcGe  
jod  
Frme  
we  
ent  
gel  
rinsic  
wo

71.

ver  
Jod  
wu  
auf  
der $\beta$ -K  
kur

dargestellt<sup>1)</sup>. Diese hohe Temperatur wurde absichtlich eingehalten im Hinblick auf die Beständigkeit des Pentamethylenringes. Die Fractionirung des gereinigten Productes ergab:

Aus 5 g Alkohol:

- I. 91—94° = 2 g  
 II. 94—100° = ca. 1 »  
 III. 100—220° = ca. 1 »

aus I wurden weiter isolirt bei:

71.5—72.5° = 1.5 g; (740 mm.)

$d_{40}^{18} = 0.7473$ ;  $n = 1.4104$  bei 18°; die Molekularrefraction = 27.87;

Theorie 27.62 für  $C_6H_{12}$ . Salpetersäure wirkt leicht auf diesen Kohlenwasserstoff ein.

Analyse: Ber. Procente: C 85.71, H 14.28.  
 Gef. » 85.42, » 14.26.

Somit wurde fast völlige Uebereinstimmung in Siedepunkt, spec. Gewicht und Lichtbrechungsvermögen mit der aus Hexamethylenjodid gewonnenen Verbindung constatirt. Trotzdem bleibt aber die Frage noch offen, ob nicht etwa beide Kohlenwasserstoffe dem Tetramethylenring angehören und somit Dimethyltetramethylen vorstellen, wenn zwar solches weniger wahrscheinlich erscheint. Um dieses zu entscheiden, sind in meinem Laboratorium Versuche im Gange, ausgehend von substituirten Glutarsäuren Derivate des Tetramethylenringes zu erhalten.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass selbst Methylhexamethylen für sich mit Jodwasserstoffsäure erhitzt einer Isomerisation unterliegt, worüber ich später berichten werde.

#### 71. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber die Beziehungen der Azoninumbasen zu den Safraninen.

(Eingegangen am 23. Februar.)

Vor etwa 3 Jahren wurden von dem Einen von uns Ammoniumverbindungen beschrieben, welche durch Addition von Jodmethyl oder Jodäthyl an Phenazin, Naphthazine, Naphthophenazin entstehen<sup>2)</sup>. Es wurde dabei auf die grosse Veränderlichkeit der betreffenden Basen aufmerksam gemacht, sowie die Analogie dieser Verbindungen mit dem Chinoliniumhydroxyd und Acridiniumhydroxyd erwähnt, über

<sup>1)</sup> Von Markownikow und Konowalow ist der Kohlenwasserstoff aus  $\beta$ -Methylpentamethylenalkohol im J. d. Russ. Chem. Ges. Abth. II, 1896, 125 kurz erwähnt ( $d_{00}^{00} = 0.76829$ , Sdp. = 71.5—72°).

<sup>2)</sup> O. Fischer und Franck, diese Berichte 26, 179 und 26, 183.

welche besonders H. Decker (Journ. prakt. Chem. 45, 161 und 47, 28) ausführliche Untersuchungen angestellt hat. Er fand die interessante Thatsache, dass diese Ammoniumbasen sehr leicht 2 Wasserstoffatome verlieren und in eigenthümliche Oxydationsproducte übergehen, welche eine Ketongruppe besitzen. (*n*-Methyl- $\alpha$ -chinolon und *n*-Methylakridon). Es folgt hieraus, dass die Oxydation dieser Ammoniumbasen an verschiedenen Stellen der betreffenden Moleküle stattfinden kann, offenbar an denjenigen, wo leicht bewegliche Wasserstoffatome sich befinden. H. Decker kündigte dabei auch an, dass er die Ammoniumverbindungen der Azine etc. studiren wolle. Dies war der Grund, dass die vor 3 Jahren von dem Einen von uns unternommenen Versuche unterbrochen wurden. Nachdem nun aber inzwischen von Hrn. Decker eine Publication nicht erschienen ist, und andererseits diese Verbindungen ein erhöhtes Interesse beanspruchen, so haben wir, wie kürzlich angedeutet wurde<sup>1)</sup>, diese Versuche wieder aufgenommen und eine Anzahl jüngerer Fachgenossen mit der Untersuchung solcher Verbindungen betraut. Da nun neuerdings auch von anderer Seite hierüber gearbeitet wird<sup>2)</sup>, so seien die bisher gewonnenen Resultate schon kurz mitgetheilt. Sie beziehen sich hauptsächlich auf das Additionsproduct von Jodmethyl an Naphtophenazin, welches schon früher beschrieben ist. Dasselbe wird, wie (diese Berichte 26, 179) angeführt ist, durch Kalilauge in eine leicht veränderliche Base übergeführt. Diese scheidet sich zuerst schmutzig-gelb aus, wird aber nach und nach roth und nach mehrtägigem Stehen scharlachroth und zeigt alsdann die Reactionen des *ms*-Methylrosindons. Es ist daher sehr schwierig, die erst entstehende Azoniumbase rein zu erhalten, und dürfte auch die früher beschriebene, mit Silberoxyd isolirte Base etwas Indon enthalten haben. Immerhin geht der Process der Ueberführung ziemlich langsam und wenig glatt von statten. Analog verhält sich das Jodmethylat des Phenazins, welches in alkoholischer Lösung mit Kalilauge nach und nach in eine fuchsinrothe Verbindung übergeht, welche aller Wahrscheinlichkeit nach *ms*-Methylaposafranon ist.

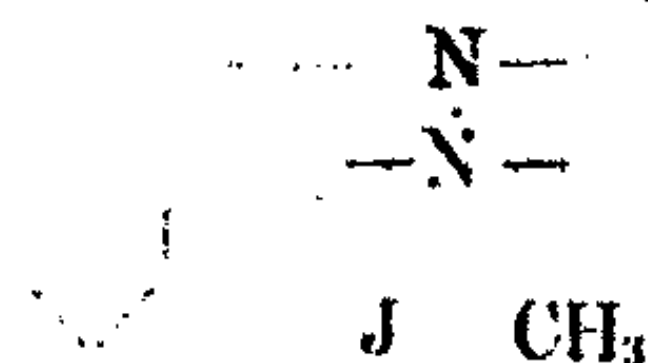
Nimmt man statt Alkali zur Zersetzung der Phenazoniumsalze Ammoniak, so entstehen Rosinduline, wie dies schon von Kehrman (diese Berichte 29, 2316) für die aus Aposafranin und Rosindulin gewonnenen Phenazoniumbasen, von uns für die Isorosinduline (diese Berichte 29, 2752) constatirt ist. Bei den am Stickstoff methyilirten oder äthylirten Azoniumbasen wird jedoch stets etwas Phenazin, Naphtophenazin, bezw. Naphtazin zurückgebildet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1870.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2316.



*ms.* Methylnaphtophenazoniumsalze. Das Jodid



ist schon früher beschrieben. Zu seiner Darstellung lässt man jedoch zweckmässig den Holzgeist weg und erhitzt Naphtophenazin mit stark überschüssigem Jodmethyl 9–10 Stunden auf 100–120°. Das Rohproduct wurde mit Benzol ausgekocht. Dasselbe ist wie alle bisher bekannt gewordenen Jodide der Azoniumbasen in Wasser schwer löslich. Durch Behandlung mit Chlorsilber in warmer alkoholischer Lösung wird das Jodid in das leicht lösliche Chlorid übergeführt. Bei geeigneter Concentration scheidet sich Letzteres in fächerförmig gruppirten, braungelben Nadeln aus. Dasselbe enthält, aus verdünntem Alkohol unkristallisirt, 1 Mol. Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}N_2Cl$ .

Procente: Cl 12.7.

Gef. » » 12.5.

In Kochsalzlösung ist das Salz beträchtlich schwerer löslich, als in Wasser.

Aus der heissen, verdünnten alkoholischen Lösung des Chlorids scheidet Salpeterlösung das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nitrat ab, welches in zolllangen braunrothen Prismen krystallisirt. Sehr schwer löslich ist das Chromat, welches in hellgelben prismatischen Formen sich abscheidet, wenn man die Lösung des Chlorids mit Kaliumbichromatlösung versetzt. Platin- und Goldsalz sind ebenfalls schwerlösliche gelbe Verbindungen. Letzteres in heisser, verdünnter alkoholischer Lösung gewonnen, bildet prachtvolle gelbe Nadelchen.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}N_2Cl + AuCl_3$ .

Procente: Au 33.7.

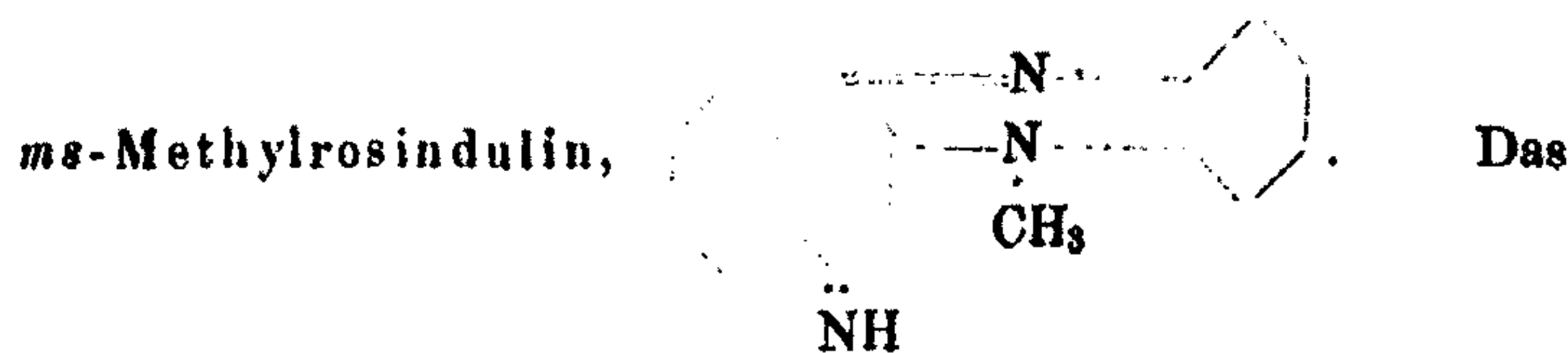
Gef. » » 33.79.

Das Naphtophenazoniumbromid gewinnt man am einfachsten durch mehrstündiges Erhitzen des Naphtophenazins mit überschüssigem Brommethyl auf 100°. Die dunkelbraun gefärbte Masse wird zunächst mit Benzol behandelt, um unverändertes Azin zu entfernen, dann getrocknet und in wenig verdünntem Alkohol aufgenommen. Aus der braungelben Lösung krystallisirt das Salz in orangefarbenen, concentrisch gruppirten Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}N_2Br$ .

Procente: Br 24.6.

Gef. (2 Tage im Vacuum getrocknet) » » 24.6.



Naphtphenazoniumchlorid wurde in 20 Theilen 70 proc. Alkohol gelöst, dann mit einem beträchtlichen Ueberschuss an concentrirtem Ammoniak versetzt und unter häufigem Umschütteln oder Umrühren ca. 2 Tage bei mittlerer Temperatur digerirt. Die Flüssigkeit wird nach und nach tief braunroth und setzt an den Wänden der Gefässe ziemlich viel Harz ab. Man neutralisirt nun mit Salzsäure, verjagt den meisten Alkohol durch Abdampfen, filtrirt von harzigen Producten ab und salzt den Farbstoff aus. Derselbe wird in warmen Wasser gelöst, filtrirt und heiss mit Kochsalzlösung gefällt. In den Mutterlaugen befindet sich noch unverändertes Naphtphenazoniumchlorid, welches man bei einer erneuten Darstellung des Farbstoffes benutzen kann. Das salzsaure *ms*-Methylrosindulin wird so in dunkelrothen Nadeln gewonnen, welche sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen. Die wässrige Lösung ist feurigorangeroth und fluorescirt wenig, während die alkoholische Lösung schön gelb fluorescirt.

Zur Analyse wurde das Salz nochmals aus heisser verdünnter Kochsalzlösung krystallisirt und so in prächtigen, metallglänzenden dunkelrothen Nadeln gewonnen.

Dasselbe verliert beim Trocknen auf 100° 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{14}N_3Cl + H_2O$ .  
 Procente: Cl 11.3.  
 Gef. » » 10.8.

Das schwer lösliche Nitrat fällt in dunkelrothen, zusammengehäuften Nadeln aus, wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit  $KNO_3$ -Lösung versetzt.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und mehrtägigem Trocknen im Vacuum gab es:

Analyse: Ber. Procente: C 63.5, H 4.5.  
 Gof. » » 63.35, » 4.3.

Das Platinsalz in heisser verdünnter alkoholischer Lösung gewonnen, bildet prachtvolle goldglänzende, farrenkrautartige Gebilde.

Analyse: Ber. für  $(C_{17}H_{13}N_3HCl)_2PtCl_4$ .  
 Procente: Pt 20.8.  
 Gof. » » 20.9.

Das Goldsalz bildet feurigrothe metallglänzende verfilzte Nadeln.

Sehr schwer löslich ist das Quecksilberchloriddoppelsalz, welches schöne orangefarbene Nadelchen bildet.

Das jodwasserstoffsäure Salz fällt aus der heissen Lösung des Chlorhydrats mit Jodkaliumlösung in Form von concentrisch gruppirten gelbrothen, krystallwasserhaltigen Nadelchen. Durch Umkrystallisiren aus 80-procentigem Alkohol erhält man das wasserfreie Salz in braunen metallglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}N_3HJ$ .

Procente: J 32.7.

Gef. » » 33.05.

Base. Setzt man zu der heissen verdünnt-alkoholischen Lösung des salzauren Salzes vorsichtig verdünnte Kalilauge, so fällt beim Erkalten die Base in prachtvoll bronceglänzenden, fächerförmig vereinigten Prismen aus. Dieselben wurden nach mehrtägigem Trocknen im Vacuum analysirt.

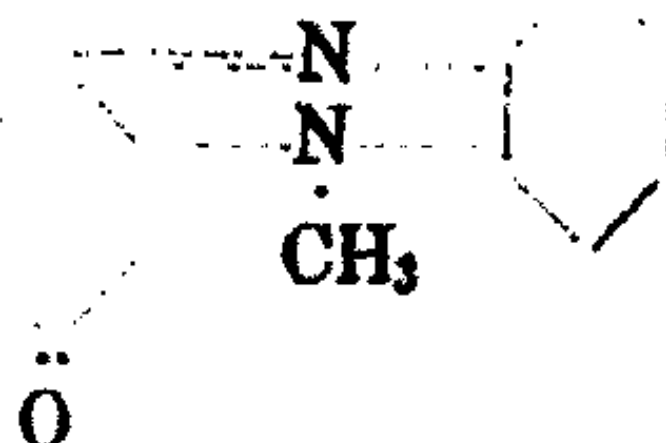
Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}N_3$ .

Procente: C 78.76, H 5.01, N 16.23.

Gef. » » 78.47, » 5.17, » 16.3.

Das *ms*-Methylrosindulin gleicht sehr dem Rosindulin; wie dieses löst es sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen gelbroth wird. Die Lösungen der Salze sind etwas gelbstichiger, als die des Rosindulins, auch ist das am Stickstoff methyilirte Product unbeständiger. Schon beim längeren Erhitzen auf  $100^{\circ}$  zersetzt es sich etwas, gegen  $138^{\circ}$  wird die Zersetzung stärker. Auch die Salze des *ms*-Methylrosindulins sind unbesändiger als die Rosindulinsalze, so dass wir vorzogen, alle diese Derivate im Vacuum zu trocknen.

*ms* Methylrosindon,



Dasselbe

lässt sich, wie schon in der Einleitung bemerkt, aus den Naphtophenazoniumsalzen durch KOH in alkoholischer Lösung gewinnen. Leichter rein wird es jedoch aus dem entsprechenden *ms*-Methylrosindulin durch Säurespaltung gewonnen, entweder durch mehrstündiges Erhitzen des salzsauren Rosindulins mit Eisessig und concentrirter Salzsäure bei  $180^{\circ}$  oder durch Spalten mit verdünnter Schwefelsäure bei  $170^{\circ}$ . Man löst den Röhreninhalt in heissem Wasser, filtrirt und versetzt mit Natriumacetat, wobei das Indon in rothen Flocken ausfällt, während unverändertes Rosindulin in Lösung bleibt. Das abgeschiedene Product wurde aus heissem verdünnten Alkohol in goldglänzenden, ziegelrothen, verfilzten Nadelchen gewonnen.

Dieselben lösen sich in conc. Schwefelsäure mit kirschrother Farbe und schwachem grünlichgelben Dichroismus. Beim Verdünnen



wird die Lösung gelb. Auch dieser Körper ist keineswegs so beständig wie Rosindon, er verliert schon bei 100° bedeutend an Gewicht und wird nach und nach viel heller.

Die Substanz wurde daher nur im Vacuum getrocknet.

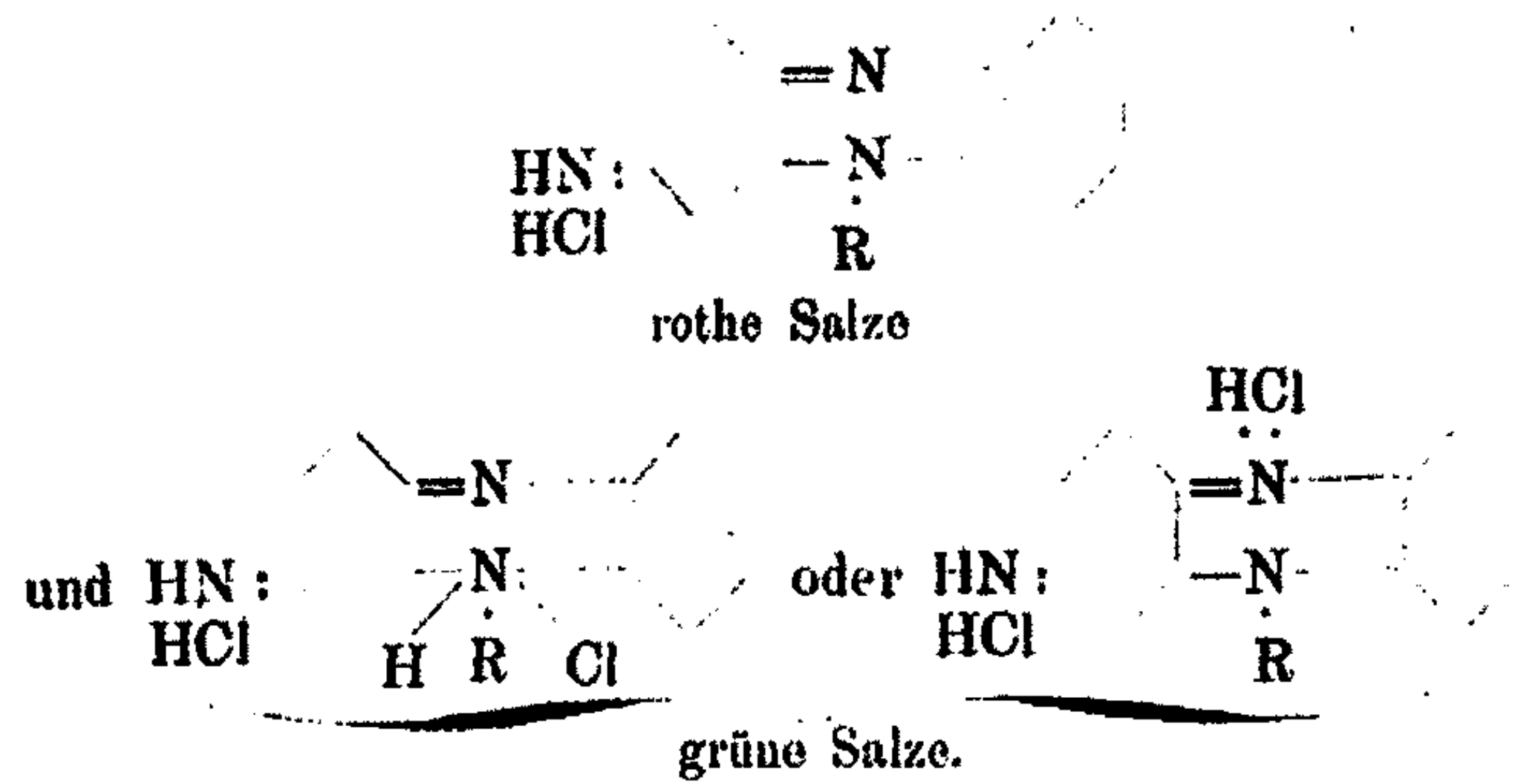
Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{12}N_2O$ .

Procente: C 78.5, H 4.6, N 10.8.

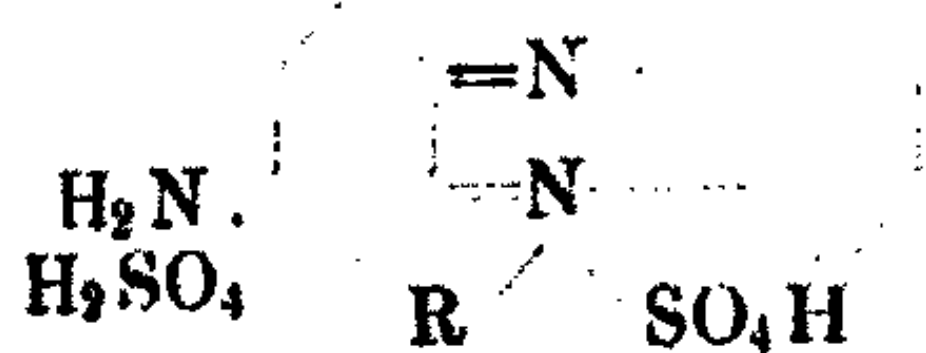
Gef.        »        » 78.3,    » 4.9,    » 11.3.

Wegen der leichten Zersetzlichkeit ist der Schmelzpunkt nicht scharf zu bestimmen.

Der Umstand, dass es durch neuere Untersuchungen gelungen ist, sowohl Aposafrafin als Rosindulin in Azoniumbasen überzuführen, als auch umgekehrt aus Azoniumbasen wieder Rosinduline und Safranine zu erzeugen, veranlasst sowohl Hrn. Kehrman (B. 29, 2316) als auch Hrn. Nietzki (B. 29, 2771) es nunmehr für bewiesen zu halten, dass die Safraninsalze etc. Azoniumsalze seien. Kehrman adoptirt jedoch für die Safraninbasen unsere Parachinonformel, N. fasst diese als eigenthümliche Anhydride, in denen er einen fünfgliedrigen Ring annimmt, auf. Diese eigenthümlichen Anhydridformeln, für welche N. bisher keinen auf dem Gebiet arbeitenden Forscher gewonnen hat, sollen analog den Anhydriden der Diazobenzolsulfosäure und der *m*-Diazobenzoësäure sein. Wir wollen hier nur daran erinnern, dass die letzteren Anhydride in saurer Lösung entstehen, während die fünfgliedrigen Ringe Nietzki's gerade das umgekehrte Verhalten zeigen: sie gehen durch Säuren auseinander und durch Alkalien wieder zusammen. Der Vergleich hinkt also. Was dann die Diazotirung des Aposafrafin etc. anbetrifft, so haben wir schon früher (B. 29, 362) bemerkt, dass unsere Auffassung von der Constitution der Safraninsalze nicht beeinträchtigt sein würde, auch wenn es gelingen sollte, das Aposafrafin zu diazotiren. Wir machten auf die bekannte Umwandlung des Nitrosophenols und verschiedener *p*-Nitrosobasen, wie *p*-Nitrosanilin und *p*-Nitrosodiphenylamin in Diazophenol, Diazanilin, Diazodiphenylamin aufmerksam. Bei allen diesen Chinonimidgruppen geht unter dem Einfluss der salpetrigen Säure die Chinonimidgruppe, unter Wanderung von Wasserstoff, in eine andere Form über. In ähnlicher Weise verhält es sich, unserer Meinung nach, mit den Aposafrafininsalzen, da nicht die normalen rothen, sondern die anormalen grünen sich diazotiren lassen. Die concentrirte Schwefelsäure, welche nöthig ist, um die Umwandlung herbeizuführen, bewirkt die Anlagerung des Säurerestes an einen Stickstoff des Phenazinkerns. Hieraus erklärt sich die Unbeständigkeit der grünen Salze, welche durch Wasser, genau so wie alle einfachen Phenazinsalze, zerlegt werden. Wir haben demgemäss folgende Formeln der Salze:

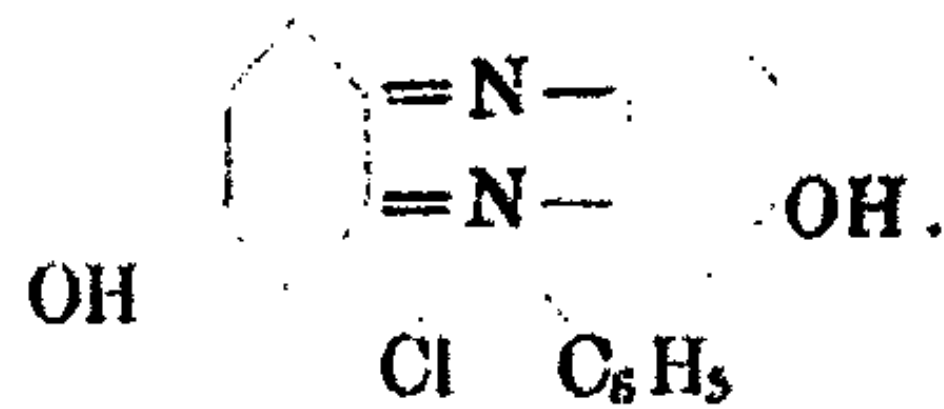


Wirkt nun salpetrige Säure ein, so tritt Umwandlung in die Orthochinonform:

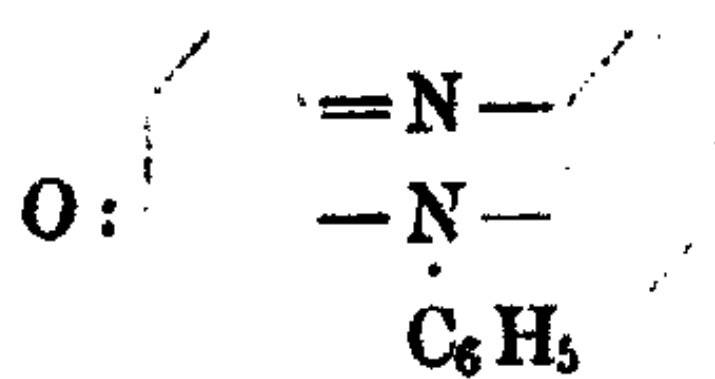


ein und darauf Diazotirung. Auch könnte sich intermediär ein Nitrosoimid bilden. Jedenfalls ist bei einer Reaction, welche unter dem Einfluss von conc. Schwefelsäure und gleichzeitig salpetriger Säure verläuft, doch wohl eher eine Umlagerung des Moleküls zu erwarten, als bei Anwendung kalten Wassers. Die Kehrman'sche Auffassung, wonach die Basen Parachinon-, die Salze Orthochinon-Derivate seien, führt aber hierzu. Wie wir zeigen werden, verliert das salzsaure Safranin z. B. schon beim Auswaschen mit kaltem Wasser alle Salzsäure.

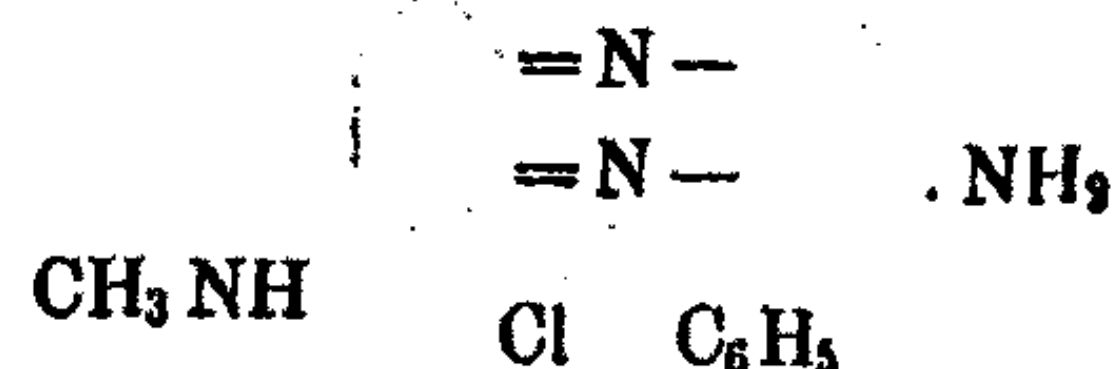
Nach der Ansicht von K. u. N. muss dies Salz in folgender Weise aufgefasst werden:



Durch kaltes Wasser geht es in Safranin über, welches nur ein Hydroxyl enthält und von uns, Jaubert und Kehrman als Oxybenzolindon angesprochen ist, nach Nietzki ein Anhydrid sein soll. Nach K. bewirkt also Wasser die Umlagerung in Parachinon, nach Nietzki eine Anhydrisirung. Dies ist doch etwas viel verlangt. Nach unserer Auffassung ist das Salz überhaupt kein Orthochinon-derivat, sondern wie auch die Base

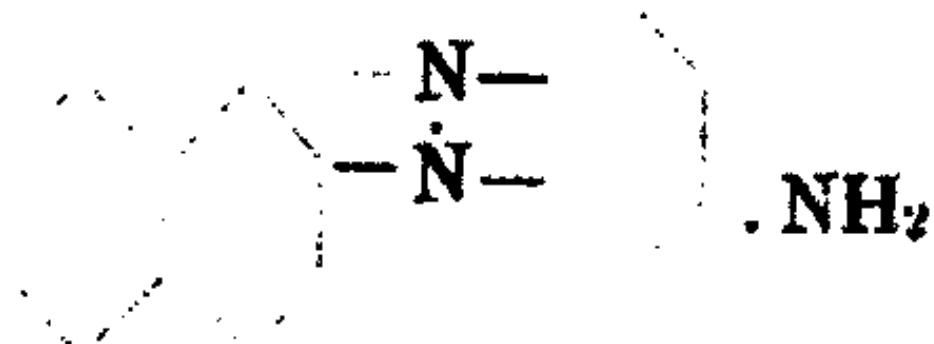


ein Parachinonabkömmling. Die obige Formel des salzs. Safranols setzt die Anwesenheit von 2 Hydroxylgruppen voraus. Man sollte daher beim Erhitzen des Salzes mit Essigsäureanhydrid unter Druck eine Diacetylverbindung erwarten, es entsteht aber nur eine Monoacetylverbindung. Dasselbe ist beim salzs. Amidobenzolindon (»Safraninon« nach Jaubert) der Fall. Dieses schöne Derivat, welches dem Aposafrafin noch näher steht als das Safranol, haben wir<sup>1)</sup> durch Abspalten einer Amidogruppe aus Phenosafranin gewonnen, während es von Hrn. Jaubert<sup>2)</sup> aus *p*-Phenylendiamin und *m*-Oxydiphenylamin synthetisirt worden ist. Dasselbe giebt nur Monomethyl- und Monoäthyl-Aether, enthält also nur eine Hydroxylgruppe. Aber auch in seinem salzsauren Salz lässt sich mit Essigsäureanhydrid nur ein Hydroxyl nachweisen. Noch überzeugender dürfte aber die Thatsache sein, dass, während beim Erhitzen von salzsaurem Phenosafranin eine Diacetylverbindung entsteht, das salzsaure Monomethylphenosafranin (aus Methyl-*p*-Phenylendiamin + 2 Anilin gewonnen) eine Monoacetylverbindung giebt, was mit der Orthochinonform



unvereinbar ist, aber mit unserer Auffassung übereinstimmt. Wer dann die Schlussätze der Abhandlung von Kehrman (diese Berichte 29, 2320) liest, wonach sogar die Möglichkeit einer verschiedenen Constitution der rothen und grünen Salze der Safraninbasen, sowie die Möglichkeit, dass in den rothen Salzen des Phenosafranins nur eine Amidogruppe Säurereste anlagere, die andere aber nicht, obschon doch die Kehrman-Nietzki'sche Formel eine symmetrische Anordnung der beiden Amidogruppen aufstellt, wird begreifen, dass denn doch noch nicht Alles mit den Formeln von K. u. N. bewiesen ist.

Bezüglich der starken Basicität der Safranine exemplificiren N. u. K. immer auf die schwachbasischen Eurhodine. Weil z. B. das Eurhodin



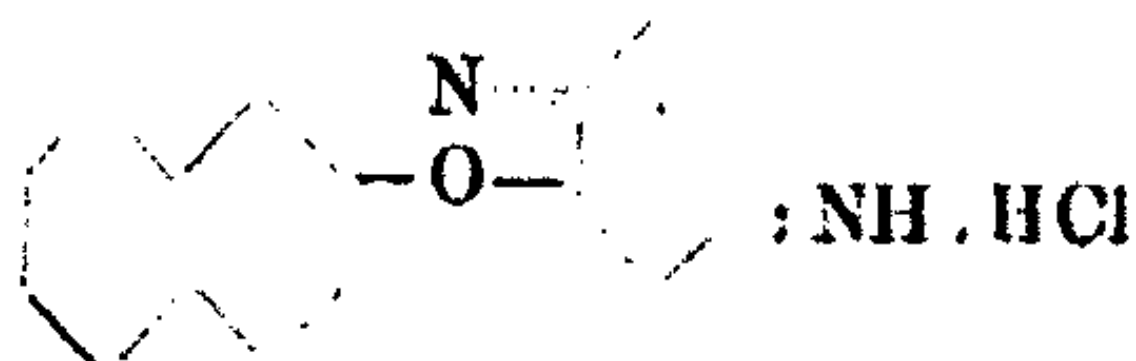
Salze giebt, die mit Wasser sich dissociiren, müssen, ihrer Anschauung nach, die Safraninsalze, welche beständig sind, Azoniumkörper sein, indem deren Molekül dadurch basischer werde, dass sich das

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 211.

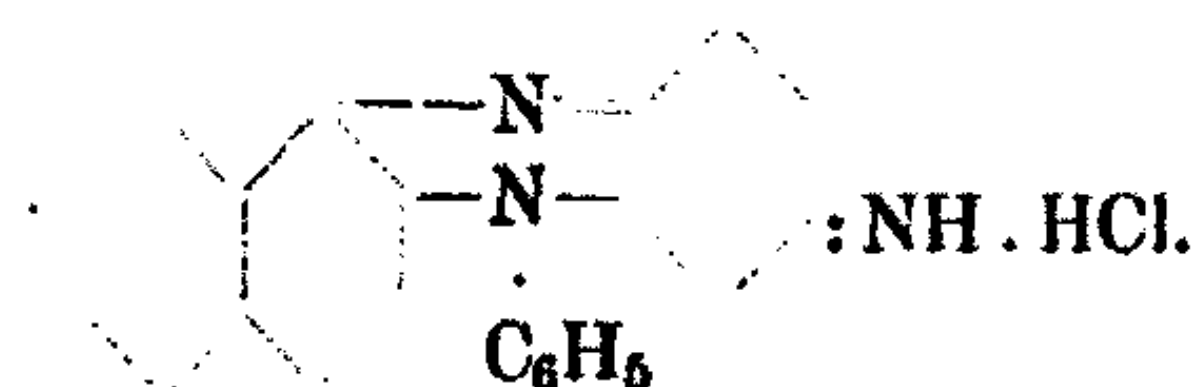
<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 274.



saure Radical Phenyl an ein Stickstoffatom addire. Wir meinen, dass sich die geringe Basicität der Eurhodine lediglich dadurch erklärt, dass sie eben die stark basische Chinonimidgruppe nicht enthalten. Man vergleiche doch einmal die starke Basicität mancher Thiazine und Oxazine mit den Eurhodinen. Das Meldola-Violet, dem nach Nietzki u. Otto die Formel



zukommt (diese Berichte 21, 1590) ist, obwohl es nur 2 Stickstoffatome und den schwach basischen Oxazinkern enthält, doch viel basischer, als die Eurhodine. Hier kann doch von Azonium ebensowenig die Rede sein, wie beim starkbasischen Lauth'schen Violet. Das Meldola-Violet bildet aber nach unserer Auffassung ein vollständiges Analogon mit dem Isorosindulinechlorhydrat

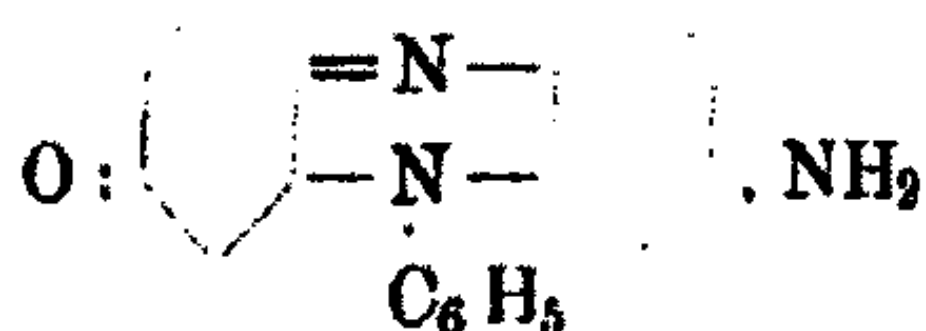


Mit obigen Bemerkungen halten wir die Discussion über die Constitution der Safraninsalze für unsern Theil für erledigt. Namentlich wollen wir nicht den Streit, wie es Hr. Nietzki (diese Berichte 29, 2772) versucht, auf das persönliche Gebiet übertragen. Hierin werden wir nicht folgen.

#### Experimentelles.

Safraninon (sym. Amidobenzolindon).

Diesen Körper



haben wir aus Phenosafranin beim Spalten mit alkoholischer Kalilauge (Ann. d. Chem. 286, 211) erhalten, während G. F. Jaubert (diese Berichte 28, 284) ihn synthetisch gewonnen hat. Beide Methoden zeichnen sich nicht durch gute Ausbeute aus. Sehr brauchbar ist dagegen folgendes Verfahren: 1 Theil Phenosafraninchlorhydrat, 1 Theil kryst. essigsäures Natron und 100 Theile Wasser werden unter Druck einige Stunden auf 150° erhitzt. Das gebildete Product wurde zunächst aus Wasser, dann mehrmals aus Holzgeist krystallisirt. Es bildet prächtige, bläulichgrün schimmernde Prismen.

Die wässrige Lösung der Base ist schön roth und fluorescirt bräunlich-gelb. In conc. Schwefelsäure löst sich die Substanz dichroitisch (im auffallenden Lichte schmutziggrün, im durchfallenden violet). In Alkohol löst sie sich orangeroth mit braungelber Fluorescenz. Die Angaben Jaubert's können wir also vollkommen bestätigen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{13}N_3O$ .

Procente: C 75.3, H 4.5, N 14.6,  
Gef. » » 75.3, » 4.9, » 15.1.

Die Substanz war bei 100° getrocknet.

Bemerkenswerth ist die Löslichkeit der Base in Wasser und die verhältnismässige Farbkraft dieser Lösung. Das Safraninon enthält eine primäre Amidogruppe; es lässt sich diazotiren und mit Aldehyden unter Austritt von Wasser vereinigen. Durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien unter Druck geht es, ebenso wie Phenosafranin, in Safranol über.

Acetylsafraninon. Diese Verbindung entsteht beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Safraninon oder salzsaurem Safraninon in offenen Gefässen, sowie unter Druck. In keinem Falle wurde eine Diacetylverbindung erhalten (s. Einleitung).

Kocht man das salzsaure Salz mit überschüssigem Anhydrid etwa 1 Stunde, so fällt aus der orangegelben Lösung mit Wasser nichts aus, es bleibt das salzsaure Salz der Acetylverbindung gelöst; dampft man die Lösung ab, so scheidet sich dieses Salz in grün glänzenden gelbrothen, derben Krystallen ab, welche mit Alkohol gewaschen violetroth werden und die Salzsäure verlieren. Die freie Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol, worin sie ziemlich schwer löslich ist, in feinen rothen Nadelchen, welche getrocknet kupferglänzend werden und höher als 280° schmelzen. Man erhält die Base auch leicht, wenn man die essigsäure Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumacetat versetzt. Erhitzt man salzsaures Safraninon mit 5 Theilen Essigsäureanhydrid im Einschlussrohr 4 Stunden auf 160—170°, so ist das salzsaure Salz der Acetylverbindung beim Erkalten in Krystallen abgeschieden. Dieselben lösen sich in warmem Wasser und scheiden durch Zusatz von Natriumacetat zur heissen Lösung die freie Acetylverbindung direct krystallinisch und rein ab.

Analyse des salzsauren Safraninons: Ber. für  $C_{18}H_{14}N_3OCl$ .

Procente: Cl 10.9,  
Gef. » » 10.6.

Analyse des Acetylsafraninons: Ber. für  $C_{20}H_{15}N_3O_2$ .

Procente: N 12.7,  
Gef. » » 12.94, 12.7.

Salicylaldehydverbindung des Safraninons. Safraninon wurde mit etwas mehr als einem Molekül Salicylaldehyd etwa eine Stunde bei 100° digerirt. Dann wurde mit wenig absolutem Alkohol

und Benzol aufgenommen. Aus dieser Lösung schieden sich nach Zusatz von Ligroin braune, bläulichglänzende Krystalle ab, welche beim Zerreiben ein rothes Pulver geben. Die Verbindung wird durch kurzes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ihre Componenten zerlegt.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{17}N_3O_2$ .

Procente: N 10.7.

Gef. » » 10.4.

Safranol. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, lässt sich in diesem Körper weder in alkalischer noch in saurer Lösung mehr als ein Hydroxyl nachweisen. Wir haben z. B. unsere Versuche über die Aether des Safranols nochmals unter anderen Bedingungen wiederholt. Wir haben Safranol mit 2–3 Molekülen Kalilauge in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl unter Druck erhitzt, immer aber nur den schon beschriebenen Safranolmonoäthyläther erhalten (Lieb. Ann. 282, 212). Ein Product, welches durch 10-stündiges Erhitzen von 1 Mol. Safranol mit 2 Molekül Jodäthyl und 2KOH bei  $120^\circ$  unter Druck dargestellt war, gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{16}N_2O_2$ .

Procente: N 8.8.

Gef. » » 9.3.

Salzsaures Safranol. Dieses prächtig krystallisirende Salz wird in blauschimmernden Blättchen (häufig auch wie Musivgold aussehend) gewonnen, wenn man die alkoholische Lösung von Safranol mit concentrirter Salzsäure versetzt, oder wenn man Safranol in wässriger concentrirter Salzsäure heiss auflöst. Es ist schwerlöslich in Salzsäure und dissociirt mit Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$ .

Procente: Cl 10.9.

Gef. » » 10.66.

Acetylsafranol aus salzsaurem Safranol. Safranolchlorhydrat wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid ca. 1 Stunde gekocht, bis eine klare rothbraune Lösung entstanden war. Giesst man nun in heisses Wasser, so gelingt es, das Acetylsafranol direct in schönen, grünlichglänzenden rothen Prismen zu gewinnen. Der Schmelzpunkt wurde zwischen  $265-268^\circ$  beobachtet. Derselbe Körper entsteht auch, wenn man salzsaures Safranol mit Essigsäureanhydrid im Einschliessrohr bei  $140-170^\circ$  behandelt. Das so gewonnene Product gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{14}N_2O_3$ .

Procente: C 72.7, H 4.25, N 8.5.

Gef. » » 72.3, » 4.9, » 8.7.

Acetylmonomethylphenosafrafin. Das Monomethylphenosafrafin wird gewonnen durch Zusammenoxydiren von *p*-Monomethylpheny-



lendiamin und 2 Molekülen Anilin. Das salzsaure Salz derselben bildet prächtige cantharidengrüne Prismen. Seine Lösungen sind etwas bläulich, wie die des Phenosafranins. Die wässrige oder alkoholische Lösung wird auf Zusatz von verdünnter Mineralsäure blaviolett bis blau.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich blaugrün. Die Fluorescenzerscheinungen der Lösungen sind denen des Phenosafranins ähnlich. Es enthält eine primäre Amidogruppe und wird durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung übergeführt.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{17}N_4Cl$ .

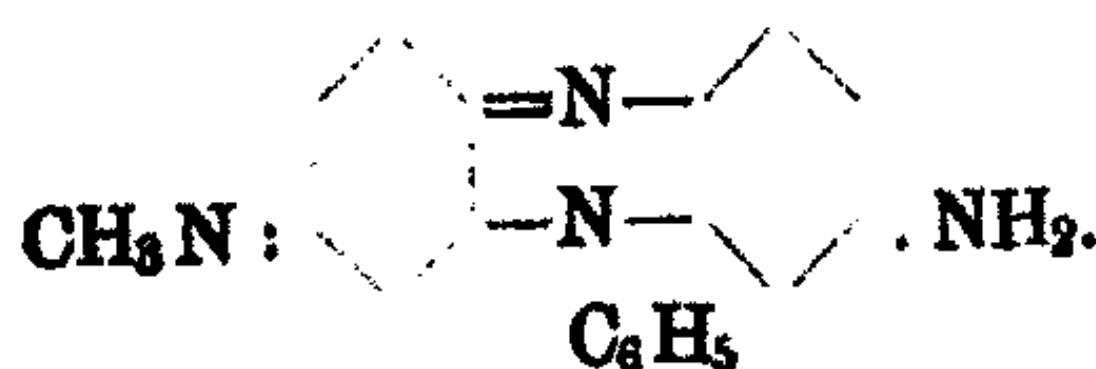
Procente: (bei 100° getrocknet) Cl 10.6, N 16.69.  
Gef. » » 10.5, » 16.6

Erhitzt man das salzsaure Salz mit überschüssigem Essigsäureanhydrid einige Stunden auf 160° unter Druck, so finden sich beim Erkalten schöne rothe, schwach grünlänzende Kryställchen in der Röhre abgeschieden. Diese wurden mit Eisessig gewaschen und längere Zeit bei 110° getrocknet. Sie lösen sich ziemlich schwer in Alkohol, leichter mit rother Farbe und schwacher Fluorescenz in Wasser, in concentrirter Schwefelsäure grasgrün. Die rothe Lösung in Wasser oder Alkohol wird durch Zusatz von verdünnter Salzsäure etwas dunkler, bleibt aber roth. Durch Kochen mit 30-procentiger Schwefelsäure wird die Verbindung rasch wieder in ihre Componenten zerlegt.

Analyse: Ber. für  $(C_{21}H_{19}N_4OCl)$ .

Procente: Cl 9.6, N 14.5.  
Gef. » » 9.4, » 14.7.

Das Monomethylphenosafranin enthält also nur eine acetylibare Stickstoffgruppe. Denselben dürfte also folgende Constitution zukommen:



Herrn Dr. R. Albert sind wir für die Unterstützung bei dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Erlangen und Höchst a/M.

72. Felix Kreutz: Bemerkungen zur Abhandlung von Herrn F. Giesel: »Ueber künstliche Färbung von Krystallen der Haloidsalze der Alkalimetalle durch Einwirkung von Kalium- und Natrium-Dampf.«

(Eingegangen am 26. Februar).

Im internationalen »Anzeiger der Akademie d. Wissensch. in Krakau« vom April 1892, April 1895 und März 1896 sind im deutschen Auszug die Resultate meiner im mineral. Institute der Universität Krakau ausgeführten Untersuchungen über die Färbung von Chlornatrium durch Einwirkung von Natrium- oder Kalium-Dämpfen und über Aenderungen und Erscheinungen in vielen anderen Körpern unter der Einwirkung von Natriumdampf oder von Kathodenstrahlen publicirt worden. Meine diesbezüglichen Abhandlungen sind nicht unbekannt geblieben, da sie von einigen deutschen Autoren in ihren Arbeiten berücksichtigt und citirt, in mehreren deutschen wissenschaftlichen Zeitschriften — wie Zeitsch. f. Krystallographie, Neues Jahrb. f. Mineralogie etc., Beiblätter zu Wiedemann's Annalen u. a. — besprochen und zum Theil in deutsche Lehrbücher aufgenommen worden sind.

In der Abhandlung, welche Herr F. Giesel kürzlich in diesen »Berichten«, Jahrgang 80, 156 veröffentlicht, werden indess diese Arbeiten nicht erwähnt; ich ersehe daraus, dass ihm meine Untersuchungen, welche noch manche weitere Resultate geliefert haben, ganz unbekannt sind.

Obgleich es mir nur angenehm sein kann, dass Herr F. Giesel so ohne jede Voreingenommenheit meine Beobachtungen bestätigt, so fühle ich mich der Akademie der Wissenschaften in Krakau gegenüber verpflichtet, hier mein Prioritätsrecht für die Resultate meiner bezüglichen Untersuchungen zu wahren und auf die Publicationen a) F. Kreutz: Ursache der Färbung des blauen Steinsalzes (Anzeiger d. Akademie der Wissenschaften in Krakau, April 1892), b) F. Kreutz: Steinsalz und Fluorit, ihre Farbe, Fluorescenz und Phosphorescenz (l. c. April 1895) und c) F. Kreutz: Aenderungen in einigen Mineralien und Salzen unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen oder von Natriumdämpfen, (l. c. März 1896) hinzuweisen.

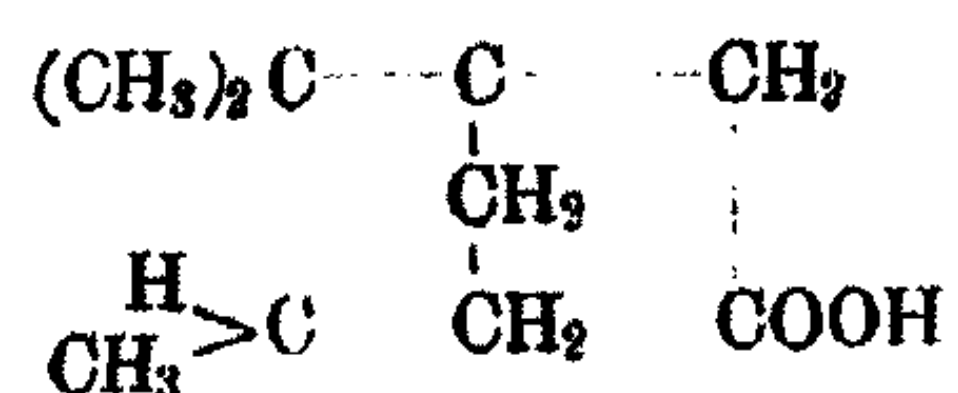
Mineralogisches Institut der Universität Krakau. Februar 1897.

## 78. Ferd. Tiemann: Ueber Campher.

[IV. Mittheilung.]

(Aus dem Berl. I. chem. Univ.-Laborat.; vorgetr. in der Sitzung v. Verfasser.)

In den ersten drei Mittheilungen über die von mir ausgeführten Campheruntersuchungen habe ich über die Verbindungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholenreihe, sowie über Isoaminocampher berichtet. Die Verbindungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholenreihe sind ungesättigt und enthalten eine Aethylenbindung. Es ist bisher nicht gelungen, diese Aethylenbindung durch Anlagerung von Wasserstoff aufzuheben und auf diesem Wege entsprechend gesättigte Körper zu erhalten. Gesättigte Verbindungen, welche als Substitutionsproducte der hypothetischen, nach dem Schema:



zusammengesetzten Dihydrocampholensäure anzusehen sind, lassen sich indessen ohne Schwierigkeit gewinnen.

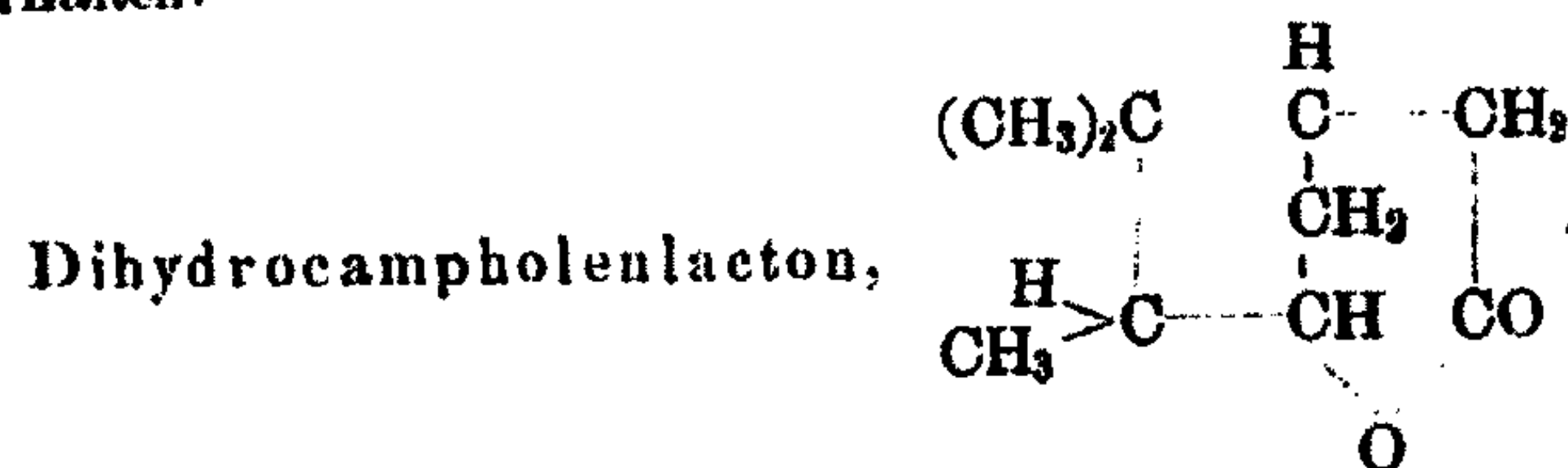
## Dihydrocampholenverbindungen.

Einige von den hierher gehörigen Verbindungen habe ich bereits beschrieben; es sind dies:

- die  $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure<sup>1)</sup>,
- »  $\beta$ - » » »<sup>2)</sup>,
- » *l*-Pinonsäure<sup>3)</sup>, bzw. die Pinonsäuren,
- » Campholensäure<sup>4)</sup>,

ferner das durch Umlagerung von Isoaminocampher leicht entstehende Dihydrocampholenimid und das durch Addition von Wasser daraus sich bildende Oxydihydrocampholenamid<sup>5)</sup>.

Am leichtesten lässt sich die folgende Dihydrocampholenverbindung erhalten:



Dasselbe entsteht bei allen Zersetzungen des Campheroxims durch starke Säuren als Neben- oder Hauptproduct. Zersetzt man z. B.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 3014.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 247.  
<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 3015.    <sup>4)</sup> Diese Berichte 30, 252.  
<sup>5)</sup> Diese Berichte 30, 328, 329.



Campheroxim mit mässig concentrirter Schwefelsäure, fügt darauf Wasser hinzu und kocht längere Zeit, so wird das Oxim mit fast quantitativen Ausbeuten in Dihydrocampholenlacton umgewandelt. Das Campheroxim wird dabei zunächst in  $\alpha$ -, sodann in  $\beta$ -Nitril übergeführt, welches zu  $\beta$ -Campholenamid verseift wird. Aus letzterem entsteht durch Condensation Isoaminocampher, dessen wässrige, überschüssige Säure enthaltende Salzlösung unter Abspaltung eines Ammoniaksalzes Dihydrocampholenlacton liefert.

Quantitativ sind auch die beiden Campholensäuren durch kurzes Aufkochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in Dihydrocampholenlacton umzuwandeln. Die Ueberführung der beiden Campholensäuren in Dihydrocampholenlacton durch alkalische Agentien erfolgt dagegen äusserst langsam, noch etwas leichter bei der  $\beta$ -Säure als bei der  $\alpha$ -Säure. Es resultirt dabei zunächst Oxydihydrocampholensäure, welche, aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, unter der Einwirkung überschüssiger Säuren — besonders in unreinem Zustande — sehr bald in das Lacton übergeht. Sowohl bei Anwendung alkoholischer als auch wässriger Alkalilauge habe ich jedoch selbst nach tagelangem Kochen aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure nur äusserst geringe Mengen des Dihydrocampholenlactons gewonnen.

Dem auf die eine oder andere Weise dargestellten Lacton haften gewöhnlich die beiden Campholensäuren mit grosser Hartnäckigkeit an. Ausserdem entstehen gewisse Mengen von  $\beta$ -Campholensäure immer, wenn man die Oxydihydrocampholensäure schnell erhitzt, und in noch etwas grösserer Menge beim Behandeln derselben mit Schwefelsäure neben dem sich als Hauptproduct bildenden Dihydrocampholenlacton.

Zum Zwecke der Reinigung ist das rohe Lacton nach dem Verdünnen mit etwas Aether zunächst mit schwacher Alkalilauge, zur Entfernung saurer Beimengungen, und alsdann mit verdünnten Mineralsäuren, zur Entfernung vorhandenen Isoaminocamphers, zu schütteln.

Das Lacton wird alsdann durch Kochen mit etwa einem Drittel seines Volumens 30-procentiger Natronlauge in das Natriumsalz der Oxydihydrocampholensäure übergeführt. Die Einwirkung erfolgt ziemlich schnell und heftig.

Das Lacton wird von der Natronlauge aufgenommen, indem eine klare Lösung entsteht, welche beim Erkalten zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Noch ehe das Product fest wird, fügt man zweckmässig wenig Alkohol hinzu und fällt mit Aether, wobei ein, Natronhydrat im Ueberschuss enthaltendes Natriumsalz der Oxydihydrocampholensäure sich in blendend weissen, bei  $89^{\circ}$  schmelzenden, langen Prismen ausscheidet. Ich habe die Bildung dieses eigenartigen basischen Salzes von sehr constantem Schmelzpunkte bereits bei dem Nachweis einer Verunreinigung der Campholensäuren mit Dihydro-

campholenlacton erwähnt. Wenn man aus der Lösung des eben erwähnten Salzes das überschüssige Natronhydrat durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und alsdann mit Aether fällt, so erhält man das normale Natriumsalz der Oxydihydrocampholensäure, welches nicht schmilzt, selbst wenn man die Temperatur bis auf  $250^{\circ}$  steigert. Aus der wässrigen Lösung des einen oder anderen Natriumsalzes fällt verdünnte Schwefelsäure bei vorsichtigem Neutralisiren die feste Oxydihydrocampholensäure, welche durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, wie auch bei längerem Stehen in Dihydrocampholenlacton und Wasser zerfällt, indem gleichzeitig, zumal bei der durch verdünnte Schwefelsäure bewirkten Umwandlung, immer gewisse Mengen von  $\beta$ -Campholensäure entstehen. Ich hatte anfangs angenommen, dass das auf die angegebene Weise aus krystallisirter Oxydihydrocampholensäure dargestellte Dihydrocampholenlacton völlig rein und frei von Campholensäuren sein müsse. Diese Ansicht hat sich aber im Verlauf der jahrelang fortgesetzten Versuche schliesslich als unzutreffend erwiesen.

Die im Dihydrocampholenlacton vorhandenen Antheile von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure werden am besten in Form ihrer Ammoniaksalze abgeschieden. Man löst das unreine Lacton in Aether, leitet gasförmiges Ammoniak ein und filtrirt darauf von dem ausgeschiedenen Ammoniaksalze ab. Die Aetherlösung wird zur Entfernung überschüssigen Ammoniaks mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, der Aether abgedunstet, und das zurückbleibende Dihydrocampholenlacton unter vermindertem oder bei gewöhnlichem Druck übergesiedet. Die letztere Art der Reinigung (durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung) muss jedoch mehrfach wiederholt werden, wenn die völlige Abtrennung der Campholensäuren gelingen soll.

Geringe Mengen von Campholensäuren, welche im Dihydrocampholenlacton zurückbleiben, scheinen bei der Destillation des Lactons eine partielle Umlagerung desselben in  $\beta$ -Campholensäure zu bewirken; denn ein Dihydrocampholenlacton, in dessen ätherischer Lösung durch Einleiten von Ammoniak kaum eine Trübung hervorgerufen wird, ergiebt nach der Destillation bei der erneuten Behandlung mit Ammoniak einen erheblichen Niederschlag von  $\beta$ -campholensaurem Ammoniak. Dihydrocampholenlacton lässt sich dagegen völlig unverändert destilliren, nachdem die Abscheidung der letzten Spuren anhaftender Campholensäuren gelungen ist. In diesem Falle ist nach der Destillation keine Spur von Campholensäure mehr nachzuweisen.

Die frühere Angabe, dass Dihydrocampholenlacton bei der Destillation in  $\beta$ -Campholensäure übergehe, ist im Sinne des soeben Ausgeführten zu berichtigen.

Das reine Dihydrocampholenlacton ist eine optisch völlig inactive Verbindung. Bei der Darstellung von Dihydrocampholenlacton, zu-



mal aus einem  $\alpha$ -Campholensäure haltigen Ausgangsmaterial, bin ich oft einem Präparat begegnet, welches noch eine schwache Rechtsdrehung zeigte und diese nach wiederholter Reinigung beibehielt.

Dieselbe Beobachtung hat A. Béhal<sup>1)</sup> gemacht und ist dadurch zu der Ansicht geführt worden, dass er ein optisch schwach actives und ein inactives Dihydrocampholenlacton erhalten habe. Diese Ansicht ist irrig. Denn es ist mir in allen Fällen schliesslich gelungen, ein optisch völlig inactives Präparat zu gewinnen, nachdem daraus auf dem beschriebenen Wege die letzten, äusserst hartnäckig anhaftenden Spuren von  $\alpha$ -Campholensäure entfernt worden waren.

Das reine Dihydrocampholenlacton ist eine wasserhelle Flüssigkeit von schwachem, aber charakteristischem Geruch, welches bei niedriger Temperatur zu farrenkrautartigen, bereits gegen  $30^{\circ}$  wieder schmelzenden Krystallen erstarrt. Es wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht aufgenommen; es siedet unter Atmosphärendruck bei  $256^{\circ}$  und unter 18 mm Druck bei  $139^{\circ}$ . Mit wasserfreiem Chlorcalcium bildet es eine Doppelverbindung, welche als feste, weisse Krystallmasse erhalten werden kann. Daraus spaltet sich beim Erhitzen Dihydrocampholenlacton wieder ab, wird aber unter diesen Umständen immer theilweise zersetzt.

Dihydrocampholenlacton ist eine äusserst beständige Substanz, welche sich unverändert in concentrirter Schwefelsäure löst und auch bei kurzem Erwärmen dieser Lösung nicht sofort verändert wird. Wenn man die Schwefelsäurelösung auf Eis ausgiesst, so scheidet sich das Lacton als feste, wachsartige, bei  $32^{\circ}$  schmelzende Masse ab, welche in Aether aufgenommen werden kann und beim Verdunsten des Aethers in festem Zustande zurückbleibt. Wenn man das so behandelte feste Lacton einige Zeit sich selbst überlässt, so verflüssigt es sich zum Theil, was vielleicht darauf beruht, dass kleine Mengen von Lacton durch Anziehen von Feuchtigkeit in Oxydihydrocampholensäure übergehen. Das aus der Schwefelsäurelösung erhaltene feste Dihydrocampholenlacton lässt sich absaugen, mit wenig Aether waschen, und siedet scharf bei  $256^{\circ}$ . Das Destillat erstarrt beim Erkalten wieder nur theilweise, wie das Dihydrocampholenlacton, welches man nicht durch Aufnehmen in concentrirter Schwefelsäure gereinigt hat.

Analyse: Ber. f.  $C_{10}H_{16}O_2$ .

Procente: C 71.43, H 9.53.

Gef. » » 71.32, 71.04, » 10.11, 9.44.

Vol.-Gew. 1.0303.

Brechungsindex  $n_D$  1.46801.

Mol.-Refr. berechnet f.  $C_{10}H_{16}O_2$  ohne  $H_2O$ : 45.79.

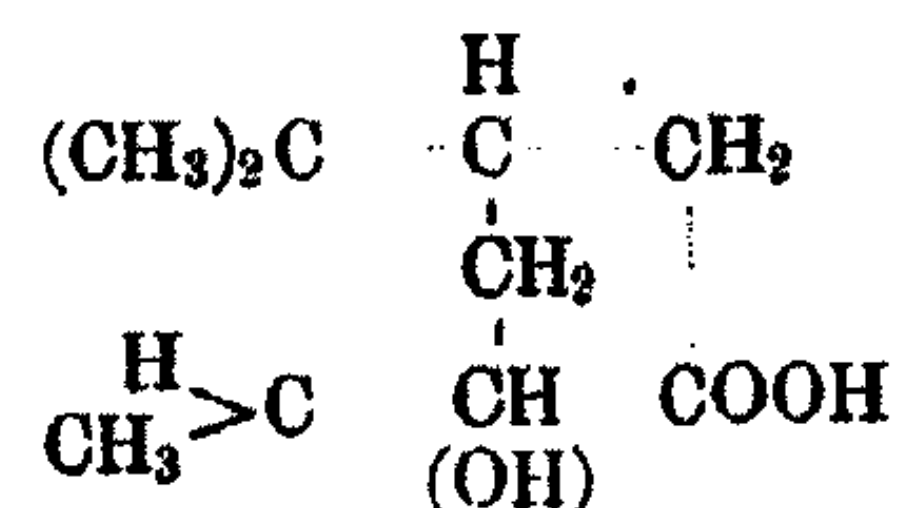
Gefunden: 45.53.

<sup>1)</sup> Comp. rend. 119, 799; 120, 1167.



Es ist oft versucht worden, das Dihydrocampholenlacton durch reducirende Agentien in die gesättigte, noch hypothetische Dihydrocampholensäure umzuwandeln, bis jetzt aber ohne Erfolg.

Oxydihydrocampholensäure (Syn-Oxydihydrocampholensäure),



Diese Säure wird aus dem Dihydrocampholenlacton in der bereits beschriebenen Weise durch Kochen mit Natronlauge dargestellt. Das basische, bei 89° schmelzende Natriumsalz lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkoholäther unschwer reinigen. Die aus der wässrigen Lösung dieses Salzes durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure abgeschiedene krystallisirte Oxysäure wird auf dem Saugfilter von der Flüssigkeit getrennt. Sie kann auf einem Thonteller getrocknet werden, wenn sie annähernd rein ist, sonst zerfließt sie dabei. Die getrocknete Säure wird in Aether gelöst und aus dieser Lösung mit Ligroin in feinen, weissen Nadeln gefällt. Auch in Benzol ist sie bei vorsichtigem Erwärmen unverändert löslich, zerfällt aber sofort in Lacton und Wasser, wenn die Temperatur zu rasch gesteigert wird. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 105°. Sie ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol, Essigäther und Chloroform, etwas schwerer in Benzol. Die Verbindung, selbst in reinem Zustande, kann nicht längere Zeit unverändert aufbewahrt werden, sondern zerfällt dabei in Wasser und Lacton. Diese Zersetzung tritt augenblicklich ein, wenn man die Oxysäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Aus einer ätherischen Lösung der Oxydihydrocampholensäure wird durch gasförmiges Ammoniak das bei 138° schmelzende Ammoniaksalz derselben gefällt. Das Ammoniaksalz lässt sich nicht durch Erhitzen im geschlossenen Rohr in das Amid der Oxydihydrocampholensäure umwandeln, sondern zerfällt, wenn man die Temperatur auf über 200° steigert, in Ammoniak, Wasser und Lacton.

Analyse: Ber. f.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ .

Procente: C 64.52, H 9.67.

Gef. " " 64.31, " 9.68.

Das neutrale Natriumsalz der Oxydihydrocampholensäure ist in der bereits erwähnten Weise durch Einleiten von Kohlensäure in die alkoholische Lösung des basischen Natriumsalzes, Abfiltriren und Ausfällen mit Aether dargestellt worden. Es lieferte bei der Natriumbestimmung die folgenden Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}O_2Na$ .

Procente: Na 11.06,

Gef. » 11.01.

#### Anti-Oxydihydrocampholensäure.

Die soeben beschriebene Oxydihydrocampholensäure ist eine  $\delta$ -Oxysäure. Da dieselbe mit grösster Leichtigkeit in das entsprechende Lacton übergeht, müssen sich in ihrem Molekül die Hydroxylgruppe und die Seitenkette  $CH_2 \cdot CO_2H$  in Cis-Stellung zu einander befinden. Aus diesem Grunde kann man die betreffende Oxysäure auch als Syn-Oxydihydrocampholensäure bezeichnen.

Eine  $\delta$ -Oxydihydrocampholensäure, in welcher die Hydroxylgruppe und die Seitenkette  $CH_2 \cdot CO_2H$  in Cis-Trans-Stellung zu einander stehen müssen, und die man daher Anti-Oxydihydrocampholensäure nennen kann, entsteht, wenn man Pinonsäure mit concentrirtem alkoholischen Kali mehrere Stunden im Einschlussrohr auf  $280^\circ$  erwärmt. Dieselbe bildet weisse Nadeln von nahezu demselben Aussehen wie die Syn-Oxydihydrocampholensäure; sie unterscheidet sich davon aber scharf dadurch, dass sie sich unzersetzt destilliren lässt, beim Erhitzen also nicht unter Lactonbildung Wasser abspaltet. Durch oxydirende Agentien lässt sich ferner die Anti-Verbindung in Pinonsäure zurückverwandeln. Der Schmelzpunkt der Anti-Oxydihydrocampholensäure liegt nahezu bei derselben Temperatur wie der der Synmodification. In der Abhandlung über Pinen werden F. W. Semmler und ich auf die Anti-Oxydihydrocampholensäure zurückkommen.

#### Umwandlung von Dihydrocampholenlacton in $\beta$ -Campholensäure.

Dihydrocampholenlacton lässt sich, wie aus der vorstehenden Schilderung erhellt, mit grosser Leichtigkeit in die bei  $105^\circ$  schmelzende Oxydihydrocampholensäure überführen, welche sowohl beim Erhitzen als auch bei Berührung mit überschüssigen Säuren unter Wasserabspaltung in das Lacton zurückverwandelt wird. Daneben entstehen aber immer gewisse Mengen von  $\beta$ -Campholensäure, namentlich wenn die Wasserabspaltung unter Einwirkung von Mineralsäuren erfolgt oder in dem der Destillation unterworfenen Lacton Spuren von Campholensäure vorhanden waren. Die gebildete  $\beta$ -Campholensäure ist auf dem mehrfach beschriebenen Wege von dem Dihydrocampholenlacton, nämlich durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in die ätherische Lösung beider Verbindungen, zu trennen. Wenn man das Lacton wiederholt in Oxysäure umwandelt, daraus durch Schwefelsäure Wasser abspaltet, das resultirende Gemenge von Dihydrocampholenlacton und  $\beta$ -Campholensäure destillirt und die ätherische Lösung des Destillats mit Ammoniak fällt, so gelingt es schliesslich, einen wesentlichen Theil des Dihydrocampholenlactons in  $\beta$ -Campholensäure überzuführen. Diese



Darstellungsweise der  $\beta$ -Campholensäure ist aber umständlich; die Verbindung kann weit leichter aus  $\beta$ -Campholennitril, bezw. aus  $\beta$ -Campholenamid gewonnen werden.

#### Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Syn-Oxydihydrocampholensäure.

Ein wässrige Auflösung von oxydihydrocampholensaurem Natrium entfärbt Kaliumpermanganat in der Kälte nicht und wirkt selbst beim Kochen nur langsam reducierend darauf ein, indem Producte einer weitgehenden Zersetzung, wie Essigsäure, Oxalsäure, Isobuttersäure und anscheinend Methylisopropylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  entstehen. Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass die in der Oxysäure vorhandenen tertiären Wasserstoffatome gleichzeitig angegriffen werden, was den alsbaldigen Zerfall des Moleküls in die soeben erwähnten organischen Verbindungen zur Folge haben muss.

#### Oxydation des Dihydrocampholenlactons mit Kaliumpermanganat.

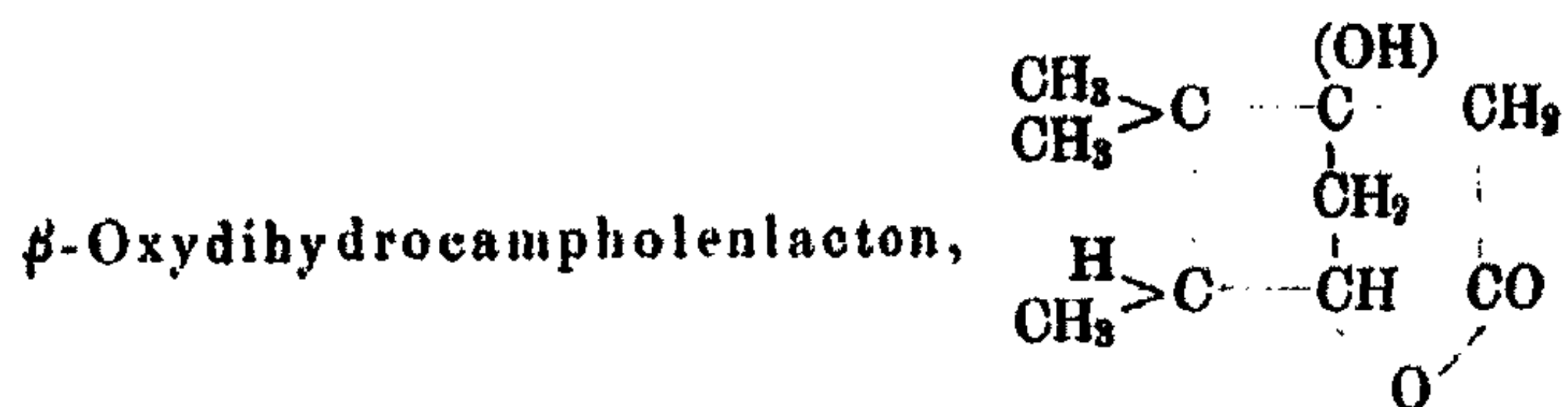
Ebenso beständig, wie die Oxysäure, verhält sich das Lacton gegen Kaliumpermanganat; es liefert dabei die nämlichen Oxydationsproducte. Dies ist verständlich, da das Lacton an und für sich sehr beständig ist und unter der Einwirkung alkalischer Kaliumpermanganatlösung zunächst in Syn-Oxydihydrocampholensäure übergeht.

#### Oxydation des Dihydrocampholenlactons mittels Chromsäuregemisch.

Weit einfacher verläuft die Einwirkung von Chromsäuregemisch auf das Lacton. Bereits in einer im Jahre 1895 veröffentlichten Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich angegeben, dass dasselbe Dihydrocampholenlacton in ein um  $144^\circ$  schmelzendes Oxylacton umwandelt, und dass bei stärkerer Einwirkung des genannten Oxydationsmittels aus dem Oxylacton Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure und Terebinsäure entstehen. Die erste Angabe, d. h. die Bildung des bei  $144^\circ$  schmelzenden Lactons, ist richtig; die zweite Angabe aber, dass aus diesem Oxylacton bez. direct aus Dihydrocampholenlacton Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure und Terebinsäure nebeneinander entstehen, hat sich bei später angestellten, häufig wiederholten Versuchen als unzutreffend erwiesen. Es hat sich vielmehr ergeben, dass die Bildung der letztgenannten drei Säuren aus Dihydrocampholenlacton nur erfolgt, wenn demselben noch  $\alpha$ -Campholensäure beigemischt ist. Aus reinem Dihydrocampholenlacton ist unter den angegebenen Bedingungen wohl das bei  $144^\circ$  schmelzende Oxylacton, nicht aber Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure oder Terebinsäure zu erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2174.



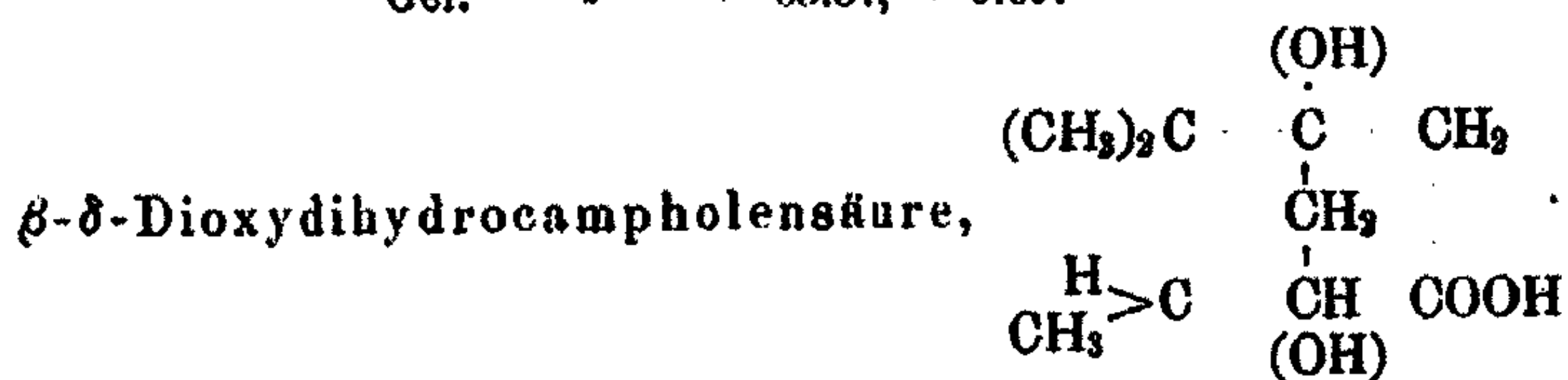


Wenn man 20 Theile Dihydrocampholenlacton in 200 Theilen Wasser suspendirt und dazu langsam eine Auflösung von 15 Theilen Chromsäure und 23 Theilen Schwefelsäure in 200 Theilen Wasser tropfen lässt, so geht die Oxydation nur langsam von Statten und ist erst nach zweitägigem Erhitzen auf dem Wasserbade beendet. Aether entzieht dem Reaktionsgemisch ein Oxydationsproduct, welches bei dem Verdunsten des Lösungsmittels als weisse Krystallmasse zurückbleibt, die sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in weissen Krystallschuppen vom Schmp. 144° und Sdp. 273—275° erhalten lässt. Die Verbindung ist schwer löslich selbst in heissem Wasser, wird aber von den übrigen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht aufgenommen. Sodalösung und selbst verdünnte Natronlauge wirken darauf bei gewöhnlicher Temperatur nicht ohne Weiteres ein. Die Verbindung wird durch dieses Verhalten und die hierunter erörterte Umwandlung in eine Oxyssäure als Lacton gekennzeichnet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ .

Procente: C 65.16, H 8.59

Gef. " " 65.37, " 9.09.



Wenn man das obige Oxydihydrocampholenlacton mit Alkalilauge erwärmt, so löst es sich auf, und aus der erkalteten Lösung fallen Säuren eine äusserst unbeständige Dioxysäure, welche von mir früher als Syndioxydihydrocampholensäure bezeichnet worden ist<sup>1)</sup>, welche aber nach den neuerdings damit angestellten Versuchen eine andere Constitution hat, als ich früher annahm. Die Säure krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln und spaltet unter Rückbildung des Oxy lactons, aus welchem sie entstanden ist, so leicht Wasser ab, dass es nicht gelungen ist, bei der Analyse derselben scharfe Zahlen zu erhalten. Der Schmelzpunkt der Dioxysäure schwankt aus den erörterten Gründen je nach den Bedingungen, unter denen sie dargestellt wurde. Er ist, wie früher angegeben, zuweilen bei 91°, mehrfach aber auch zwischen 91—127° beobachtet worden. Diese Erscheinung beruht

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2174.

zweifellos auf der partiellen Rückbildung von Oxylacton aus der Dioxysäure beim Trocknen derselben.

Die Oxydation der Dioxysäure mit Kaliumpermanganat lieferte nur weitgehende Oxydationsproducte, wie Essigsäure, Isobuttersäure u. s. f.

Die Oxydation des bei 144° schmelzenden Oxydihydrocampholenlactons mittels Chromsäuregemisches ergab ebenfalls nur weitgehende Abbauprodukte. Eine Verbindung mit 10, 9, 8, oder 7 Kohlenstoffatomen war nicht zu fassen.

#### Umwandlung des Oxydihydrocampholenlactons in Nitrodihydrocampholenlacton.

Das bei 144° schmelzende Oxylacton wird von concentrirter Salpetersäure (Vol.-Gew. 1.27) unschwer angegriffen. Es löst sich zunächst darin auf und wird unter Entwicklung rother Dämpfe grossentheils zu weitgehenden Oxydationsproducten, wie Kohlensäure und Wasser, verbrannt. Verdünnt man die Salpetersäurelösung nach dem Aufhören der Reaction mit Wasser, so wird daraus das in reinem Zustande bei 175° schmelzende Nitrodihydrocampholenlacton gefällt.

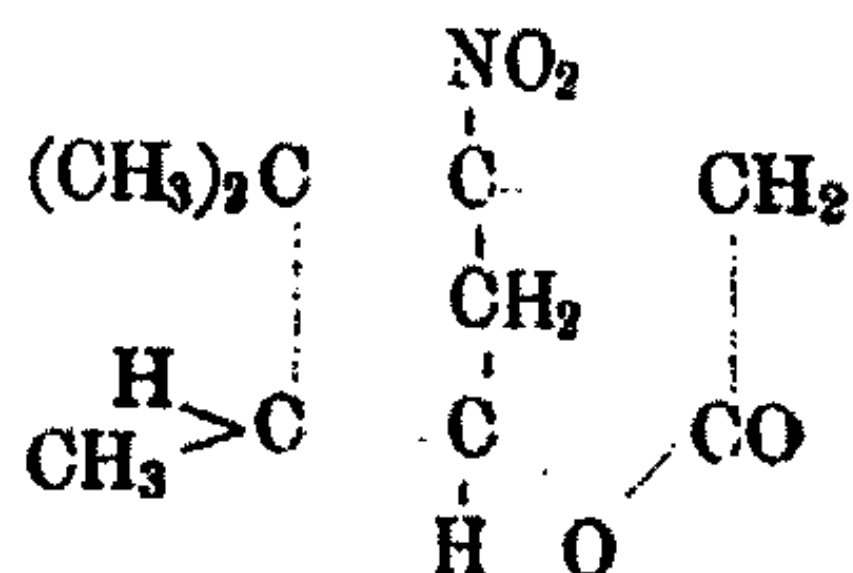
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{15}NO_4$ .

Procente: C 56.34, H 7.04.

Gef. » » 55.59, » 7.01.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure ist also das Oxydihydrocampholenlacton in Nitrodihydrocampholenlacton unter Austausch der Hydroxylgruppe gegen die Nitrogruppe übergegangen. Dieser Austausch wird sich voraussichtlich nicht in einfacher Weise, sondern wahrscheinlich unter Abspaltung von Wasser und Addition der Elemente der salpetrigen Säure vollziehen; er ist bemerkenswerth, weil er darauf hinweist, dass im Oxydihydrocampholenlacton die Hydroxylgruppe dieselbe Stellung einnimmt, wie die Nitrogruppe in dem Nitrodihydrocampholenlacton.

#### Nitrodihydrocampholenlacton,



Diese Verbindung ist zuerst Kachler und Spitzer<sup>1)</sup> aus roher Campholensäure dargestellt und auch von Zürrer<sup>2)</sup> untersucht worden. Sie ist von diesen Forschern als Nitrocampholensäure be-

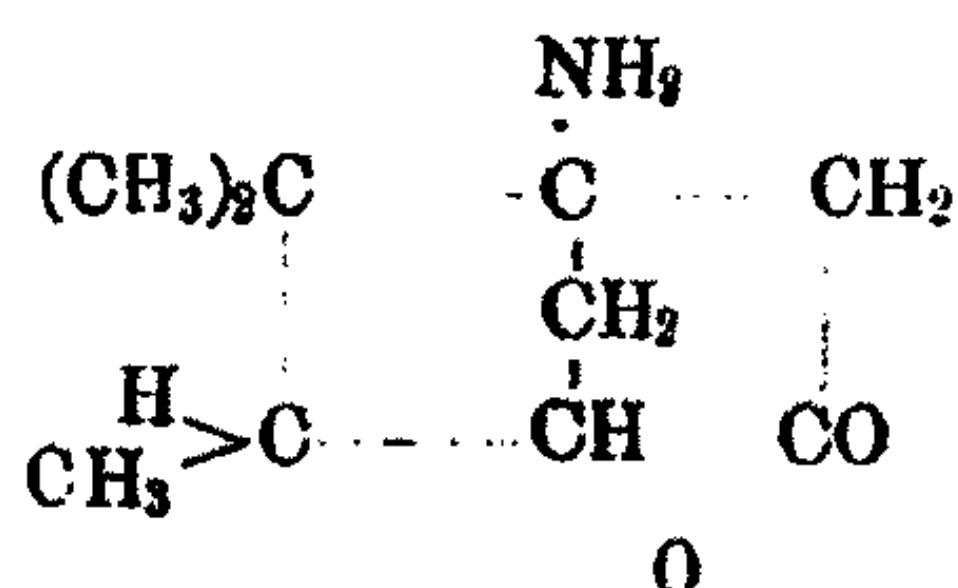
<sup>1)</sup> Monatsh. 4, 648.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 2228.

schrieben. Ihre Bildung aus roher Campholensäure ist leicht verständlich, wenn man sich daran erinnert, dass dieselbe in der Regel fertig gebildetes Dihydrocampholenlacton enthält und unter der Einwirkung von Mineralsäuren mit grosser Leichtigkeit in Dihydrocampholenlacton übergeht. Später haben Béhal und Blaise <sup>1)</sup> die nämliche Verbindung von Neuem untersucht und dieselbe zutreffend als Lacton erkannt. Durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf  $\beta$ -Campholensäure erhielten diese Forscher ein bei  $134\frac{1}{2}^{\circ}$  schmelzendes blaugefärbtes Nitrosoderivat des Dihydrocampholenlactons, das sich im diffusen Tageslichte allmählich verfärbte; bei stärkerer Einwirkung von Untersalpetersäure entstand daraus das Nitrodihydrocampholenlacton.

Das Nitrodihydrocampholenlacton lässt sich am leichtesten gewinnen, wenn man 10 Theile reines Dihydrocampholenlacton mit 5 Theilen Wasser und 10 Theilen concentrirter Salpetersäure (Vol. Gew. 1.4) übergiesst und in einer Schale auf dem Wasserbade erwärmt, bis Reaction eintritt. Nach Ablauf derselben giesst man den Inhalt der Schale in Wasser und kühlt ab, wobei die am Boden des Gefässes abgeschiedene ölige Schicht zu einer gelblichen, krystallinischen Masse erstarrt. Sie wird auf einen Thonteller gestrichen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Den Schmelzpunkt der Verbindung habe ich übereinstimmend mit Béhal und Blaise bei  $175^{\circ}$  beobachtet, also etwas höher, als Kachler und Spitzer angeben ( $163 - 164^{\circ}$ ).

Aminodihydrocampholenlacton,



Unter der Einwirkung reducirender Agentien, namentlich von Zinn und Eisessig, geht das Nitrodihydrocampholenlacton, wie bereits Kachler und Spitzer <sup>2)</sup> und neuerdings Béhal und Blaise <sup>3)</sup> constatirt haben, in Aminodihydrocampholenlacton über. Den Schmelzpunkt des Chlorhydrates der genannten Base habe ich übereinstimmend mit den genannten Forschern bei  $250^{\circ}$  beobachtet.

Aus dieser Base sollte bei der Einwirkung von salpetriger Säure das beschriebene Oxydihydrocampholenlacton vom Schmp.  $144^{\circ}$  entstehen. Merkwürdiger Weise findet aber unter diesen Bedingungen nicht nur ein Austausch der  $\text{NH}_2$ -Gruppe gegen eine Hydroxylgruppe,

<sup>1)</sup> Compt. rend. 121, 258.

<sup>2)</sup> Monatshefte 4, 650.

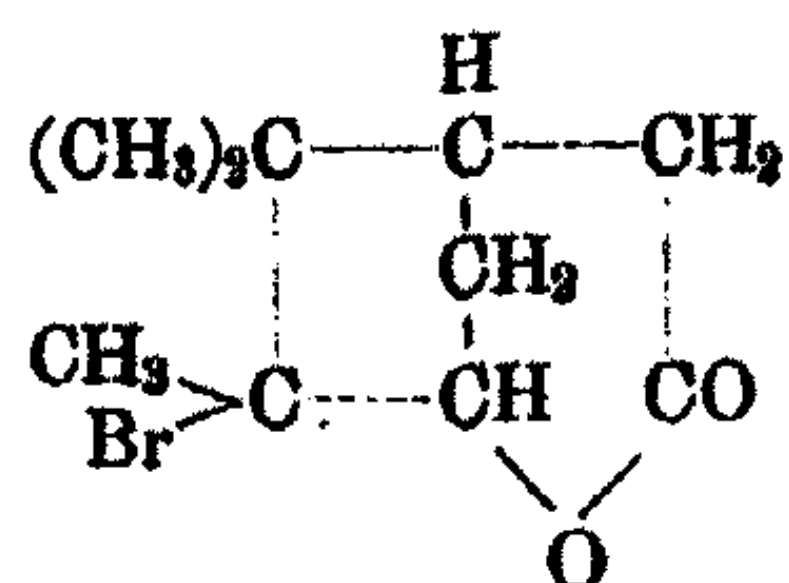
<sup>3)</sup> Compt. rend. 121, 258.



sondern gleichzeitig Wasserabspaltung statt, und als Endproduct der eintretenden Reactionen erhält man das weiter unten charakterisirte, durch einen eigenartigen Cumaringeruch ausgezeichnete Campholenlacton, in ähnlicher Weise, wie aus Aminocampher Camphenon entsteht<sup>1)</sup>.

#### Einwirkung von Brom auf $\alpha$ -Campholensäure.

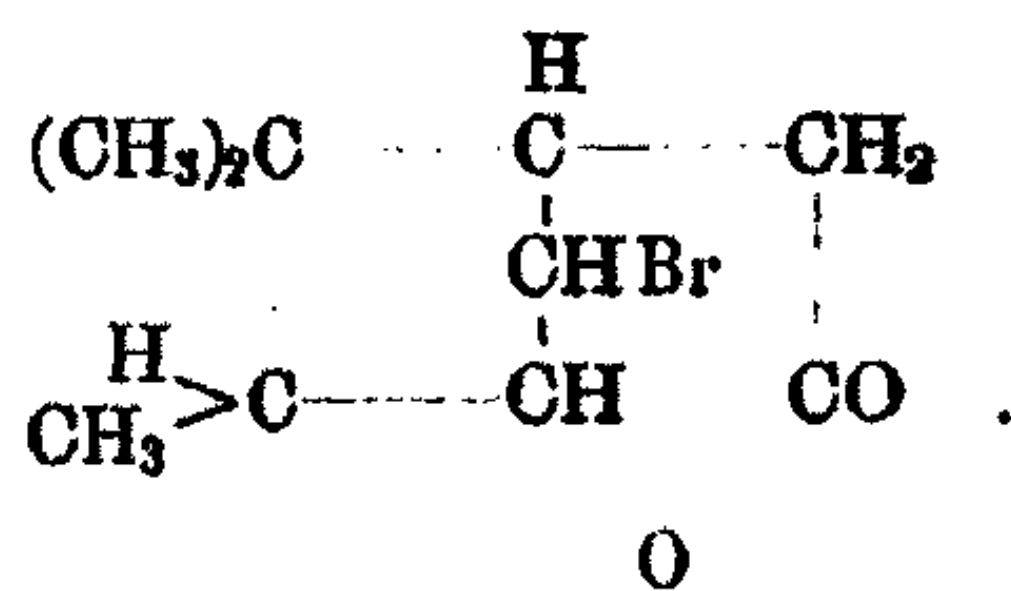
Wenn man zu einer Auflösung von 1 Mol.  $\alpha$ -Campholensäure in Chloroform eine Chloroformlösung, die 1 Mol. Brom enthält, tropfen lässt, so entwickelt sich nach kurzer Zeit Bromwasserstoff, und bei dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein öliges Lacton voraussichtlich von der Formel:



zurück.

Es ist bislang nicht gelungen, diese Verbindung scharf zu charakterisiren oder gut krystallisirende Derivate derselben zu erhalten. Die unter Bromwasserstoffabspaltung erfolgende Bildung eines bromhaltigen Lactons weist indessen von Neuem darauf hin, dass die Lactone der Dihydrocampholenreihe  $\delta$ -Lactone sind.

#### $\gamma$ -Bromdihydrocampholenlacton aus $\beta$ -Campholensäure.



Man gewinnt die betreffende Verbindung auf folgendem Wege:

Zu einer Auflösung von 100 Theilen reiner  $\beta$ -Campholensäure in 300 ccm Chloroform fügt man tropfenweise eine Auflösung von 90 g Brom in 100 ccm Chloroform. Die rothe Lösung wird bald entfärbt. Nachdem man einen Theil des Broms hinzugefügt hat, tritt heftige Bromwasserstoffentwicklung ein. Ist alles Brom zugesetzt, so überlässt man das Reaktionsgemisch sich selbst, bis die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Behufs Entfernung des gebildeten Bromwasserstoffs saugt man mehrere Stunden einen trockenen Luftstrom durch die Lösung, verdampft das Chloroform und erhält einen öligen Rückstand, der nach einiger Zeit zu einer hellgelben, strahlig-

<sup>1)</sup> Angeli, diese Berichte 26, 1718.

krystallinischen Masse von eigenthümlichem Pfefferminzgeruch erstarrt. Die Krystalle werden durch Aufstreichen auf Thon von anhaftenden öligen Verunreinigungen befreit und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Das auf diese Weise gewonnene Bromlacton bezeichne ich als  $\gamma$ -Bromdihydrocampholenlacton, weil sich darin das Brom in  $\gamma$ -Stellung zu der Carbonylgruppe befindet.

Das Bromlacton bildet concentrisch gruppirte Prismen, welche leicht löslich in Alkohol, Aether und auch Ligroin sind und bei gewöhnlicher Temperatur von verdünnter Natronlauge nicht angegriffen werden. Die Verbindung schmilzt bei  $146^{\circ}$ , indem sie sich unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzt. Sie entsteht auch, wenn man zu einer Auflösung von  $\beta$ -Campholensäure (1 Mol.) in überschüssiger Sodalösung eine Auflösung von 1 Mol. Brom in Natronlauge hinzufügt, und scheidet sich dabei als gelbe Masse ab, die sofort in Aether aufgenommen werden muss, da sie sich sonst bei Gegenwart überschüssigen Alkalis leicht zersetzt.

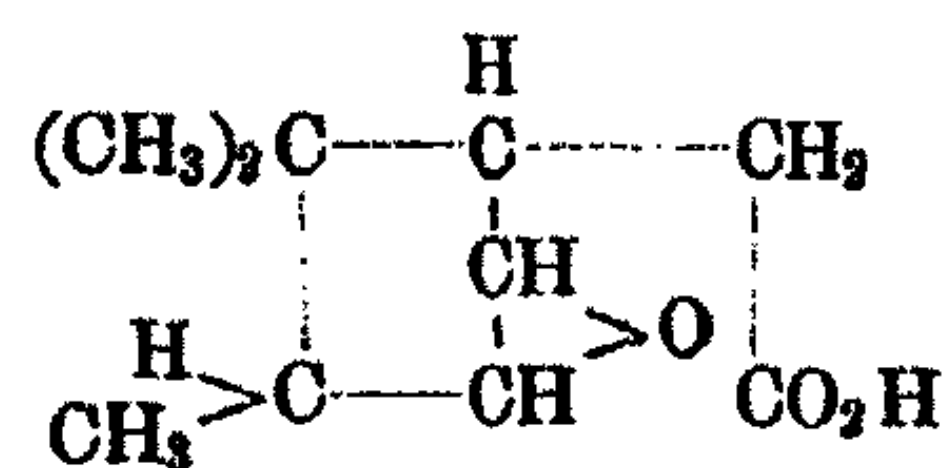
Lässt man auf  $\beta$ -Campholensäure einen grossen Ueberschuss alkalischer Bromlösung wirken, so findet Oxydation sowie Abspaltung von Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff statt, und das Endproduct der Reaction ist die bei  $175^{\circ}$  schmelzende lactonartige Verbindung, welche mit so grosser Leichtigkeit unter der Einwirkung alkalischer Bromlösung aus Isocampherphoron<sup>1)</sup> entsteht und noch nicht näher untersucht worden ist.

Brombestimmung im  $\gamma$ -Bromdihydrocampholenlacton: Ber. für  $C_{10}H_{16}BrO_2$ .

Procente: C 32.29.

Gef. " " 32.32.

Campholenoxydsäure aus  $\gamma$ -Bromdihydrocampholenlacton,



Wenn man das auf die eine oder andere Weise gewonnene  $\gamma$ -Bromdihydrocampholenlacton mit concentrirter Kalilauge übergiesst, so tritt nach kurzer Zeit spontane Erwärmung ein, und die Substanz geht in Lösung, indem sich das Kaliumsalz der Campholenoxydsäure bildet. Ebenso leicht wie durch Kalilauge kann man das Bromlacton auch durch Kochen mit Barytwasser in die Campholenoxydsäure überführen. Die letztere scheidet sich auf Zusatz von Mineralsäuren zu ihrer alkalischen Lösung in weissen Krystallnadeln ab, die man

<sup>1)</sup> Diese Berichte 80, 258.

abfiltrirt; der Rest der gebildeten Campholenoxydsäure lässt sich durch Ausäthern der sauren Lösung entziehen.

Die Ausbeute an Campholenoxydsäure beträgt etwa 60 pCt. vom Gewichte der zu dem Versuche angewandten  $\beta$ -Campholensäure.

Leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser und Ligroin, lässt sich die Campholenoxydsäure am besten aus Chloroform-Ligroin umkrystallisiren und wird hierbei in centrisch gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkte 128—129° erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}O_3$ .

Procente: C 65.22, H 8.70,  
Gef. » » 65.08, 64.81, » 9.05, 8.63.

Aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure werden durch Kupferacetat, Bleiacetat, Silbernitrat, Quecksilberchlorid und Chlorzink die entsprechenden Metallsalze gefällt. Das Silbersalz wurde analysirt:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{15}O_3 Ag$ .

Procente: Ag 37.11,  
Gef. » » 37.31.

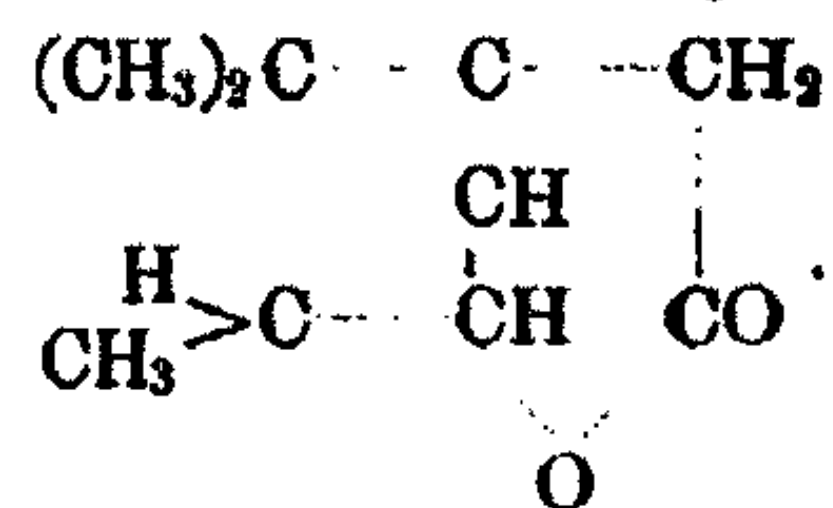
Das Natriumsalz ist in überschüssiger Natronlauge schwer löslich.

Die Säure ist einbasisch wie durch Titration festgestellt wurde.

Durch die mitgetheilten Daten ist die Formel der betreffenden Säure als  $C_{10}H_{16}O_3$  mit Sicherheit festgestellt.

Die Campholenoxydsäure ist eine gesättigte Verbindung, denn sie entfärbt weder Chamäleonlösung noch Bromwasser sofort. Sie ist mit der Pinonsäure isomer, aber keine Ketonensäure, da sie weder mit Hydroxylamin, noch mit Bromphenylhydrazin, noch mit Semicarbazidchlorhydrat reagirt. Sie kann eine alkoholische Hydroxylgruppe nicht enthalten, da sie kein Acetyl- bzw. Benzoyl-Derivat liefert. Auch sollte sich in diesem Falle das Hydroxyl in einem ungesättigten Säurerest vorfinden, was mit dem Verhalten der Säure gegen Kaliumpermanganat und Brom nicht im Einklang steht.

#### Campholenoxydsäure aus Campholenoxydsäure.



Campholenoxydsäure erleidet eine sehr merkwürdige Umwandlung, wenn man sie mit Säuren kocht oder sie der trockenen Destillation unterwirft. Unter lebhaftem Sieden spaltet sich dabei Wasser ab, und unter 28 mm Druck geht bei 160—161° ein wasserhelles Oel über, welches beim Abkühlen in einer Kältemischung zu einer weissen



krystallinischen Masse erstarrt. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Krystalle liegt bei 32–34°. Die neue Verbindung wird von Alkalilauge oder Sodalösung in der Kälte nicht aufgenommen. Sie ist ein Lacton, löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und ist durch einen eigenartigen Cumaringeruch ausgezeichnet.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}O_2$ .

Procente: C 72.29, H 8.43.

Gef. » » 72.00, » 8.67.

Dieses Lacton, welches ich als Campholenlacton bezeichne, verhält sich bei der Behandlung mit warmer Kalilauge besonders bemerkenswerth. Es wird dabei nicht, wie man erwarten sollte, in eine Oxycampholensäure übergeführt, sondern es wird die gesättigte Campholenoxydsäure zurückgebildet, aus welcher das ungesättigte Campholenlacton unter Wasserabspaltung entstanden war.

#### Campholenlacton aus Nitrodihydrocampholenlacton.

Das beschriebene Campholenlacton ist identisch mit einem Lacton, welches Béhal und Blaise<sup>1)</sup> durch Abspaltung von salpetriger Säure aus Nitrodihydrocampholenlacton hergestellt haben. Die genannten Forscher geben zwar an, dass dieses Lacton unter 17 mm Druck bei 193° siede. Ich habe diesen Versuch wiederholt und constatirt, dass bei dem Erhitzen von Nitrodihydrocampholenlacton mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung ein fast farbloses Oel entsteht, welches beim Abkühlen nicht sofort erstarrt, durch Aussieden im luftverdünnten Raume aber gereinigt werden kann. Die Verbindung siedet unter 28 mm Druck bei 160°, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und zeigt alle Eigenschaften des durch trockene Destillation der Campholenoxydsäure erhaltenen Campholenlactons und namentlich auch den charakteristischen Cumaringeruch.

#### Campholenoxydsäure aus Nitrodihydrocampholenlacton.

Béhal und Blaise haben bereits beobachtet, dass das Lacton, welches aus Nitrodihydrocampholenlacton unter Abspaltung von salpetriger Säure entsteht, bei dem Erhitzen mit Alkalilauge in eine nach der Formel  $C_{10}H_{16}O_3$  zusammengesetzte bei 126–128° schmelzende Säure übergeht. Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, dass das auf dem soeben angegebenen Wege erhaltene Lacton durch Kochen mit Alkali in die oben beschriebene Campholenoxydsäure umgewandelt wird.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 121, 258.

## Oxydation der Campholenoxydsäure.

Dimethyl-3-hexanon-2-säure aus Campholenoxydsäure,



Die Campholenoxydsäure lässt sich zu Dimethylhexanonsäure abbauen; die besten Resultate wurden bei Anwendung von Chromsäure und Schwefelsäure als Oxydationsmittel gewonnen. Der Versuch wurde, wie folgt, ausgeführt:

2 Theile reiner Campholenoxydsäure wurden in 50 ccm heissen Wassers vertheilt und mit einer Mischung von 3.2 Theilen Chromsäure und 10 Theilen 50procentiger Schwefelsäure erhitzt. Nach etwa 7 Stunden war die Chromsäure völlig reducirt. Aether entzog der grünen Lösung ein wasserhelles Oel, welches zu etwa 50 pCt. in Natronlauge löslich war. Der in Natronlauge unlösliche Theil erwies sich als Campholenlacton, welches, wie schon bemerkt, unter der Einwirkung von Säuren leicht aus Campholenoxydsäure entsteht. Der in Alkali lösliche Theil wurde durch Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure und Ausäthern isolirt und zeigte die Eigenschaften einer Ketonsäure. Aus der alkoholischen Lösung derselben wurde durch eine Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung das bei 186—7° schmelzende Semicarbazon der Dimethyl-3-hexanon-2-säure abgeschieden, welches in feinen federartigen Nadeln krystallisirte und die bereits früher<sup>1)</sup> beschriebenen Eigenschaften zeigte.

Stickstoffbestimmung: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ .

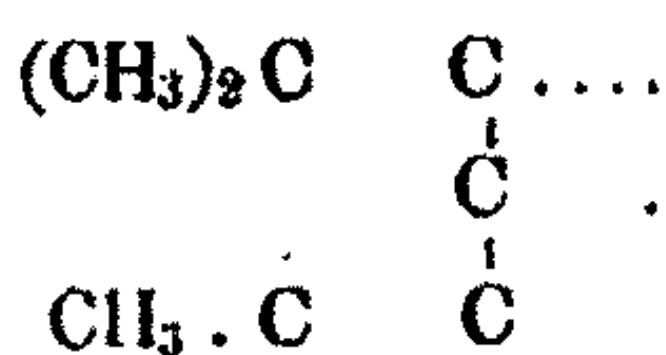
Procente: N 19.53.

Gef. » » 19.30.

Die aus dem soeben erwähnten Semicarbazon durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure regenerirte Dimethylhexanonsäure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$  wurde durch Ausäthern der sauren Flüssigkeit und Verdunsten des Lösungsmittels als öliger Rückstand erhalten, welcher zu concentrischen Nadeln erstarrte. Dieselben zeigten nach dem Reinigen den bei 48° liegenden Schmelzpunkt der Dimethylhexanonsäure und alle übrigen von dieser Säure angegebenen Eigenschaften<sup>2)</sup>.

## Constitution der Dihydrocampholenverbindungen.

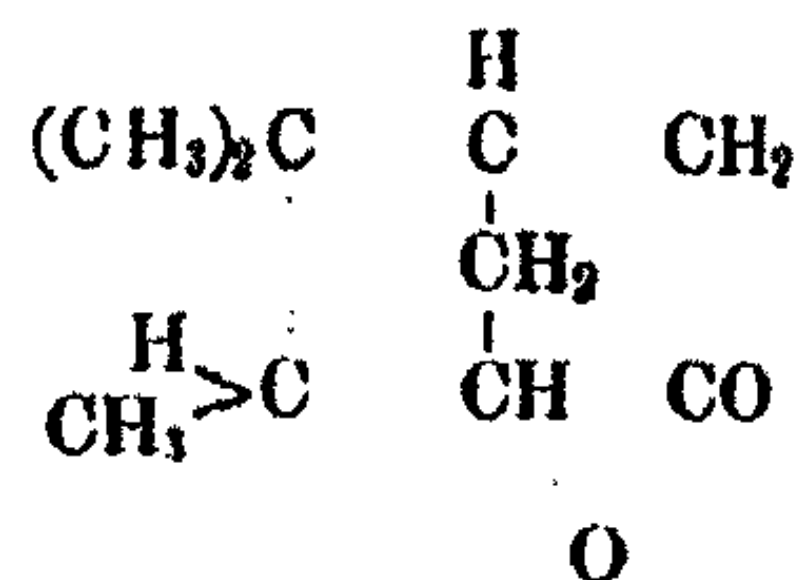
Dihydrocampholenlacton ist in  $\beta$ -Campholensäure überzuführen, enthält also noch den für die Campholenverbindungen charakteristischen Fünfring:



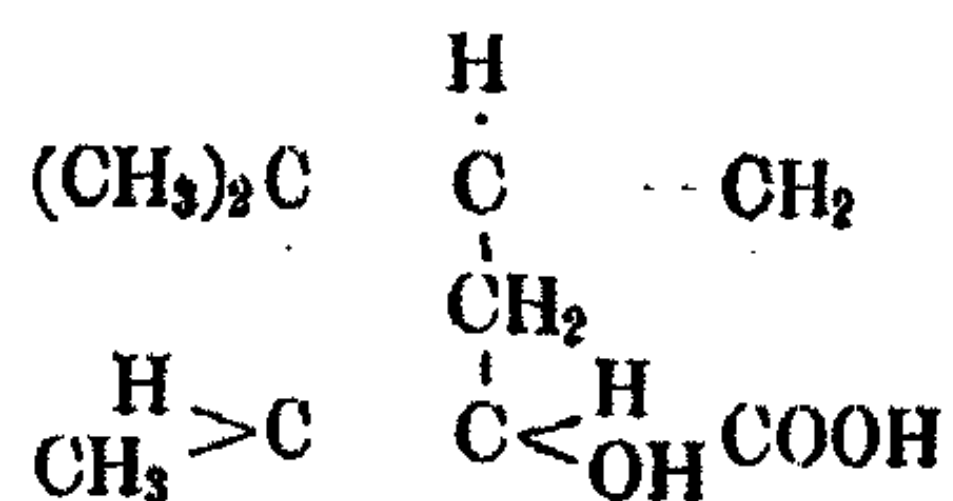
<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 253.

<sup>2)</sup> ebendaselbst.

Da sich das Dihydrocampholenlacton mit gleicher Leichtigkeit aus der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure bildet, so ist es als  $\delta$ -Lacton anzusprechen. Es ist ferner eine völlig gesättigte Verbindung. Seine Constitution ist demnach die folgende:

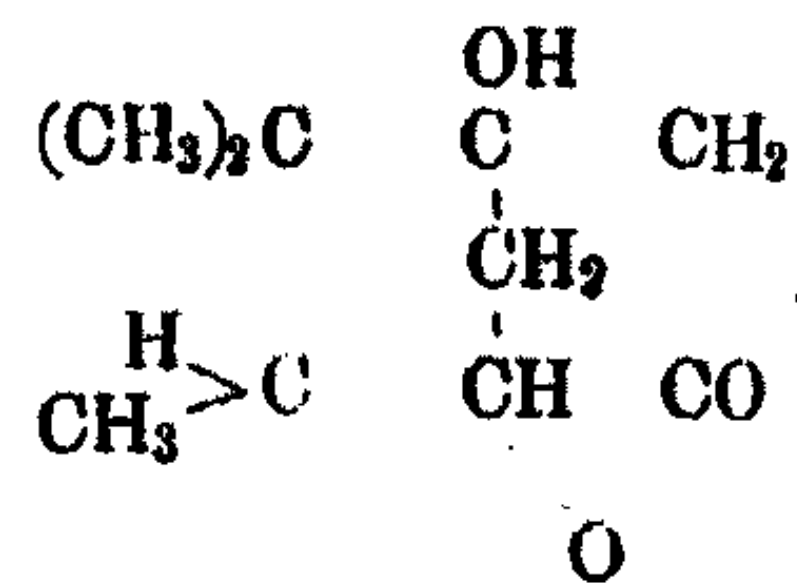


Aus der Formel des Dihydrocampholenlactons ergibt sich ohne Weiteres die der Syn-Oxydihydrocampholensäure; der durch Reduction von Pinonsäure erhaltenen Anti-Oxydihydrocampholensäure kommt die nämliche Strukturformel zu:



Der Unterschied zwischen beiden Verbindungen kann nur darauf beruhen, dass in der ersteren die Hydroxylgruppe und die Gruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  in der Syn-, in der letzteren in der Anti-Stellung zu einander stehen.

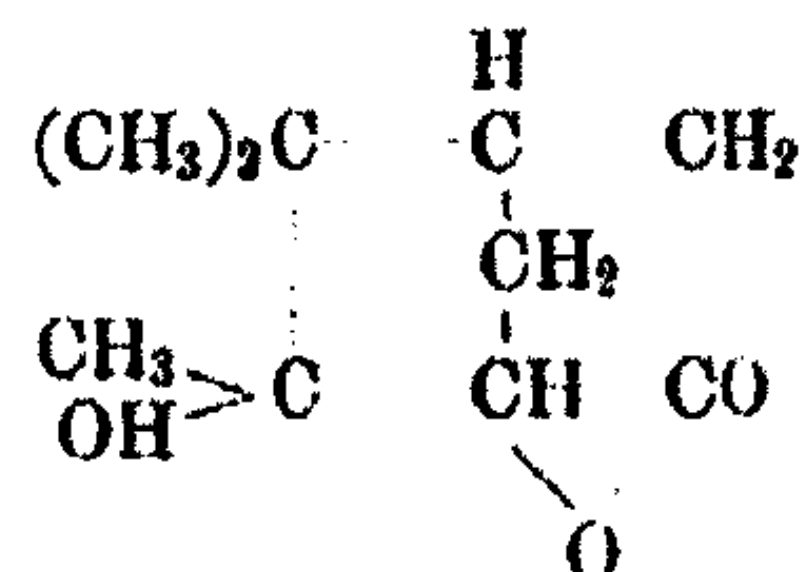
Für das bei  $144^\circ$  schmelzende Oxydihydrocampholenlacton ist in erster Linie die nachstehende Formel in Betracht zu ziehen:



Denn nur bei einer Stellung des Hydroxyls, wie sie obige Formel kennzeichnet, ist es verständlich, dass die Verbindung unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln sofort weitgehende Abbauprodukte, wie Essigsäure, Isopropylmethylketon u. s. w. liefert, und nicht die nämlichen Abbauprodukte wie  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Campholensäure giebt. Ich habe früher<sup>1)</sup> die Stellung des Hydroxyls im Oxydihydrocampholenlacton an einer anderen Stelle des Moleküls, nämlich wie folgt:

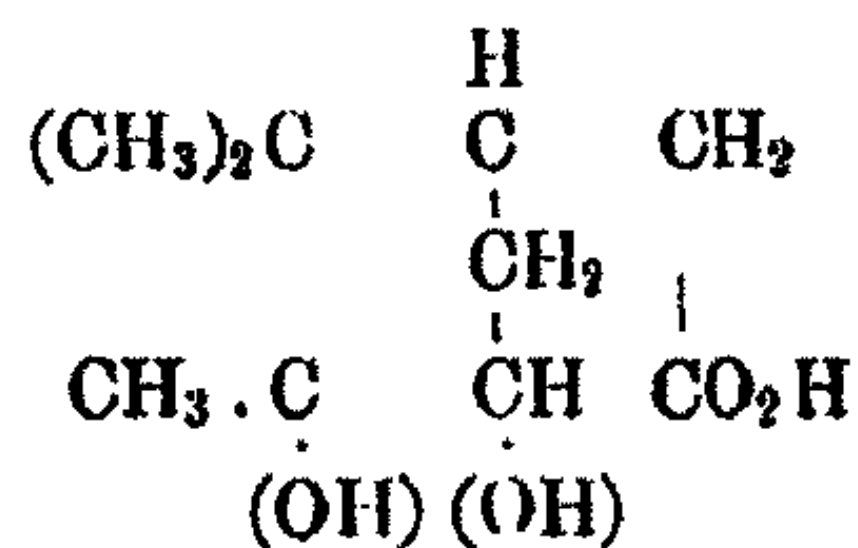
<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2183.



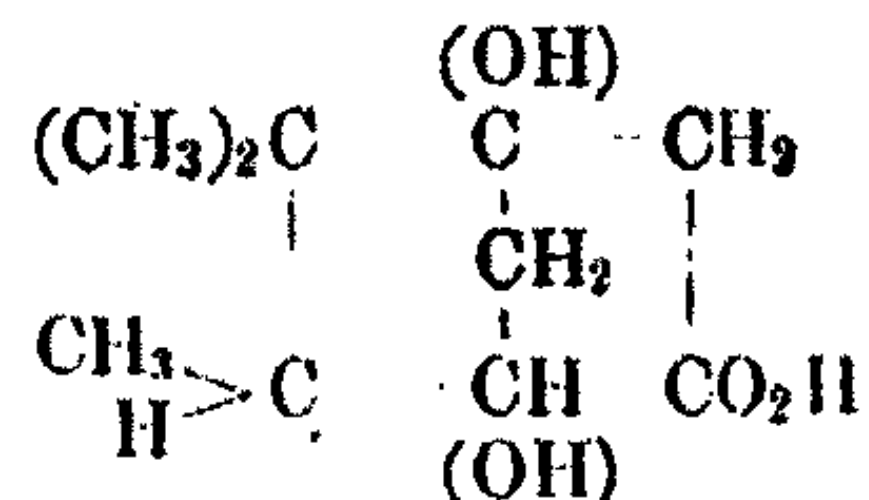


angenommen, da das unreine Oxylacton bei weiterem Abbau Isocamphoronsäure, Isoketocamphersäure und Terebinsäure lieferte. Diese Auffassung ist aber, wie ich ausführlich dargethan habe, eine irrige gewesen.

Der dem Oxydihydrocampholenlacton entsprechenden Dioxydihydrocampholensäure, die von mir früher als Syn- $\alpha$ -Dioxydihydrocampholensäure bezeichnet wurde, kann mithin nicht die frühere Formel:



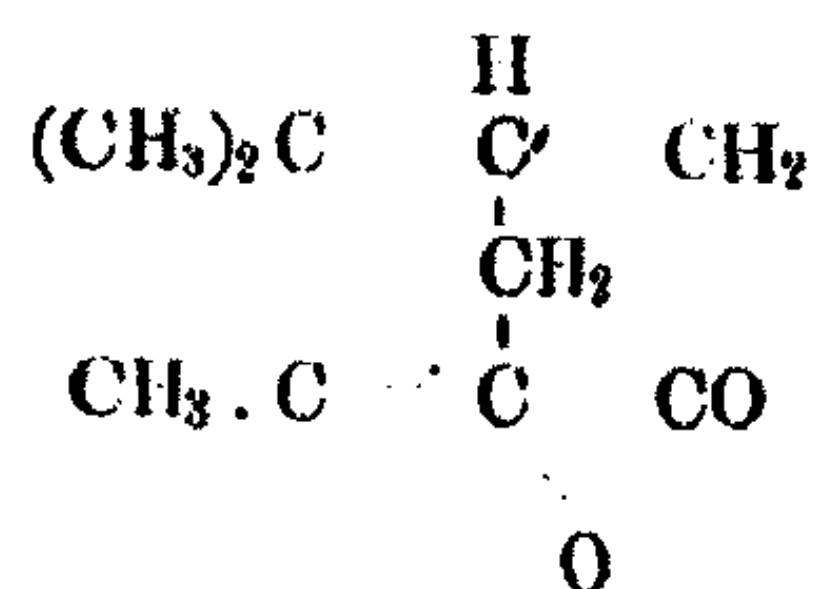
zukommen, sondern sie muss nach dem Schema:



zusammengesetzt sein. Damit in Einklang steht auch der oben beschriebene Uebergang des Oxydihydrocampholenlactons in Nitrodihydrocampholenlacton.

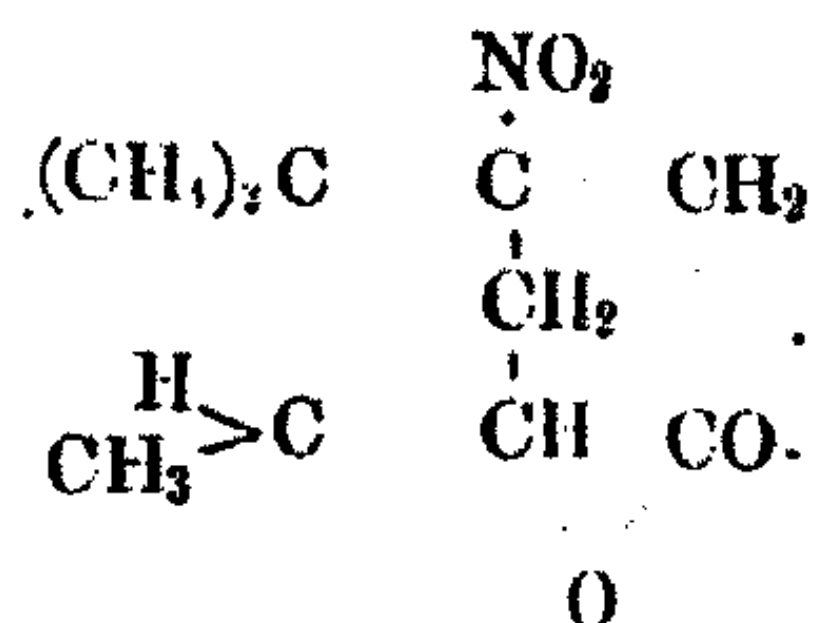
Im Nitrodihydrocampholenlacton befindet sich nämlich die Nitrogruppe an derselben Stelle, wie die Nitrosogruppe in dem in das Nitroderivat durch Oxydation überführbaren Nitrosodihydrocampholenlacton. Béhal und Blaise<sup>1)</sup> beschreiben dies als eine blaugefärbte Verbindung; dieser Umstand weist nach den von A. v. Baeyer und O. Wallach gemachten Erfahrungen mit Sicherheit darauf hin, dass die Nitrosogruppe an einem tertiären Kohlenstoffatome haftet. In dem Dihydrocampholenlacton sind nur zwei tertiäre Kohlenstoffatome vorhanden, von denen das eine die Methylgruppe, das andere die Seitenkette  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}$  trägt. An das zuerst genannte tertiäre Kohlenstoffatom kann die Nitrogruppe nicht getreten sein, weil bei der Abspaltung von salpetriger Säure aus Nitrocampholenlacton ein Campholenlacton von der Formel:

<sup>1)</sup> Compt. rend. 121, 258.



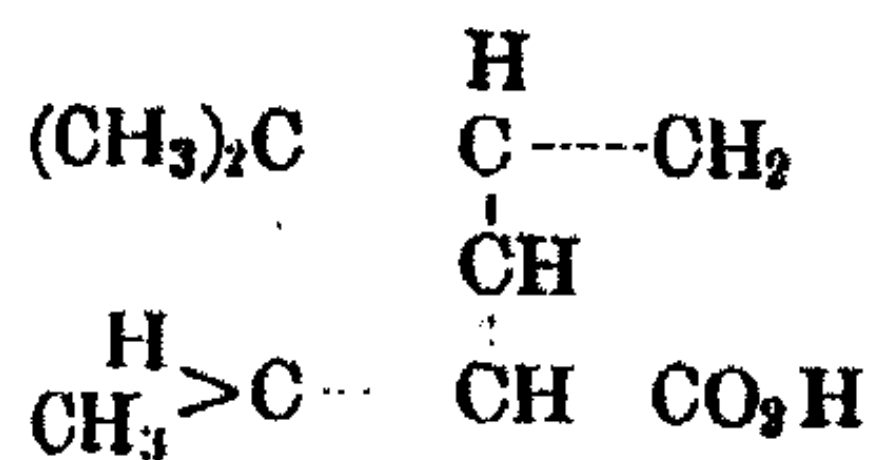
entstehen müsste, das unter der Einwirkung von oxydirenden Agentien die gleichen Producte wie  $\alpha$ -Campholensäure liefern sollte. Das ist aber nicht der Fall; Nitrodihydrocampholenlacton wird, wie Oxydihydrocampholenlacton, bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln schnell weitgehend zertrümmert.

Die Nitrogruppe muss sich demnach an dem die Seitenkette  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot$  tragenden C-Atom befinden, wie es die folgende Formel veranschaulicht:

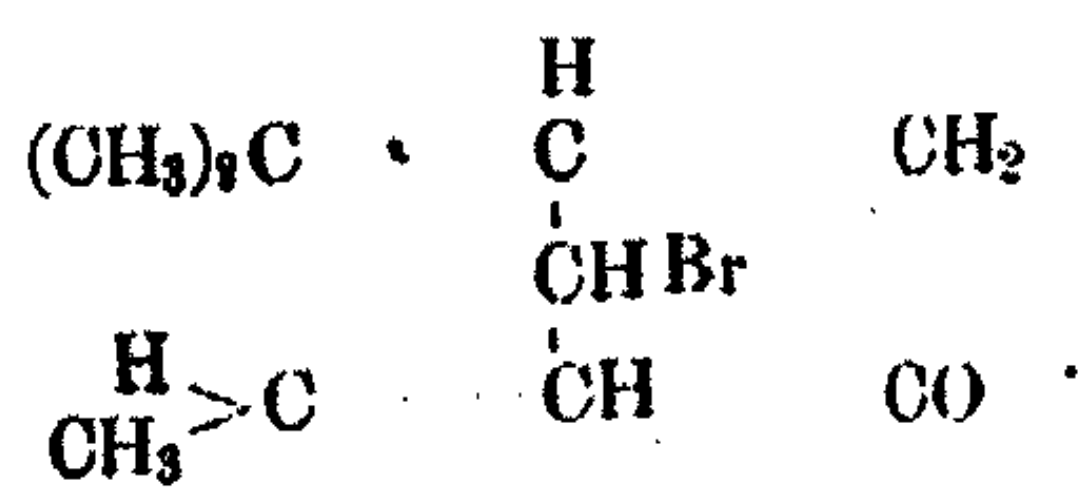


Mit dieser Auffassung steht im Einklang, dass aus Nitrodihydrocampholenlacton und  $\gamma$ -Bromdihydrocampholenlacton ein und dasselbe ungesättigte Campholenlacton gebildet wird, und zwar aus ersterem direct unter Abspaltung von salpetriger Säure, aus letzterem indirect unter vorhergehender Bildung von Campholenoxydsäure.

Das Bromdihydrocampholenlacton bildet sich aus der  $\beta$ -Campholen-säure:

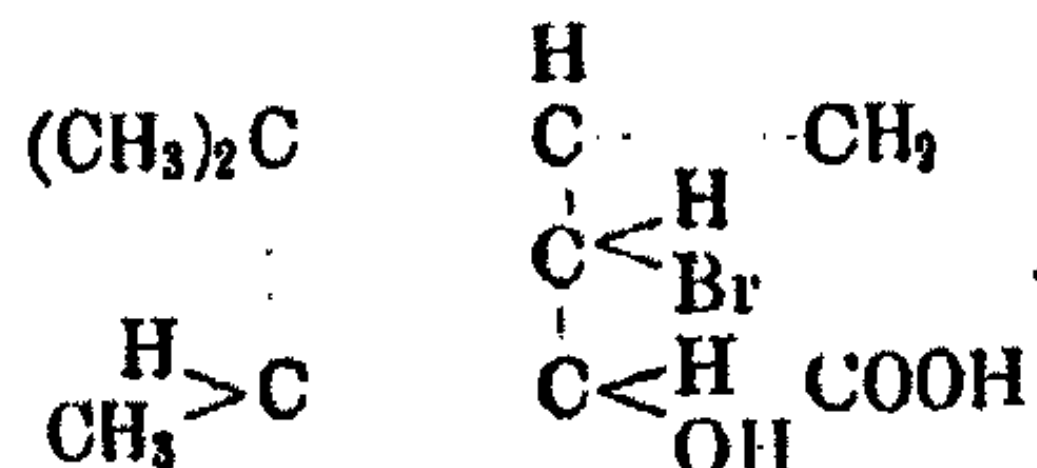


Das Bromatom kann mithin nur die  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Stellung einnehmen und das Bromlacton nur ein  $\delta$ - oder  $\gamma$ -Lacton sein. Die soeben betonte Bildung des ungesättigten Campholenlactons einerseits aus Nitrodihydrocampholenlacton, und andererseits aus Bromdihydrocampholenlacton zeigen an, dass das Bromlacton, wie das Nitrolacton ein  $\delta$ -Lacton ist, und aus der Bildung von Bromlacton aus  $\beta$ -Campholen-säure folgt sodann, dass das Bromatom nur die  $\gamma$ -Stellung zu dem Carbonyl einnehmen kann. Die Zusammensetzung des Bromdihydrocampholenlactons ergibt sich daher nach dem Schema:



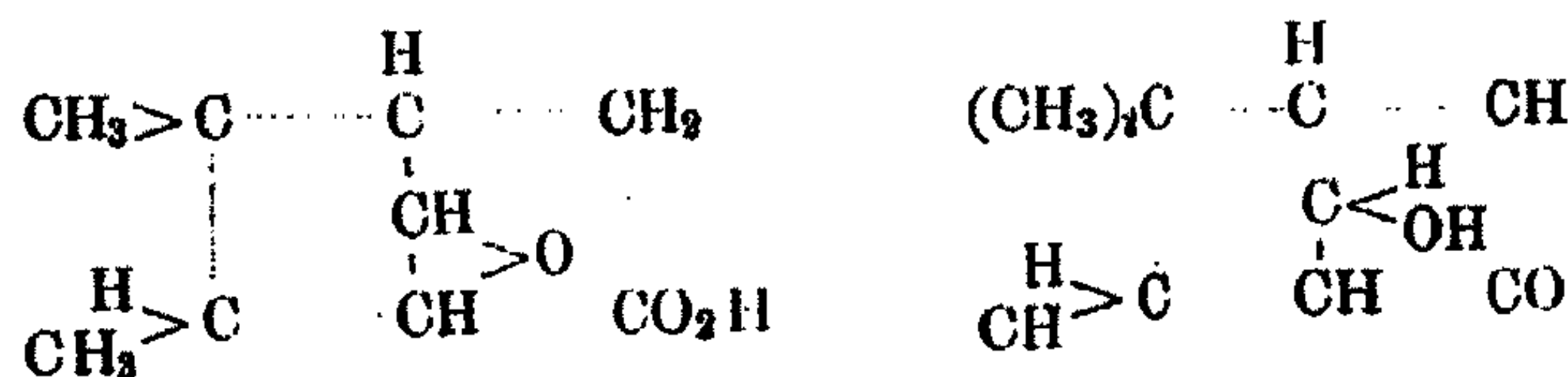
O

Bei der Einwirkung von Kalilauge auf das Bromlacton wird in einer ersten Phase des Processes das Lacton verseift zu einer bromirten Oxyssäure:



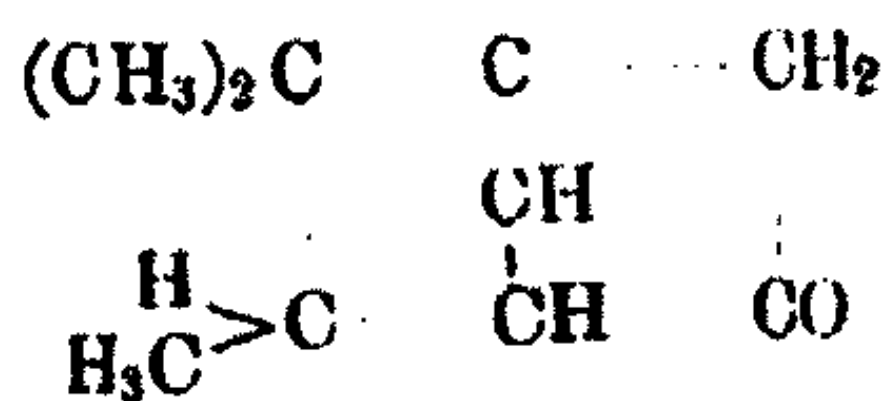
Aus dieser bildet sich Campholenoxydsäure genau ebenso, wie aus dem Chlorhydrin des Glycols, bezw. aus Monochloräthylalkohol, Aethylenoxyd entsteht.

Besonders bemerkenswerth ist, dass Campholenoxydsäure sowohl unter der Einwirkung von Säuren als auch beim Erhitzen für sich unter Wasserabspaltung in das ungesättigte, cumarinartig riechende Lacton übergeht. Diese Umwandlung ist meines Erachtens im Sinne der nachstehenden Formelbilder zu deuten:



O

Campholenoxydsäure liefert:  $\gamma$ -Oxydihydrocampholenlacton, welches unter Wasserabspaltung übergeht in das ungesättigte Campholenlacton:



O

Bei Ausführung der beschriebenen Versuche habe ich mich der eifrigen Unterstützung der Herren Dr. G. Lemme und Dr. J. Marwedel zu erfreuen gehabt. Beiden Herren sage ich dafür auch an dieser Stelle verbindlichen Dank.



## 74. O. Wallach: Ueber Verbindungen der Thujonreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 23. Februar.)

Um die Frage nach der Constitution der Verbindungen der Thujonreihe ihrer Lösung näher zu bringen, sind in letzter Zeit im hiesigen Laboratorium früher begonnene Versuche weitergeführt. Da nun die HHrn. Tiemann und Semmler die Freundlichkeit hatten, mir Mittheilung davon zu machen, dass sie nach ähnlicher Richtung gearbeitet haben, so möchte ich, obgleich meine Versuche noch nicht abgeschlossen sind, einige der erhaltenen Resultate mittheilen, da es im Interesse der Sache erwünscht ist, wenn ein möglichst vielseitiges Beobachtungsmaterial vorliegt.

Durch Oxydation des Thujon  $C_{10}H_{16}O$  (Tanaceton) entstehen zwei Ketonensäuren  $C_{10}H_{16}O_3$ , die ich als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thujaketonsäure unterschieden habe<sup>1)</sup>. Diese Säuren hatte ich im Gegensatz zu Semmler<sup>2)</sup> als ungesättigte Verbindungen aufgefasst<sup>3)</sup>, weil sie bei der trockenen Destillation ein ungesättigtes Keton  $C_9H_{14}O$  liefern. Dieser Auffassung stand die Beobachtung von Semmler entgegen, dass bei weiterer Oxydation der Säuren mit Natriumhypobromit eine gesättigte, bei  $141.5^\circ$  schmelzende zweibasische Säure  $C_9H_{14}O_4$  entstehen sollte.

Um nun in diese Verhältnisse Klarheit zu bringen, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Hr. Lazell hat auf meine Veranlassung Halogenwasserstoff-Additionsproducte der Thujaketonsäuren zu bereiten gesucht. In der That wurden durch Sättigung methylalkoholischer Lösungen sowohl der  $\alpha$ - als auch der  $\beta$ -Thujaketonsäure mit Salzsäuregas flüssige gechlorte Ester der Zusammensetzung  $C_{10}H_{17}ClO_3CH_3$  erhalten, die aber schwer ganz rein darzustellen waren. Leichter zu reinigen waren die krystallisirbaren Halogenwasserstoff-Additionsproducte der Thujaketoximsäuren<sup>4)</sup>.

Aus der bei  $168^\circ$  schmelzenden  $\alpha$ -Thujaketoximsäure wurden die Verbindungen:



erhalten.

Die Fähigkeit der Ketonensäuren, Salzsäure zu addiren, war ein Beweis dafür, dass die Säuren entweder eine Aethylenbindung oder sonst eine sehr leicht lösliche Bindung enthalten mussten, ähnlich wie

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 272, 113.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3347.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 275, 176.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 272, 115, 116.

ich das von Anbeginn für das Pinen vorausgesetzt habe<sup>1)</sup>. Nach neueren Untersuchungen kann z. B. eine leichte Sprengbarkeit des Tetramethylenrings, wie ich ihn im Pinen annahm, als bewiesen gelten.

Weiter wurden aber folgende Beobachtungen gemacht. Die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Thujaketonsäure verhalten sich gegen Natriumhypobromit nicht vollkommen gleich. Während man aus der ganz reinen  $\alpha$ -Säure meist sofort die Semmler'sche bei 141.5° schmelzende Bicarbonensäure  $C_9H_{14}O_4$  erhält, die den Charakter einer gesättigten, gegen Permanganat beständigen Säure besitzt, werden die Producte der Oxydation aus der  $\beta$ -Ketonsäure viel schwerer fest, und in letzter Zeit ist es Hrn. Dr. M. Hertz gelungen, aus  $\beta$ -Thujaketonsäure in guter Ausbeute eine neue, bei 113—114° schmelzende Säure zu erhalten, die in Wasser viel leichter löslich ist als die Ausgangsverbindung.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}O_4$ .

Procente: C 58.36, H 7.78.

Gef. » 58.07, » 7.53.

Analyse des Silbersalzes: Ber. für  $C_9H_{12}O_4Ag_2$ .

Procente: Ag 26.92.

Gef. » » 27.09.

Diese Säure ist also mit der Semmler'schen Säure isomer und zwar nicht bloss physikalisch isomer, denn sie verhält sich gegen Kaliumpermanganat [und gegen Brom] wie eine ungesättigte Verbindung.

Wenn nun aus der  $\beta$ -Thujaketonsäure  $C_{10}H_{16}O_3$  durch Aboxydation eine ungesättigte Säure  $C_9H_{14}O_4$  entstehen kann, so muss die Ausgangs-Säure selbst ungesättigt sein und die Richtigkeit meiner ursprünglichen Annahme, welche sich bis dahin wesentlich auf die Entstehung des ungesättigten Ketons  $C_9H_{16}O$  aus der Säure stützte, ist für die  $\beta$ -Säure bewiesen.

Gleichzeitig erscheinen aber die Beziehungen zwischen der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Säure in einem neuen Licht. Man muss sich der von mir früher mitgetheilten Beobachtung erinnern, dass zwar sowohl die  $\alpha$ - als auch die  $\beta$ -Thujaketonsäure bei der trockenen Destillation dasselbe Keton  $C_9H_{16}O$  geben, die  $\alpha$ -Säure aber unvollständiger, und dass sich die  $\alpha$ -Säure, soweit sie sich nicht zerlegt, bei der Destillation in die  $\beta$ -Säure verwandelt<sup>2)</sup>. Ferner ist bemerkenswerth, dass wenn man Thujon bei 0° oxydirt, fast reine  $\alpha$ -Säure entsteht, wenn man aber unter Anwendung von Wärme oxydirt, vorwiegend  $\beta$ -Säure.

Da nun, wie Semmler s. Z. nachgewiesen hat, die aus der  $\alpha$ -Säure bei der Oxydation entstehende Säure eine gesättigte Bicarbonensäure  $C_{10}H_{14}O_4$  ist, so darf angenommen werden, dass die selbst noch

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 239, 50; 286, 118. Diese Berichte 24, 1541.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 275, 166.

gesättigte  $\alpha$ -Säure eine leicht lösliche und verschiebbare Bindung enthält<sup>1)</sup>, und dass diese durch Säuren und bei höherer Temperatur (ganz analog wie bei der Verschiebung von Pinen in Dipenten) in eine Aethylenbindung sich verwandelt. Ebenso verhält sich aber das Thujon selbst.

Die bis dahin aus Semmler's und meinen Beobachtungen sich ergebenden Widersprüche sind somit jetzt gehoben. Auch das Verhalten der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure gegen Permanganat stimmt zu der neuen Auffassung.

Ich möchte ferner Einiges über das Verhalten des Ketons  $C_9H_{16}O$  mittheilen, das bei der trockenen Destillation der Thujaketonsäuren entsteht und welches, wie ich früher nachwies, durch Wasserentziehung in Bihydropseudocumol verwandelt werden kann<sup>2)</sup>.

Das Semicarbazon des Ketons schmilzt bei  $143^\circ$  und eignet sich sehr gut zur Reindarstellung der Verbindung.

Um festzustellen, ob das Keton dem Carbonyl benachbart eine Methylengruppe enthält, wurde es bei Gegenwart von Natriummethylat mit Benzaldehyd condensirt. Es entsteht sofort eine in Alkohol schwer, in Chloroform leicht lösliche, in weissen, voluminösen Nadeln krystallisirende, bei  $170^\circ$  schmelzende Monobenzyliden-Verbindung, welche sich für die Charakterisirung des Ketons vorzüglich eignet.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}O : CHC_6H_5$ .

Procente: C 84.21, H 8.73.

Gef. » » 84.19, » 8.91.

Auffallend ist die weisse Farbe der Verbindung<sup>3)</sup>.

Das Keton  $C_9H_{16}O$  giebt nach meinen früheren Feststellungen<sup>4)</sup> bei der Reduction einen ungesättigten Alkohol  $C_9H_{17}OH$ , der durch die Leichtigkeit ausgezeichnet ist, mit der er sich in ein isomeres gesättigtes Oxyd überführen lässt<sup>5)</sup>.

Nach Versuchen, die ich gleichfalls in Gemeinschaft mit Herrn Lazell ausgeführt habe, geht der Alkohol  $C_9H_{17}OH$  bei der Oxydation mit Permanganat in das Glycerin  $C_9H_{17}(OH)_3$  über, eine bei 10 mm zwischen  $160$ — $165^\circ$  siedende in Wasser lösliche syrupöse Flüssigkeit.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{20}O_3$ .

Procente: C 61.36, H 11.36.

Gef. » » 61.76, » 11.11.

Erwärmt man das Glycerin mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht u. a. ein Pinol-artig riechendes Oel, dessen Hauptmenge bei

<sup>1)</sup> Nachr. d. kg. d. W. Gött. 1896, S. 69. Chem. Centralbl. 1896, 856.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. 272, 116; 275, 166.

<sup>3)</sup> Vergl. Chem. Centr. 1897, 374.

<sup>4)</sup> Annal. d. Chem. 275, 169.

<sup>5)</sup> Annal. d. Chem. 275, 170.



160—165° siedete und dessen Analyse auf die Zusammensetzung  $C_9H_{16}O$  hinwies.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}O$ .

Procente: C 77.14, H 11.43.  
Gef. » » 76.72, 76.61, » 11.28, 11.23.

In der Voraussetzung, dass hier ein ungesättigtes Oxyd von Pinol-ähnlicher Natur vorliegen könne, wurde die Verbindung in Eisessig-lösung bromirt, bis die Farbe des Broms bestehen blieb. Es entstand dabei neben öligen Producten ein aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirendes, bei 124.5° schmelzendes Bromid, dessen Analyse aber ganz unerwartete Werthe liefert:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{15}BrO_2$ .

Procente: C 45.95, H 6.38, Br 34.04.  
Gef. » » 45.28, 45.14, 6.24, 6.53, » 33.44, 33.26.

Augenscheinlich verdankt das Bromid seine Entstehung keiner einfachen Reaction, und es ist nothwendig, die Spaltungsproducte des Glycerins  $C_9H_{20}O_3$  noch näher zu studiren, wenn man aus ihnen Rückschlüsse auf die Constitution des Ausgangskörpers machen will.

Parallel mit den oben erwähnten Versuchen über die Oxydationsproducte des Thujons wurden solche über das Isothujon angestellt.

Isothujon entsteht bekanntlich durch Erwärmen von Thujon und verdünnter Schwefelsäure<sup>1)</sup>.

Isothujon ist zweifellos eine ungesättigte Verbindung und wird von Kaliumpermanganat in der Kälte leichter angegriffen als Thujon. Bei vorsichtiger Oxydation erhält man als erstes Oxydationsproduct von saurer Beschaffenheit die

Isothujaketonsäure.  $C_{10}H_{16}O_3$ .

Die Säure ist flüssig, siedet bei 12 mm bei 142—143°, bei gewöhnlichem Druck bei 271—273° fast ohne Zersetzung und zeigt die Eigenschaften einer gesättigten Säure.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}O_3$ .

Procente: C 65.20, H 8.71.  
Gef. » » 64.90, » 8.44.

Während das Semicarbazon der  $\alpha$ -Thujaketonsäure bei 182—183° schmilzt, das der  $\beta$ -Thujaketonsäure bei 190°, schmilzt das Semicarbazon der Isothujaketonsäure bei 193°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{19}O_3N_3$ .

Procente: C 54.74, H 7.88.  
Gef. » » 54.41, » 7.66.

Die Isothujaketoximsäure ist ein fester, bei 153° schmelzender Körper.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 101; diese Berichte 28, 1958.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}O_3(NOH)$ .  
 Procente: C 60.27, H 8.53.  
 Gef. » » 59.86, » 8.66.

Die Isothujaketonsäure zerfällt bei der Behandlung mit Natriumhypobromit unter Abspaltung von Bromoform und Bromkohlenstoff in Isopropylbernsteinsäure vom Schmp. 115—116°.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{12}O_4$ .  
 Procente: C 52.50, H 7.50.  
 Gef. » » 52.00, » 8.12.

Analyse des Silbersalzes: Ber. für  $C_7H_{10}O_4Ag_2$ .  
 Procente: C 22.46, H 2.67, Ag 57.75.  
 Gef. 22.69, » 2.96, » 57.60.

Bei der Reduction von Isothujon entsteht das Thujamenthon,  $C_{10}H_{18}O$ . Früher habe ich gezeigt, dass diese Verbindung mehr dem Menthon als dem isomeren Tetrahydrocarvon gleicht<sup>1)</sup>, von beiden Verbindungen aber sicher verschieden ist. Dass hier keine physikalische, sondern chemische Isomerie vorliegt, wurde jetzt durch das Verhalten des Ketons bei der Oxydation dargethan. Es wurden Verbindungen erhalten, deren Auftreten bisher weder aus dem Menthon noch aus dem Tetrahydrocarvon beobachtet worden ist.

In der Kälte wird das Thujamenthon von Kaliumpermanganat nicht verändert, in der Wärme geht die Oxydation leicht zu weit. Günstigere Resultate giebt die Oxydation mit Chromsäure. Es wurde dabei u. A. eine Ketonsäure,  $C_{10}H_{18}O_3$ , erhalten, deren Semicarbazon bei 174.5° schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{21}N_3O_3$ .  
 Procente: C 54.22, H 8.70.  
 Gef. » » 53.94, » 8.65.

Natriumhypobromit greift die Ketonsäure unter Abscheidung von Tetrabromkohlenstoff schnell an. Es bildet sich daneben eine bei 134.5° schmelzende zweibasische Säure,  $C_9H_{16}O_4$ .

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}O_4$ .  
 Procente: C 57.44, H 8.53.  
 Gef. » » 57.44, » 8.59.

Analyse des Silbersalzes: Ber. für  $C_9H_{14}O_4Ag_2$ .  
 Procente: C 26.74, H 3.97, Ag 53.44.  
 Gef. » » 27.09, » 3.59, » 53.34.

Unter den Producten der Oxydation des Thujamenthons mit Chromsäure wurde ausserdem eine gut krystallisirende, bei 41° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O_3$  und dem Verhalten eines Ketolactons aufgefunden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}O_3$ .  
 Procente: C 65.22, H 8.70.  
 Gef. » » 65.30, 65.10, » 8.94, 8.81.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 105; diese Berichte 28, 1958.

Das Oxim dieser Verbindung schmilzt bei 156°.

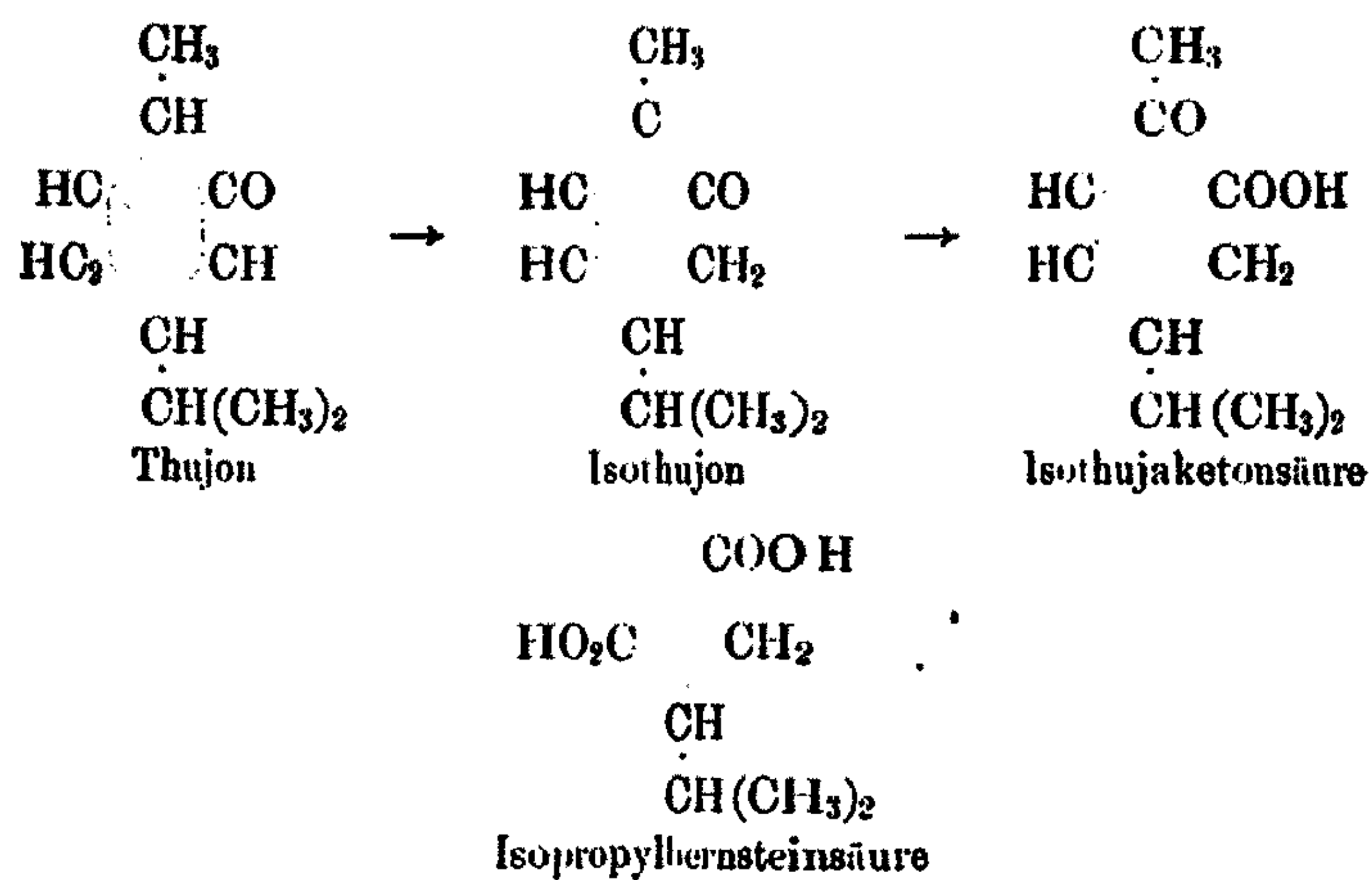
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}O_2(NOH)$ .

Procente: C 60.27, H 8.58.

Gef. » 59.70, » 8.59.

Eine nähere Untersuchung all dieser Verbindungen steht noch aus. Der Nachweis ihrer Entstehung genügt aber schon, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass das Thujamenthon ein von den bekannten Isomeren sich unterscheidender Körper ist. Um diese Verschiedenheit zu erklären, bleibt aber vorläufig die einzige Annahme möglich, dass das Thujamenthon (bezw. das Tetrahydrocarvon) einem anderen Ringsystem angehört als das Menthon.

Legt man dem Thujon die zuletzt von Semmler vorgeschlagene Formel bei, so kann man die Entstehung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thujaketon-säuren leicht deuten. Ebenso den Uebergang von Thujon in Isothujon und die Bildung der erst beschriebenen Abbauproducte des Isothujons, wie die folgenden Formelbilder zeigen:



Bei dieser Formulierung bleibt aber u. A. unerklärt, warum das Reductionsproduct des Thujamenthons verschieden ist vom Tetrahydrocarvon, falls die bisherige Auffassung der Constitution der letzteren Verbindung nicht ganz irrthümlich ist.

Aehnliche Schwierigkeiten für die Interpretation ergeben sich auch bei Zugrundelegung anderer Formeln für das Thujon. In erster Linie muss also immer noch durch Förderung des experimentellen Materials an der Aufklärung dieser Widersprüche gearbeitet werden.



75. Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler: Ueber den  
Abbau von Tanacetketonsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Im Jahre 1892 entdeckte O. Wallach<sup>1)</sup> im Thujaöl neben *l*-Fenchon ein zweites Isomeres des Camphers, welchem er den Namen Thujon beilegte. Wallach zeigte, dass aus dem Thujon bei der Oxydation mit heisser Chamäleonlösung zwei verschiedene Keton-säuren, welche er  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thujaketonsäure nannte, entstanden.

Gleichzeitig mit O. Wallach wurde dasselbe Isomere des Camphers von dem Einen von uns<sup>2)</sup> im Rainfarnöl, Salbeiöl, Wermuthöl und Thujaöl aufgefunden und als Tanaceton beschrieben. Wir behalten diesen Namen bei, weil unter demselben das Vorkommen des bezüglichen Ketons  $C_{10}H_{16}O$  zuerst in mehreren ätherischen Oelen und zwar gleichzeitig mit den angeführten Wallach'schen Beobachtungen constatirt worden ist<sup>3)</sup>, und weil dieses Keton zuerst rein aus dem Rainfarnöl dargestellt wurde.

Dank der einfachen und vortreflichen refractometrischen Methode welche durch J. W. Brühl's Bemühungen in die chemische Praxis eingeführt worden ist, hat der Eine von uns<sup>4)</sup> Tanaceton alsbald als ein gesättigtes Keton charakterisiren können. Er hat weiter dargethan, dass Tanaceton bei der Oxydation mit Chamäleonlösung in eine nach der Formel  $C_{10}H_{16}O_3$  zusammengesetzte Keton-säure, die Tanacetketonsäure übergeht, welche bei Einwirkung alkalischer Bromlösung unter Bromoformabspaltung in die unzweifelhaft gesättigte, bei  $141.5^{\circ}$  schmelzende Tanacetogendicarbonsäure umgewandelt wird. Er hat ferner beobachtet, dass die Tanacetketoncarbonsäure in bei  $74.5^{\circ}$  schmelzenden Blättchen und in bei  $78^{\circ}$  schmelzenden Nadeln zu erhalten ist, dass die aus den Blättchen entstehende Ketoximsäure  $C_9H_{15}(NOH)CO_2H$  bei  $168.5^{\circ}$  und die aus den Nadeln sich bildende Ketoximsäure  $C_9H_{15}(NOH)CO_2H$  bei  $103^{\circ}$  schmilzt. Es ist gleichwohl Wallach's Verdienst, die Bildung zweier, durch verschiedene Löslichkeitsverhältnisse ausgezeichneter Tanacetketonsäuren zuerst nach-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 272, 99.

<sup>2)</sup> F. W. Semmler, diese Berichte 25, 3343.

<sup>3)</sup> Anmerkung: Bezüglich der in der Literatur sich vorfindenden Angaben über frühere chemische Untersuchungen von Rainfarnöl, Salbeiöl, Wermuthöl und Thujaöl verweisen wir auf die in den erwähnten Publicationen von O. Wallach und dem Einen von uns gemachten Citate. Neuerdings ist Tanaceton von Schimmel & Co. auch im ätherischen Oele von Artemisia Barrellieni nachgewiesen worden. (O. Wallach, Ann. Chem., 286, 92.)

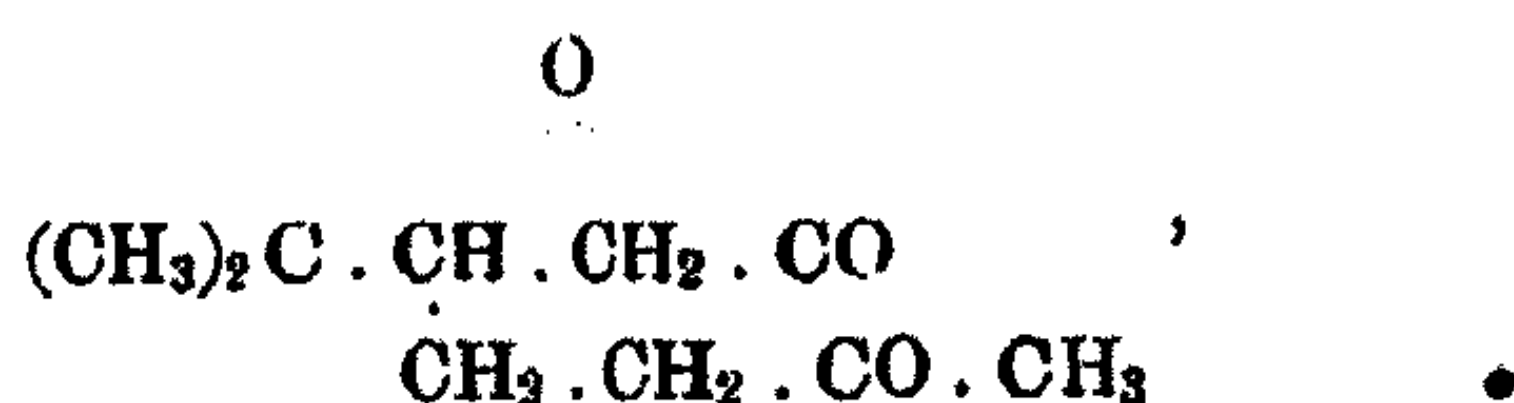
<sup>4)</sup> loco citato.

gewiesen zu haben. Der genannte Forscher ist auf die Untersuchung von Tanacetone (Thujon) wiederholt zurückgekommen<sup>1)</sup>.

Der Eine von uns<sup>2)</sup> hat nachgewiesen, dass das bei 51–52° schmelzende Tanacetoxim durch verdünnte Schwefelsäure leicht in Carvacrylamin ( $C_8H_8(CH_3)(NH_2)(C_3H_7)$ ) umzuwandeln ist. Diesen Vorgang hat der andere<sup>3)</sup> von uns erst jüngst von Neuem beleuchtet.

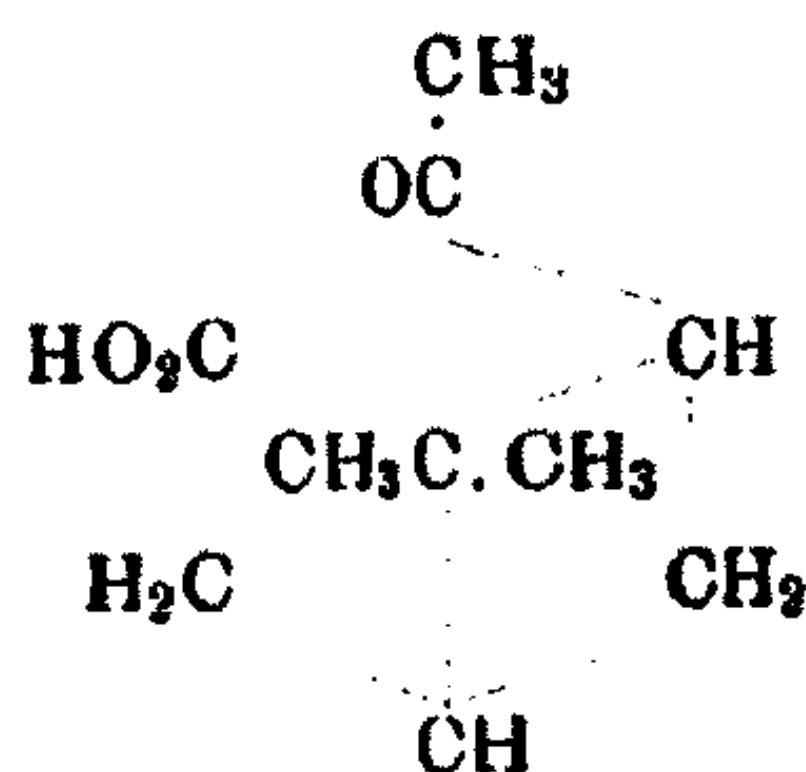
Der Eine von uns<sup>4)</sup> beobachtete ferner, dass das gesättigte Tanacetone durch mehrstündiges Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 280° in ein ungesättigtes, nach Kümmel riechendes Keton von der Formel  $C_{10}H_{16}O$ , das Carvotanacetone, übergeht, und von O. Wallach<sup>5)</sup> wurde festgestellt, dass ein davon verschiedenes ungesättigtes isomeres Keton, das Isothujon (Isotanacetone), sich aus Tanacetone bei dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bildet.

Im Februar 1896 theilten wir<sup>6)</sup> mit, dass die mit der Pinonsäure isomere Tanacetketonsäure unter der Einwirkung von Schwefelsäure genau ebenso wie Pinonsäure in Methoäthylheptanonolid,



übergehe.

Diese Beobachtung hat allem Anschein nach G. Wagner<sup>7)</sup> veranlasst, die Ansicht auszusprechen, Tanacetketonsäure sei eine Raumisomere der Pinonsäure, und es komme ihr die gleiche Structur, wie sie dieser Forscher für die Pinonsäure angenommen hat, zu, welche durch die Formel:



<sup>1)</sup> Siehe O. Wallach, Ann. d. Chem. 275, 164; 277, 159; 286, 90.

<sup>2)</sup> F. W. Semmler, diese Berichte 25, 3552.

<sup>3)</sup> F. Tiemann, diese Berichte 30, 325.

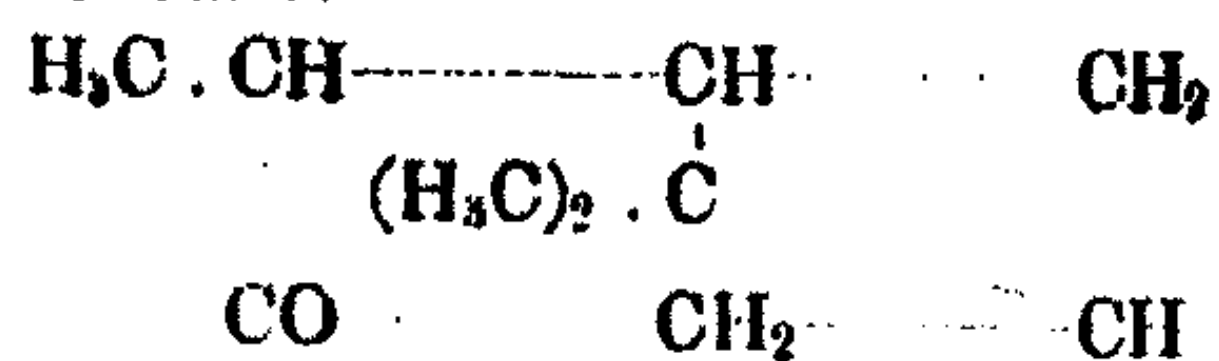
<sup>4)</sup> F. W. Semmler, diese Berichte 27, 896.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 286, 101.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 29, 542.

<sup>7)</sup> Diese Berichte 29, 885.

zum Ausdruck gebracht wird. Dementsprechend zieht G. Wagner<sup>1)</sup> für Tanaceton die Formel:

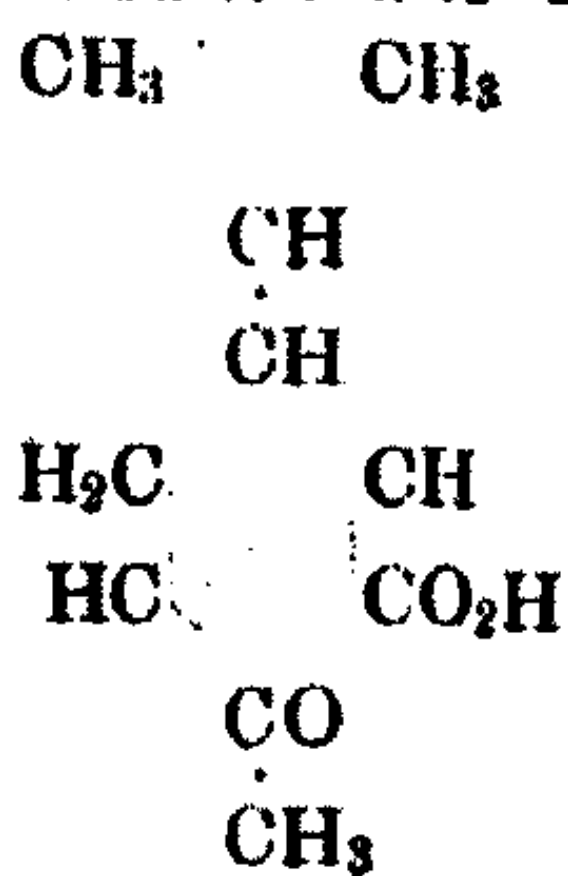


in Betracht.

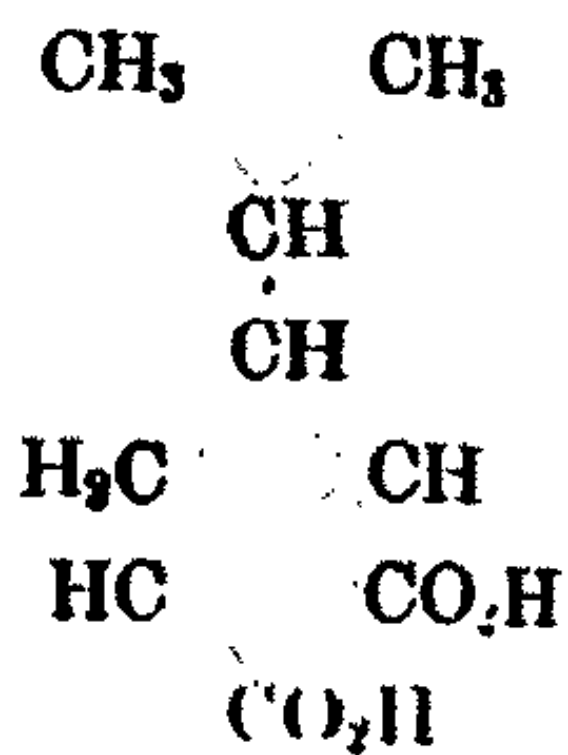
Wir haben wiederholt dargethan, dass die Wagner'sche Auffassung der Pinonsäure und des Pinens nicht länger in Frage kommen kann.

Um über mögliche Beziehungen des Pinens zum Tanaceton bzw. der Pinonsäure zu der Tanacetketonsäure, wie sie die unter den nämlichen Bedingungen in gleicher Weise erfolgende Umwandlung beider Ketonsäuren in das bei 64° schmelzende Methoxyheptanonolid anzudeuten scheint, baldmöglichst Klarheit zu schaffen, haben wir die folgenden Versuche ausgeführt.

Tanacetketonsäure aus Tanaceton.



Wenn man 100 Theile Tanaceton mit 140 Theilen Kaliumpermanganat in 2-procentiger Lösung bei niedriger Temperatur oxydirt, die klare Flüssigkeit ohne Temperatursteigerung von dem ausgeschiedenen Manganschlamm abfiltrirt, die alkalische Lösung ausäthert, um unzersetztes Tanaceton zu entfernen, sodann mit Schwefelsäure ansäuert und von Neuem mit Aether extrahirt, so gewinnt man bei dem Verdunsten des Lösungsmittels eine völlig einheitliche, in Blättchen vom Schmelzpunkt 74.5 krystallisirende Tanacetketonsäure, welche mit Hydroxylamin die bei 168° schmelzende Tanacetketoximsäure liefert und durch alkalische Bromlösung in die gesättigte, bei 141—142° schmelzende Tanacetogendicarbonsäure:

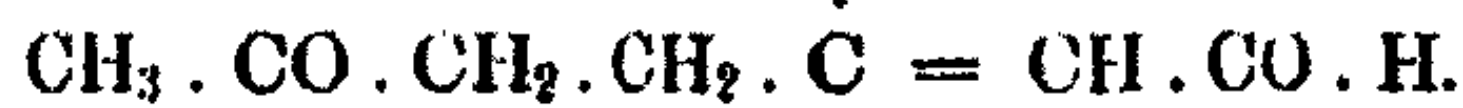


<sup>1)</sup> loc. cit.



übergeführt wird. Die so dargestellte Tanacetketonsäure muss, wie sich bereits aus ihrer Darstellungsweise und ebenso aus der angeführten Umwandlung ergibt, selbst eine gesättigte Ketonsäure sein. Die zur Erleichterung der Uebersicht alsbald angeführten Structurformeln werden wir später begründen.

$\beta$ -Tanacetketonsäure (Methoäthyl-3-hepten-2-on-6-säure)  
aus  $\alpha$ -Tanacetonketonsäure



Die bei 74.5° schmelzende gesättigte Tanacetketonsäure geht bereits bei längerem Erhitzen in wässriger Lösung und schnell und vollständig beim Erhitzen auf 150° im luftverdünnten Raume in die ungesättigte  $\beta$ -Tanacetketoncarbonsäure (Methoäthyl-3-hepten-2-on-6-säure) über, welche schwerer als die  $\alpha$ -Tanacetketoncarbonsäure in Wasser löslich ist, daraus in Nadeln vom Schmelzpunkt 78° krystallisiert und mit Hydroxylamin die bei 103–104° schmelzende Ketoximsäure giebt. Das Auftreten zweier isomerer Tanacetketonsäuren (Thujoketonsäuren) bei dem Umkrystallisiren der Tanacetketonsäure aus siedendem Wasser ist durch den im Vorstehenden constatirten Sachverhalt aufgeklärt.

$\beta$ -Tanacetogendicarbonsäure.

(Methoäthyl-3-hexen-2-disäure) aus  $\beta$ -Tanacetketonsäure,



$\alpha$ -Tanacetketonsäure wird durch alkalische Bromlösung in die bei 141.5° schmelzende gesättigte Tanacetogendicarbonsäure umgewandelt. Wenn man die  $\beta$ -Tanacetketonsäure der gleichen Behandlung unterwirft und auf 1 Mol. der Ketonsäure 6 Atome Brom anwendet, so macht sich die Abspaltung der darin vorhandenen Methylgruppe ebenfalls durch das alsbaldige Auftreten von Bromoform bemerklich. Wenn man das gebildete Bromoform durch Ausziehen der alkalischen Lösung mit Aether entfernt, ansäuert, wieder ausäthert und den Aether verdunstet, so hinterbleibt ein saurer Syrup, welcher allmählich vollständig erstarrt. Die neue Säure lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und schmilzt bei 116–118°. Sie ist, wie die nachfolgende Analyse zeigt, die der  $\beta$ -Tanacetketonsäure entsprechende Dicarbonsäure.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ .

Procente: C 58.07, H 7.53.

Gef. » » 58.31, » 7.51.

Die Säure ist zweibasisch, wie durch Titration festgestellt wurde.

Eine Säure von niedrigem Schmelzpunkt wurde bereits früher (diese Berichte 25, 3349) von dem Einen von uns neben Tanacetogendicarbonsäure erhalten. Die Umwandlung der  $\beta$ -Tanacetketonsäure in  $\beta$ -Tanacetogendicarbonsäure erfolgt weniger glatt, als

der entsprechende Uebergang in der  $\alpha$ -Reihe, was bei der ungesättigten Natur der  $\beta$ -Tanacetverbindungen leicht zu verstehen ist.

Die  $\beta$ -Tanacetogendicarbonsäure ist eine substituierte Hydromuconsäure, verhält sich ähnlich wie diese und könnte auch als Isopropylhydromuconsäure bezeichnet werden.

Abbau der  $\beta$ -Tanacetketonsäure und der  
 $\beta$ -Tanacetogendicarbonsäure.

Die  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Isopropylbernsteinsäure (Pinelinsäure)  $C_3H_7 \cdot CH \cdot CH_3$   
 $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$ ,  
enthält also die Atomgruppe  $H_3C \cdot CH \cdot CH_3$ ; andere einfache Umwand-

lungsproducte sind daraus aber nur schwer zu erhalten, was bei dem leicht erfolgenden Uebergang der Glieder der  $\alpha$ -Reihe in solche der  $\beta$ -Reihe leicht zu verstehen ist.

Der Abbau der Glieder der  $\beta$ -Reihe hat sich dagegen in sehr einfacher und durchsichtiger Weise gestaltet.

$\omega$ -Dimethylävalinsäuremethylketon  
(Isobutyryläthylmethylketon) (Methyl-2-heptandion-3.6)  
aus  $\beta$ -Tanacetketonsäure,  
 $CH_3CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$   
 $CH_3$ .

Wenn man eine Auflösung von  $\beta$ -Tanacetketonsäure in Sodalösung unter gelindem Erwärmen mit circa zweiprocentiger Chamäleonlösung oxydirt, sodass auf 1 Mol.  $\beta$ -Tanacetketonsäure zwei zur Oxydation verfügbare Sauerstoffatome kommen, so macht sich alsbald ein an Apfelsinen erinnernder Geruch bemerkbar. Destillirt man die vom Mangauschlamm abfiltrirte farblose Flüssigkeit mit Wasserdampf, so geht scheinbar nichts über. Aether entzieht jedoch dem Destillat ein auch in Wasser im Verhältniss von etwa 1:30 lösliches, neutrales, sauerstoffhaltiges Oel, welches unter 23 mm Druck bei 102 — 106° siedet.

Dasselbe ist nach der Formel  $C_8H_{14}O_2$  zusammengesetzt:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}O_2$ .

Procente: C 67.61, H 9.86.  
Gef.            » 67.23,    » 9.81.

Die beiden Sauerstoffatome sind in zwei darin sich vorfindenden Ketoncarbonylen vorhanden, wie die Bestimmung der Molekularrefraction und die Darstellung eines Dioxims ergeben haben.

Volumgewicht bei 20° . . . . . = 0.9402.

Brechungsindex  $n_D$  . . . . . = 1.4321.

Molekularrefraction ber. für  $C_8H_{14}O_2$  = 39.47.

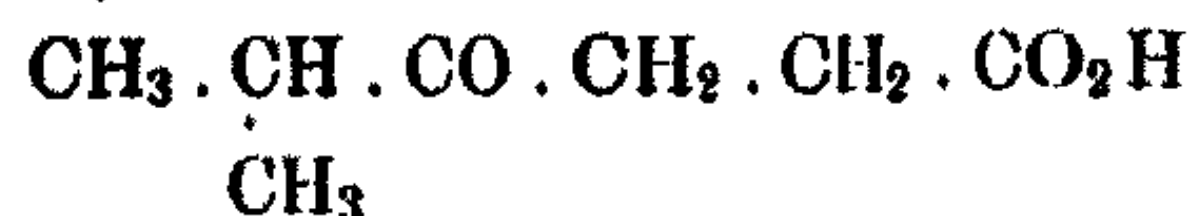
Gefunden . . . . . = 39.21.



Das in bekannter Weise herstellbare Diöxim des  $\omega$ -Dimethyl, lävulinsäuremethylketons krystallisirt aus wässriger Lösung in harten bei  $132^{\circ}$  schmelzenden Prismen.

Stickstoffbestimmung: Ber. für  $C_8H_{14}(NOH)_2$ .  
 Procente: N 16.28.  
 Gef. " " 15.83.

Umwandlung von  $\omega$ -Dimethylälvulinsäuremethylketon  
 in  $\omega$ -Dimethylälvulinsäure (Methyl-2-hexanon-3-säure).

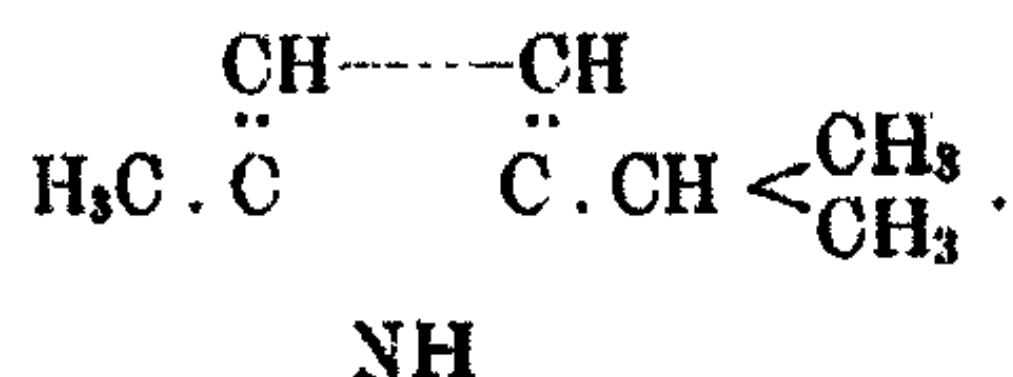


Das soeben beschriebene, nach der Formel  $C_8H_{14}O_2$  zusammengesetzte Diketon ist eine gesättigte Verbindung und hat also eine offene Kohlenstoffkette. Es ist ein die Gruppe  $CH_3 \cdot CO$  enthaltendes Methylketon, weil es durch alkalische Bromlösung unter Bromformabspaltung in eine gesättigte Ketonsäure von der Formel  $C_7H_{12}O_3$  umgewandelt wird, welche wir aus den später erläuterten Gründen als  $\omega$ -Dimethylälvulinsäure bezeichnen. Man zieht die alkalische Lösung zur Entfernung unangegriffenen Diketons und des gebildeten Bromoforms mit Aether aus, säuert an und extrahirt von Neuem mit Aether. Dieser hinterlässt beim Verdunsten die  $\omega$ -Dimethylälvulinsäure als ein allmählich erstarrendes Oel. Die auf einem Thonscherben getrocknete krystallisirte Ketonsäure schmilzt bei  $32^{\circ}$  und siedet unter 20 mm Druck bei  $145-146^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_7H_{12}O_3$ .  
 Procente: C 58.33, H 8.33.  
 Gef. " " 58.01, " 8.31.

Die soeben erörterte Reaction verläuft nicht glatt, zeigt aber gleichwohl an, dass das Diketon die Gruppe  $CO \cdot CH_3$  enthält.

Umwandlung des  $\omega$ -Dimethylälvulinsäuremethylketons  
 in  $\alpha$ -Methyl- $\alpha_1$ -Isopropylpyrrol,



Das beschriebene Diketon ist ein  $\gamma$ - bzw. 1.4-Diketon, denn es ist mittels der Paa1'schen Reaction unschwer in ein substituirtes Pyrrol umzuwandeln. Zu dem Ende wird das Diketon  $C_8H_{14}O_2$  mit dem doppelten Gewicht gesättigten alkoholischen Ammoniaks im Einschliessrohr ca. zwei Stunden auf  $180^{\circ}$  erhitzt, wobei die Umsetzung quantitativ erfolgt. Der Inhalt der Röhre wird in vacuo von Alkohol und Ammoniak unter gelindem Erwärmen befreit. Unter 15 mm Druck destillirt das gebildete  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -isopropylpyrrol als basisch



riechendes Oel, welches einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn zuerst rosa, dann tiefroth färbt und sich dadurch als substituirtes Pyrrol zu erkennen giebt.

Stickstoffbestimmung: Ber. für  $C_8H_{13}N$ .

Procente: N 11.78,

Gef. » » 10.88, 11.11.

Volumgewicht bei  $20^\circ = 0.9051$ .

Brechungsindex  $n_D = 1.4988$ .

Molekularrefraction: Ber. für  $C_8H_{13}N_{\frac{1}{2}} = 39.86$ .

Gef. 39.88.

Umwandlung der  $\beta$ -Tanacetogendicarbonsäure  
in  $\omega$ -Dimethylävalinsäure,  $CH_3 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$   
 $CH_3$

Weit leichter als aus  $\omega$ -Dimethylävalinsäuremethylketon ist die  $\omega$ -Dimethylävalinsäure aus  $\beta$ -Tanacetogendicarbonsäure zu erhalten, welche mit quantitativen Ausbeuten in die bei  $32^\circ$  schmelzende  $\omega$ -Dimethylävalinsäure  $C_7H_{12}O_3$  übergeht, wenn man sie in wässriger Lösung mit einer verdünnten Lösung der berechneten Menge Kaliumpermanganat oxydirt.

Constitution der  $\beta$ -Tanacetabkömmlinge.

Das nach der Formel  $C_{10}H_{16}O$  zusammengesetzte Tanaceton ist ein gesättigtes Keton und muss demnach einen Doppelring enthalten, welcher bei ausreichender Temperatursteigerung und unter der Einwirkung von Mineralsäuren in einen ungesättigten einfachen Ring übergeht. Der Doppelring und der einfache Ring müssen die Gruppe  $C(CH_3)_2$  enthalten, da die Tanacetonderivate beim Schmelzen mit Kalihydrat Isopropylbernsteinsäure (Pimelinsäure) liefern. Es muss ferner darin die Gruppe  $C \cdot CH_3$ , d. h. ein nur eine Methylgruppe tragendes Kohlenstoffatom vorkommen, da die  $\beta$ -Tanacetketonsäure bei der Oxydation in das die Gruppe  $CO \cdot CH_3$  enthaltende Diketon  $C_8H_{14}O_2$  übergeht. Da Tanacetoxim bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure unter Wasserabspaltung mit grösster Leichtigkeit in Carvacrylamin,

$C_6H_5 \overset{1}{CH_3} \overset{2}{NH_2} \cdot C_3H_7$  umgewandelt wird, muss im gesättigten Tanaceton und dem daraus beim Erhitzen entstehenden ungesättigten Carvotanacetone, wie immer der Doppelring im Tanacetone beschaffen sein möge, die Gruppe  $(CH_3)_2C$ , d. h. das zwei Methylgruppen tragende Kohlenstoffatom, von der Gruppe  $C \cdot CH_3$ , d. h. von dem nur eine Methylgruppe tragenden Kohlenstoffatom durch drei in einer Reihe angeordnete Kohlenstoffatome getrennt sein.

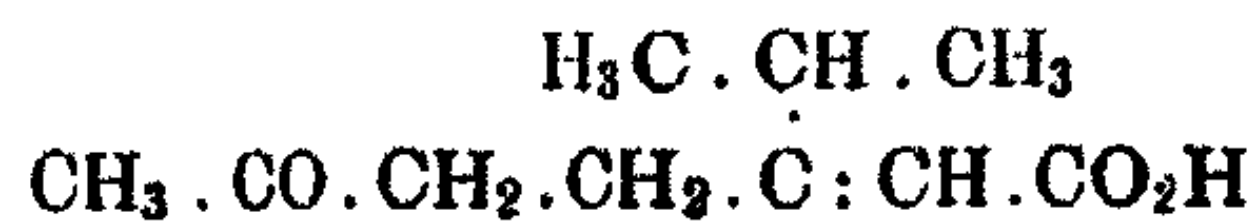
Das aus  $\beta$ -Tanacetketonsäure sich bildende Diketon von der Formel  $C_8H_{14}O_2$  ist aus der  $\beta$ -Tanacetketonsäure von der Formel  $C_{10}H_{16}O_3$  durch Aboxydation von nur zwei Kohlenstoffatomen ent-

standen. Das Diketon von der Formel  $C_8H_{14}O_2$  muss demnach die Gruppe  $C(CH_3)_2$  noch haben und enthält, wie besonders nachgewiesen worden ist, noch die Gruppe  $C \cdot CH_3$ . Da das Diketon von der Formel  $C_8H_{14}O_2$  ein  $\gamma$ - bzw. 1:4-Diketon ist, kann ihm mit hin nur die Formel  $CH_3 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  zukommen;



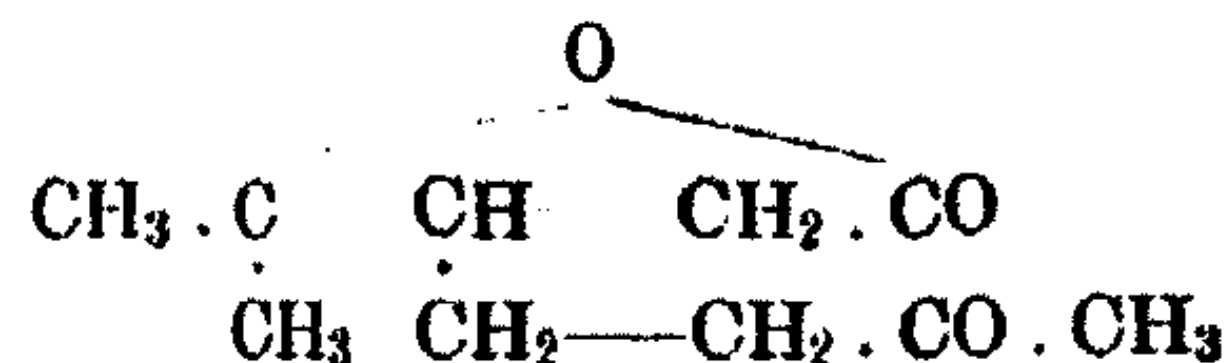
wir haben es dementsprechend als  $\omega$ -Dimethylävalinsäuremethylketon bezeichnet.

Dieses Diketon geht, indem man daraus die an einer Carbonylgruppe haftende Methylgruppe durch alkalische Bromlösung abspaltet, in die entsprechende  $\omega$ -Dimethylävalinsäure,  $C_7H_{12}O_3$ , über, welche noch weit leichter durch Abbau der ungesättigten  $\beta$ -Tanacetogendicarbonsäure dargestellt werden kann. Die bei der zuletzt erwähnten Umwandlung eintretende Abspaltung von zwei Kohlenstoffatomen als Oxalsäure bzw. Kohlensäure, kann nur an der in der  $\beta$ -Tanacetketonsäure vorhandenen Aethylenbindung erfolgen; der  $\beta$ -Tanacetketonsäure muss demnach die Formel:



zukommen; sie wird dadurch im Sinne der neueren Nomenclatur als Methoäthyl-3-hepten-2-on-6-säure charakterisirt.

Die Umwandlung der  $\alpha$ -Tanacetketonsäure in das bei  $64^\circ$  schmelzende Methoäthylheptanonolid,



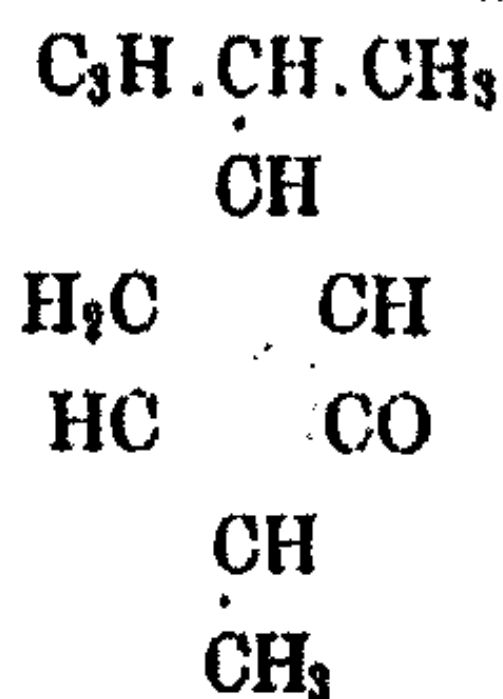
ist nunmehr in vollkommener Weise aufgeklärt; sie geschieht, indem unter der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure  $\alpha$ -Tanacetketonsäure zunächst zu  $\beta$ -Tanacetketonsäure invertirt wird und diese unter zweimaliger Anlagerung und Abspaltung von Wasser in Methoäthylheptanonolid übergeht.

Durch die vorstehenden Versuche ist aber auch in schlagender Weise dargethan, dass die Tanacetketonsäure eine ganz anders constituirte Ketonsäure wie die Pinonsäure ist, und dass wir es bei dem Uebergang von Pinonsäure und Tanacetketonsäure in das bei  $64^\circ$  schmelzende Methoäthylheptanonolid keineswegs mit völlig analogen Processen zu thun haben.

#### Constitution des Tanacetons und der $\alpha$ -Tanacetonabkömmlinge.

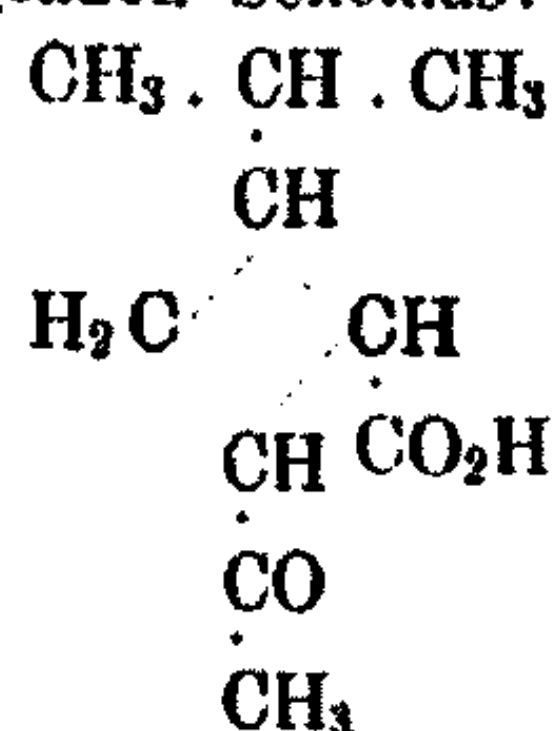
Die beschriebenen Versuche werfen ebenfalls weiteres Licht auf die Constitution des Tanacetons selbst und der  $\alpha$ -Tanacetonabkömmlinge.

linge und bestätigen unseres Erachtens die von dem Einen von uns<sup>1)</sup> für Tanacetone in seiner letzten Publication aufgestellte Formel:

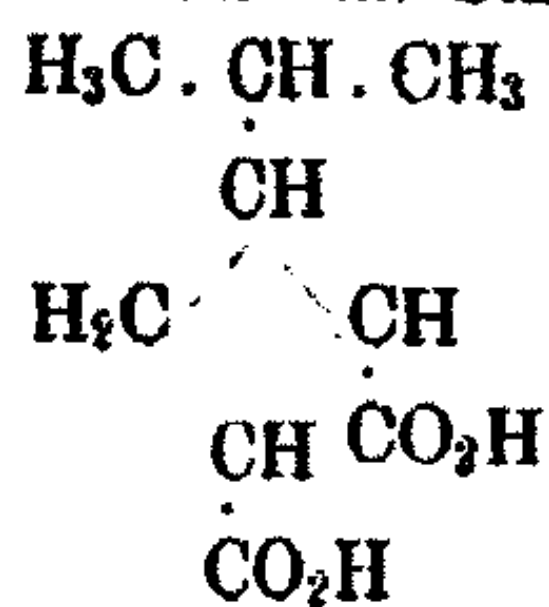


Tanacetone ist eine optisch-active Verbindung. Die in verschiedenen ätherischen Oelen vorkommenden Tanacetone zeigen verschiedene Drehungen; der Eine von uns hat sie daher wiederholt als verschiedene Configurationen eines Ketons  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  von ein und derselben Structur angesprochen.

Ketonderivate von gesättigten organischen Verbindungen mit Fünfringen sind — das zeigt der Campher — gegen oxydirende Agentien gewöhnlich beständig. Der leichte Uebergang des Tanacetons in  $\alpha$ -Tanacetketonsäure ist uns schwer verständlich, wenn man das Ketoncarbonyl in einem Vierring annimmt. Die  $\alpha$ -Tanacetketoncarbonsäure ist dann im Sinne des folgenden Schemas:



und die  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure im Sinne des Schemas:



zu formuliren.

$\alpha$ -Tanacetketonsäure und  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure sind optisch-active Verbindungen; die obigen Formeln, welche drei asymmetrische Kohlenstoffatome aufweisen, tragen diesem Umstande Rechnung.

Die bei  $141.5^\circ$  schmelzende  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure geht äusserst leicht in das bei  $55^\circ$  schmelzende und unter 16 mm Druck bei  $171.5^\circ$  siedende Tanacetogendicarbonsäureanhydrid<sup>2)</sup> über. Nach

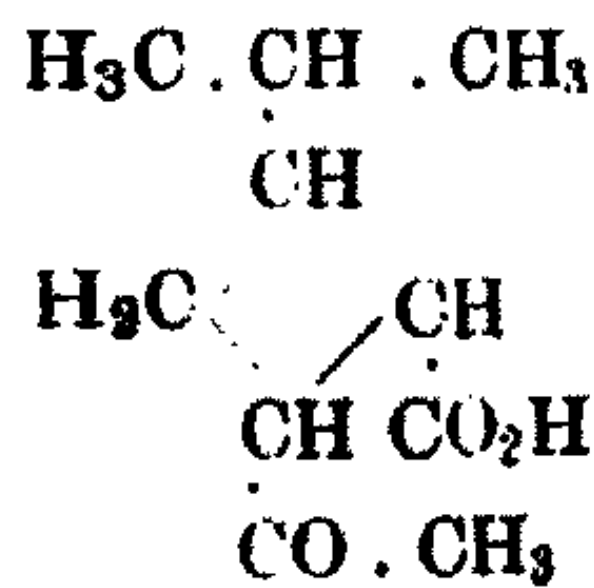
<sup>1)</sup> F. W. Semmler, diese Berichte 27, 896.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3349.

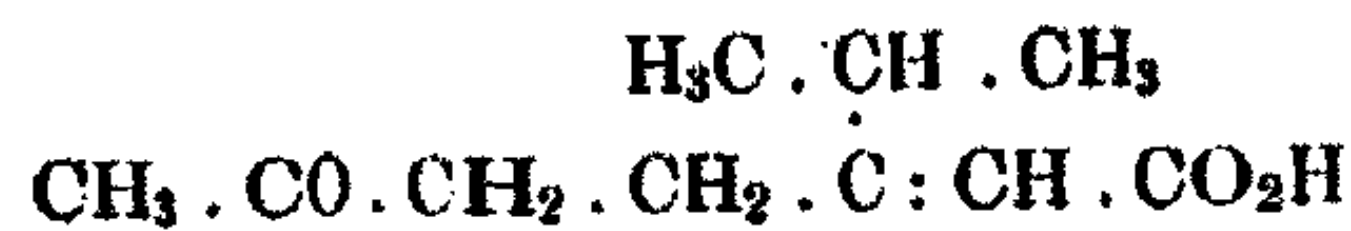


der obigen Formel ist die  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure eine substituierte Bernsteinsäure und ihre leicht erfolgende Umwandlung in ein Anhydrid daher ohne Weiteres verständlich.

Bei dem Erhitzen der  $\alpha$ -Tanacetketoncarbonsäure

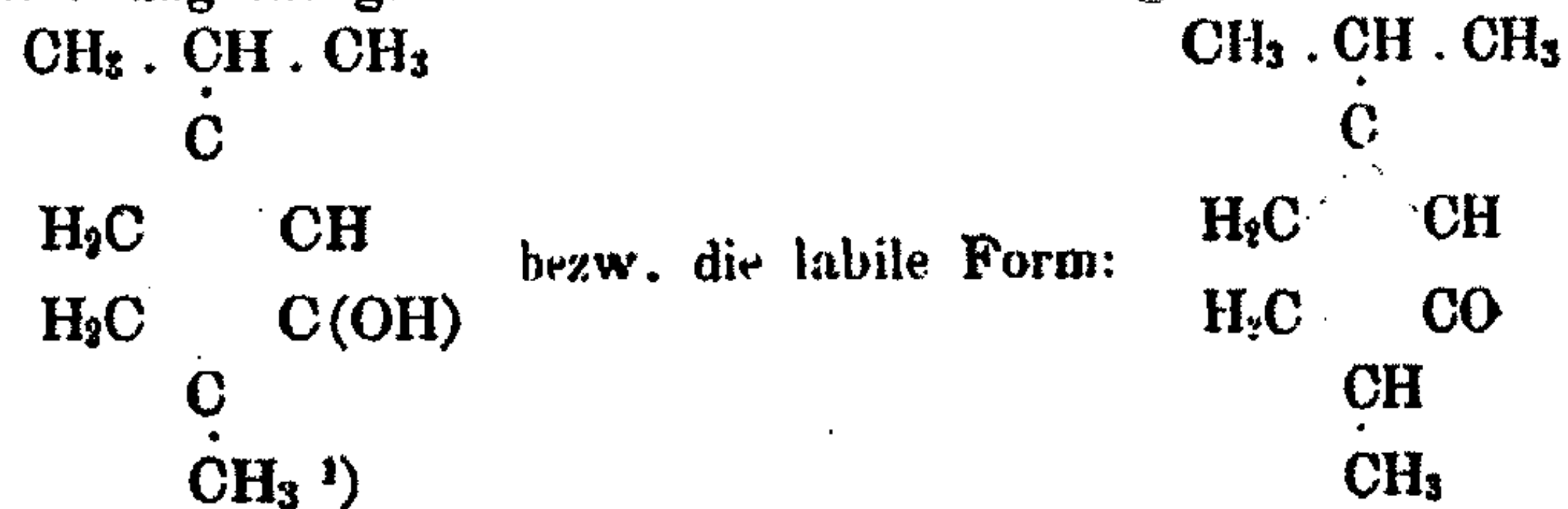


oder bei der Einwirkung von Mineralsäuren geht sie in die optisch inactive  $\beta$ -Tanacetketonsäure über, für welche im Vorstehenden die Constitution:



nachgewiesen worden ist.

Es ist mithin ein wohl begründeter Schluss, dass dem aus dem optisch activen gesättigten Tanaceton bei dem Erhitzen entstehenden inactiven ungesättigten Carvotanacetone die analoge Formel:



zukomme.

$\alpha$ -Tanacetketonsäure wird durch verdünnte Mineralsäuren wie durch Erhitzen zunächst in  $\beta$ -Tanacetketonsäure übergeführt. Wenn aber die Einwirkung der verdünnten Mineralsäuren andauert, so entsteht als Endproduct der eintretenden Reactionen das bei 64° schmelzende Methoäthylheptanonolid. Es ist demnach wahrscheinlich, dass Tanacetone durch verdünnte Mineralsäuren ebenfalls zuerst in Carvotanacetone übergeht, und durchaus nicht auffallend, dass das Carvotanacetone unter der andauernden Einwirkung von Mineralsäuren in eine entweder durch Sauerstoffverschiebung oder durch Aenderung des Ringsystems (möglicher Weise Uebergang des Sechsrings in einen Fünfring) in das isomere Isotanacetone (Isothujon)<sup>2)</sup> umgewandelt wird. Besonders bemerkenswerth ist, dass der Uebergang des im Tanacetone vorhandenen Doppelrings in einen ungesättigten einfachen Ring, ebenso wie die Verwandlung der gesättigten, einen geschlossenen Ring

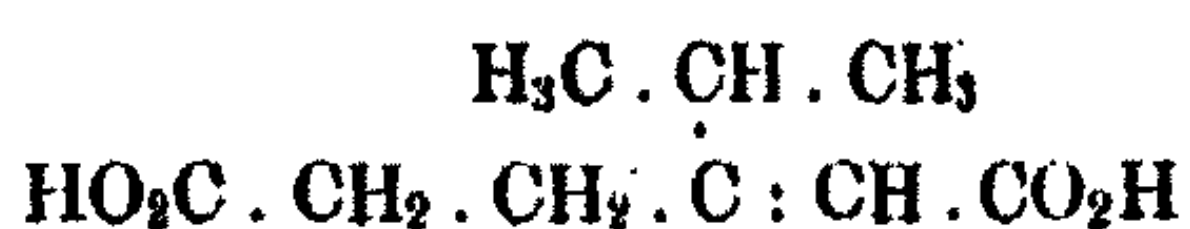
<sup>1)</sup> Siehe F. W. Semmler, diese Berichte 27, 895.

<sup>2)</sup> Siehe O. Wallach, Ann. d. Chem. 286, 101.

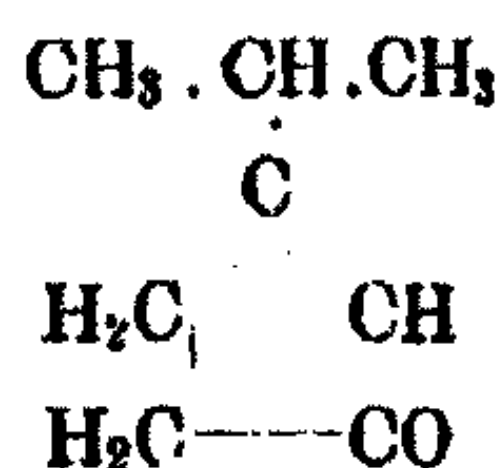
enthaltenden  $\alpha$ -Tanacetonderivate in ungesättigte aliphatische Verbindungen bereits beim Erhitzen geschieht, und dass unter diesen Umständen tiefer greifende Umgestaltungen des Moleküls der betreffenden Verbindungen nicht nachzuweisen sind.

#### Tanacetphoron.

Wenn man  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure mit Natronkalk destillirt, so wird das ungesättigte, nach der Formel  $C_8H_{12}O$  zusammengesetzte, unter 13 mm Druck bei 89–90° siedende Tanacetphoron gebildet. Heute unterliegt es keinem Zweifel mehr, dass der Bildung dieses ungesättigten Ketons die Bildung der ungesättigten  $\beta$ -Tanacetogendicarbonsäure



vorausgeht, und dass diese unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser das Tanacetphoron geliefert hat, welchem demnach die Formel:

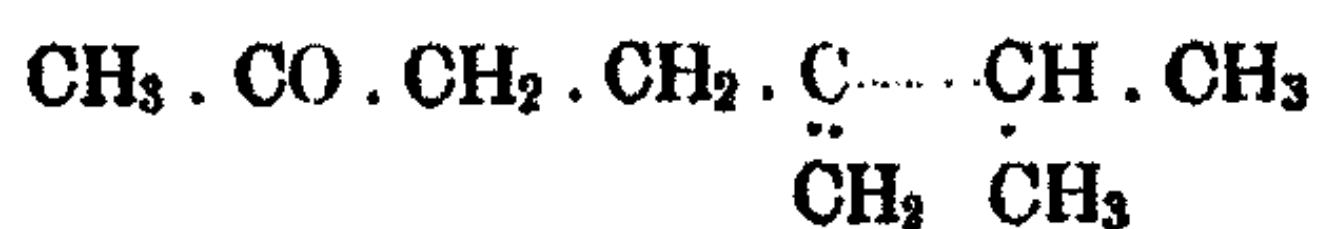


zukommen muss. Durchaus im Einklang mit dieser Formel steht, dass Tanacetphoron bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Abspaltung von Kohlensäure in guten Ausbeuten  $\omega$ -Dimethylävalinsäure,  $(CH_3)CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot H$ , liefert.

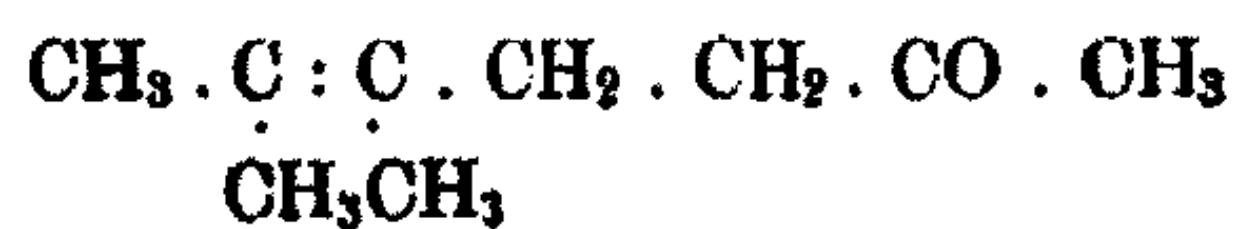


#### Tanacetketon (Thujaketon).

Wenn man  $\alpha$ -Tanacetketonsäure trocken destillirt, geht sie, wie wir wiederholt betont haben, zunächst in  $\beta$ -Tanacetketonsäure über. diese spaltet aber bei höherer Temperatur Kohlensäure ab, ebenso wie die Zimmtsäure bei der trockenen Destillation theilweise Styrol liefert. Dem von O. Wallach<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Tanacetketonsäure dargestellten Tanacetketon (Thujaketon, Methylheptylenketon)  $C_9H_{16}O$  kann also nur die Formel



zukommen. Die von uns im Jahre 1895 ausgesprochene Ansicht<sup>2)</sup>, das Methylheptylenketon Wallach's sei ein nach der Formel:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. 272, 117.

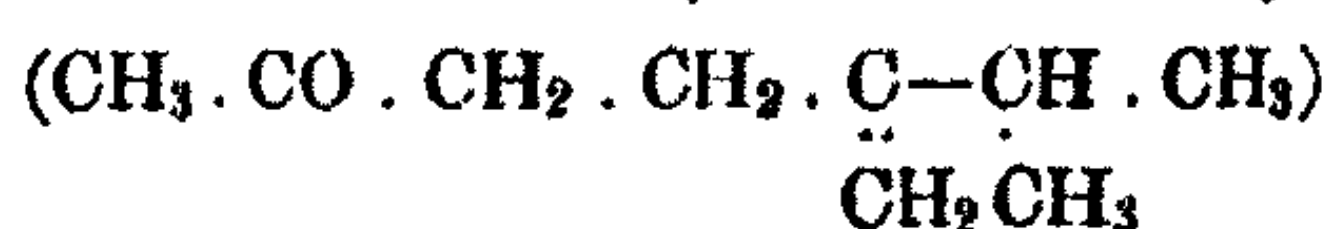
<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2136.

zusammengesetztes Keton, ist also nicht länger aufrecht zu erhalten; das Methylheptylenketon (Thujaketon) Wallach's ist vielmehr im Sinne der neueren Nomenclatur hinfort als Methyl-2-methen-3-heptanon-6 zu bezeichnen.

Diese Formel erklärt ebenso gut wie die frühere alle bislang bekannt gewordenen Umsetzungen diese Ketones; sie ergibt sich aus der Bildung des betreffenden Ketons aus der  $\beta$ -Tanacetketonsäure von naumehr bekannter Constitution und wird durch die nachstehenden Versuchsergebnisse noch weiter begründet.

#### Abbau des Tanacetketons

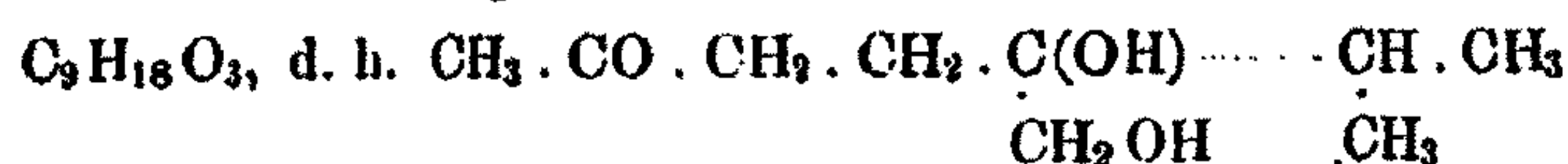
(Thujaketons bzw. Methyl-2-methen-3-heptanon-6)



Bei der Oxydation des Tanacetketons (Thujaketons) mit Chamäleonlösung sollte Kohlensäure und  $\omega$ -Dimethyläpivulinsäuremethylketon (Methyl-2-heptandion 3.6)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_3$  entstehen.

Diese Verbindung bildet sich dabei auch in geringer Menge, wie durch Darstellung des bei  $132^\circ$  schmelzenden Dioxims  $\text{C}_8\text{H}_{14} \cdot (\text{NOH})_2$  aus den mit Wasserdämpfen flüchtigen Oxydationsproducten des Tanacetketons (Thujaketons) nachgewiesen wurde. Der weitaus überwiegende Theil (mehr als 90 Procent) des Tanacetketons  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$  erleidet aber bei der Oxydation und der Destillation der Oxydationsproducte mit Wasserdampf eine durchaus andersartige Umwandlung. Zuerst meinten wir, Thujaketon werde durch Oxydationsmittel alsbald sehr weitgehend in Kohlensäure und Wasser u. s. f. abgebaut, da aus dem bei der Destillation der Oxydationsproducte mit Wasserdampf erhaltenen Destillat eine organische Säure nicht zu gewinnen ist.

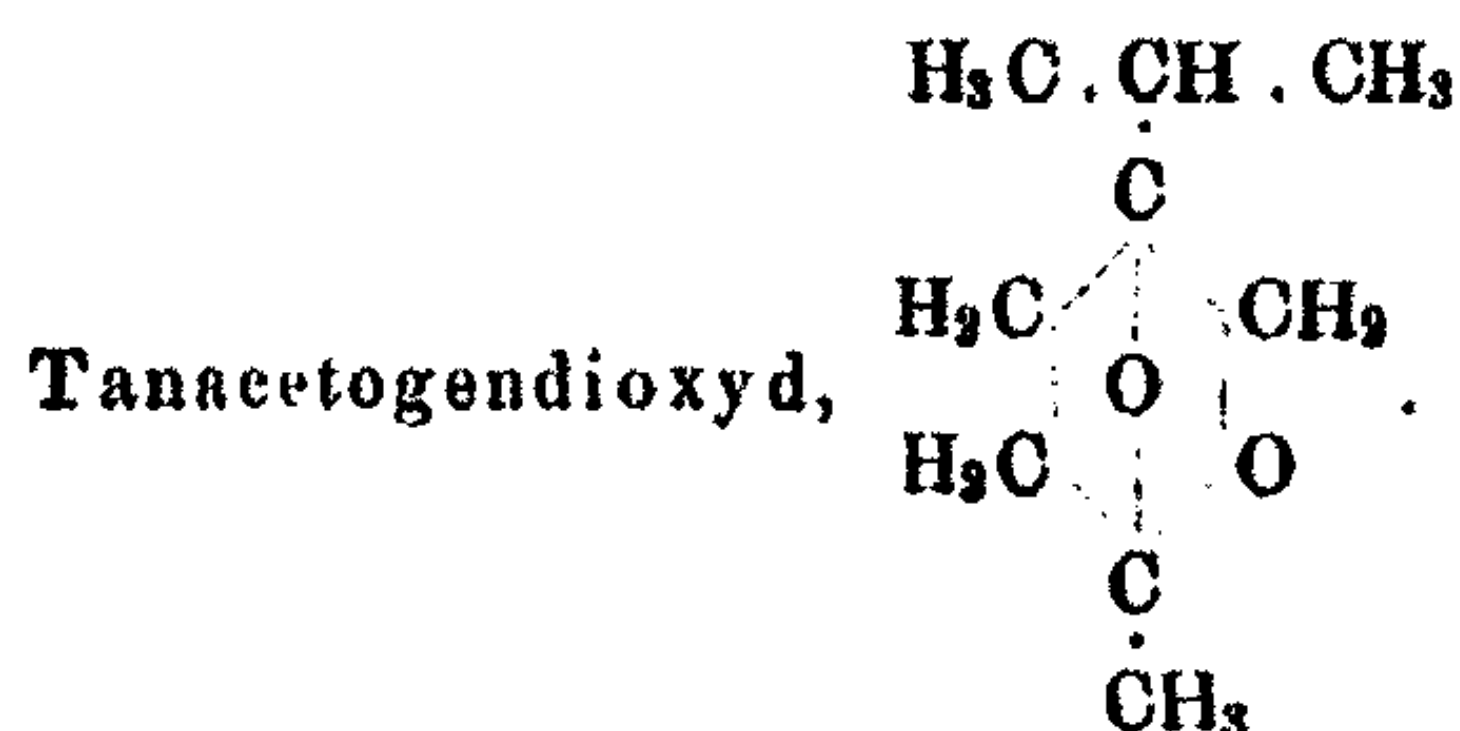
Tanacetketon (Methyl-2-methen-3-heptanon-6) sollte durch verdünnte Chamäleonlösung zunächst in ein Ketonglycol von der Formel:



umgewandelt werden, welches im Sinne der neueren Nomenclatur als Methyl-2-methylol-3-heptanon-6-ol-3 zu bezeichnen wäre.

Diese Verbindung entsteht auch, wenn man Tanacetketon mit verdünnter Chamäleonlösung bei Zimmertemperatur oxydirt und soviel Kaliumpermanganat anwendet, dass auf ein Molekül Tanacetketon (Thujaketon) ein Atom zur Oxydation verfügbaren Sauerstoffs kommt. Sie lässt sich der vom Manganschlamm abfiltrirten, farblosen, wässerigen Lösung durch Aether entziehen und wird beim Verdunsten des Aethers in Gestalt eines dickflüssigen Syrups gewonnen.





Das Ketonglycol von der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH} \cdot \text{CH} - \text{CH}_3$  haben wir nicht analysirt. Die dafür angeführte Formel  $\text{CH}_3\text{OHCH}_3$  ergibt sich aber aus der nachstehend erläuterten Umwandlung desselben.

Wenn man das syrupförmige Ketonglycol der Destillation im luftverdünnten Raume unterwirft, so spaltet sich plötzlich Wasser ab, und es bildet sich daraus ein neutrales sauerstoffhaltiges Oel, welches durch Destillation in vacuo über Kalium gereinigt werden kann. Wir wenden Kalium statt Natrium an, weil das erstere Metall bei niedriger Temperatur schmilzt und energischer wirkt als das letztere.

Das so dargestellte neutrale sauerstoffhaltige Oel siedet unter 19 mm Druck bei 72—75° und ist nach der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$  zusammengesetzt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ .

Procente: C 69.23,      H 10.26.  
 Gef.      »      » 69.40, 69.12, » 10.26, 10.27.  
 Volumgewicht bei 20° = 0.9775  
 Brechungsindex  $n_D$       = 1.4450

Molekularrefraction ber. für ein Dioxyd von der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2 = 42.69$ .  
 Gef. = 42.50.

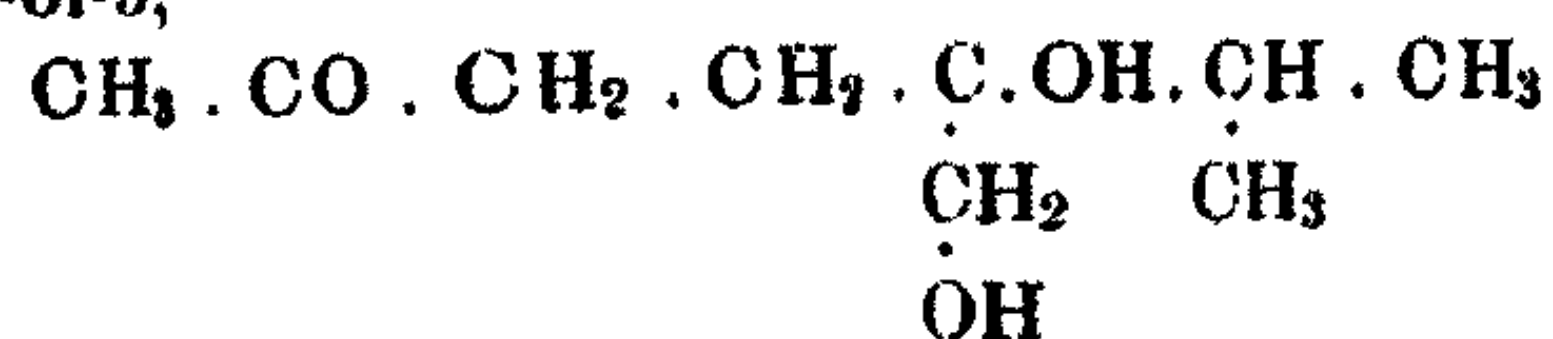
Das nämliche mit Wasserdämpfen flüchtige Dioxyd bildet sich auch, wenn man das Ketonglycol  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$  im Dampfstrom destillirt. Die Wasserabspaltung findet daher bereits in der wässrigen Lösung statt, und das Nichtauftreten von organischen Säuren unter den Oxydationsproducten des Tanacetketons (Thujaketons)  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$  ist dadurch vollkommen aufgeklärt.

Auch die Bildung des Tanacetogendioxyds von der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$  aus dem zunächst gebildeten Ketonglycol von der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$  ist leicht zu verstehen, wenn man sich daran erinnert, dass bereits der Acetopropylalkohol<sup>1)</sup>,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  sich beim Erhitzen unter Wasserabspaltung und Bildung eines ungesättigten Anhydrids von der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$  zersetzt. Der Bildung des ungesättigten Anhydrids muss die Condensation des Aceto-

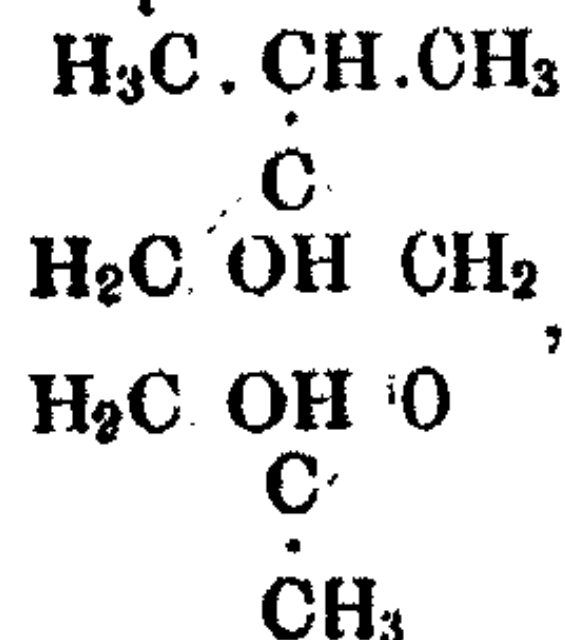
<sup>1)</sup> Siehe A. Lipp, diese Berichte 22, 1199.

propylalkohols zu einem gesättigten Oxyanhydrid von der Formel  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  vorausgehen. Der Acetopropylalkohol ist ein

$\gamma$ -Ketonalkohol. Nach den vorliegenden Erfahrungen<sup>1)</sup> darf man voraussetzen, dass sich die  $\delta$ -Ketonalkohole beim Erwärmen genau ebenso verhalten. Aus dem Ketonglycol  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$ , bezw. dem Methyl-2-methylol-3-heptanon-6-ol-3,



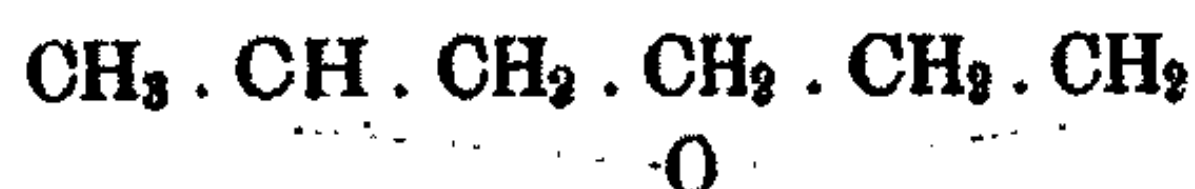
wird demnach beim Erhitzen in einer ersten Phase der eintretenden Reactionen das Condensationsproduct:



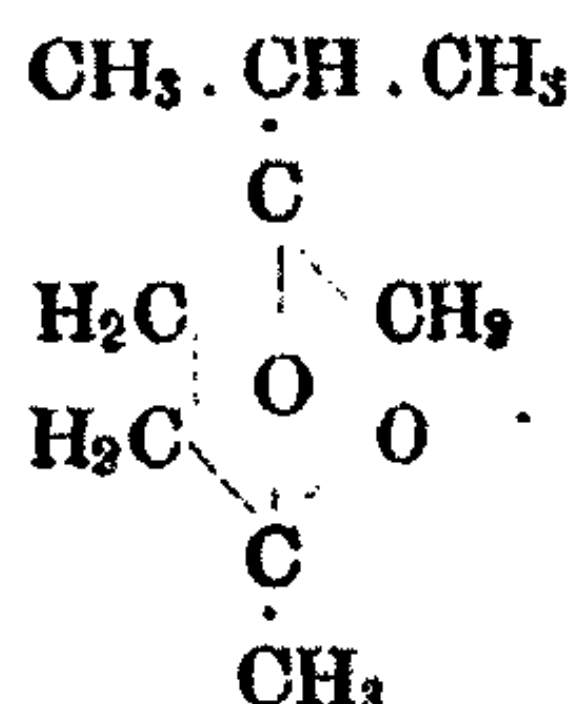
gebildet.

Dieses enthält zwei Hydroxyle in der  $\gamma$ - bzw. 1.4-Stellung.

Nun hat A. Lipp<sup>2)</sup> nachgewiesen, dass  $\delta$ -Hexylenglycol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  durch Wasserabspaltung leicht in  $\delta$ -Hexylenoxyd



umzuwandeln ist. Das soeben formulierte aus dem Ketonglycol  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$  in einer ersten Phase entstehende Condensationsproduct  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$  muss sich ebenso verhalten wie  $\delta$ -Glycole und unter Wasserabspaltung in ein Anhydrid übergehen. Dem Tanacetogendioxyd kommt demnach die Formel zu:

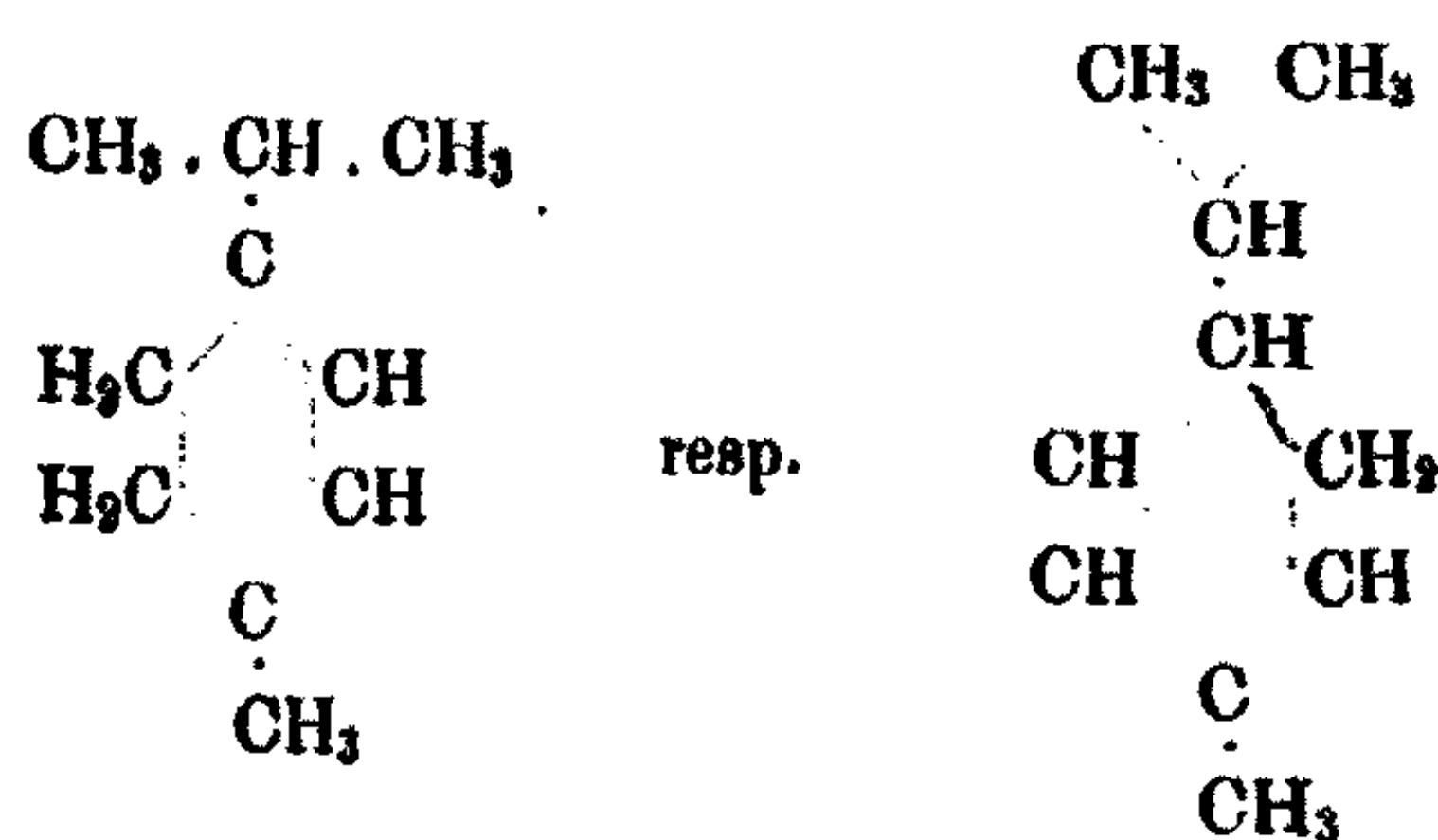


<sup>1)</sup> Siehe A. Lipp, diese Berichte 18, 3281 (Wasserabspaltung auch aus dem Acetobutylalkohol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  und W. H. Perkin jr., die Bildung des Anhydrids vom Acetobutylalkohol, diese Berichte 19, 2558.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 3283.

Besonders bemerkenswerth ist der auffallende Geruch des Tanacetogendioxyds nach Menthol.

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> hat der Eine von uns angegeben, dass Tanacetoxim sich zu Tanacetylamin  $C_{10}N_{17}NH_2$  reduciren lässt, und dass das Chlorhydrat dieser Base unter Salmiakabspaltung einen ringförmigen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$  Tanacetin mit zwei Aethylenbindungen liefere. Bei dem Erhitzen des Tanacetylaminchlorhydrats wird demnach der in dieser Substanz noch vorhandene Doppelring zerstört, und dieselbe in eine Verbindung mit einem ungesättigten einfachen Ring übergeführt. Die zweite Aethylenbindung des resultirenden Kohlenwasserstoffs  $C_{10}H_{16}$  entsteht durch Salmiakabspaltung. Nach den über die Umwandlung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Tanacetinverbindungen nunmehr vorliegenden Erfahrungen darf man also dem Tanacetin die Formel:



zuschreiben, und in diesem Kohlenwasserstoff liegt nunmehr unseres Erachtens das erste Terpen vor, welches mit einiger Sicherheit als dihydriertes *p*-Cymol anzusprechen ist. Aus dem eminent leichten Uebergang der  $\alpha$ -Tanacetinabkömmlinge in die  $\beta$ -Reihe erkennt man, wie wir auch in der Pinenreihe wiederholt betont haben, dass bei scheinbar einfache Reactionen schon Umlagerungen eintreten; so konnten wir heute nachweisen, dass die Auffassung Wagner's in Bezug auf die Tanacetin-ketonsäure als Raumisomere der Pinonsäure vollkommen zu verwerfen ist.

Berlin und Greifswald, im Februar 1897.

<sup>1)</sup> F. W. Semmler, diese Berichte 25, 3345.

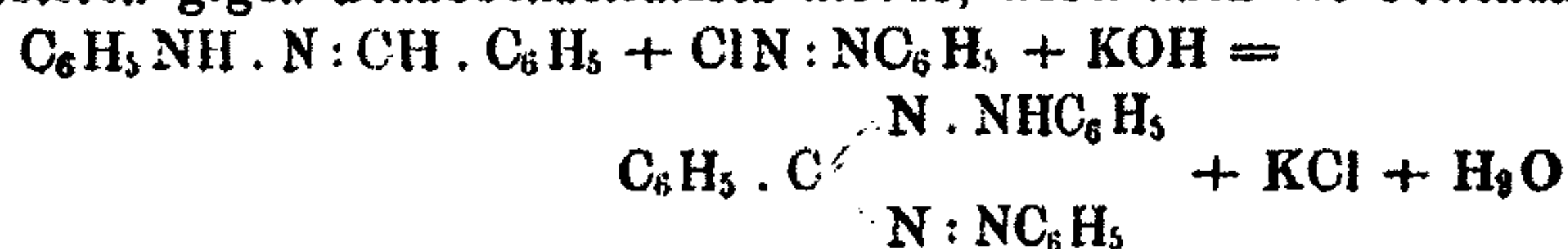


76. Edgar Wedekind: Ueber das Verhalten aromatischer Diazochloride gegen Benzalamidoguanidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Dass das tertiäre Wasserstoffatom im Benzaldehydphenylhydrazon gegen den Benzolazorest ersetzbar ist, geht aus dem Verhalten des ersteren gegen Diazobenzolchlorid hervor, wobei nach der Gleichung:

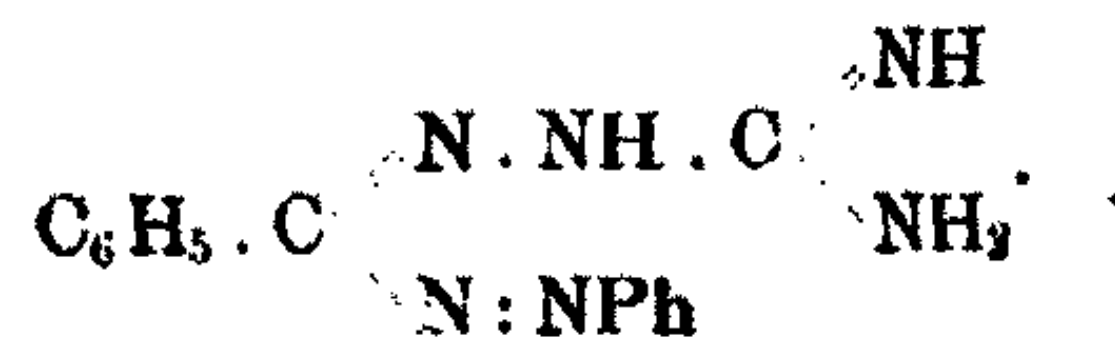


Formazylbenzol<sup>1)</sup> entsteht.

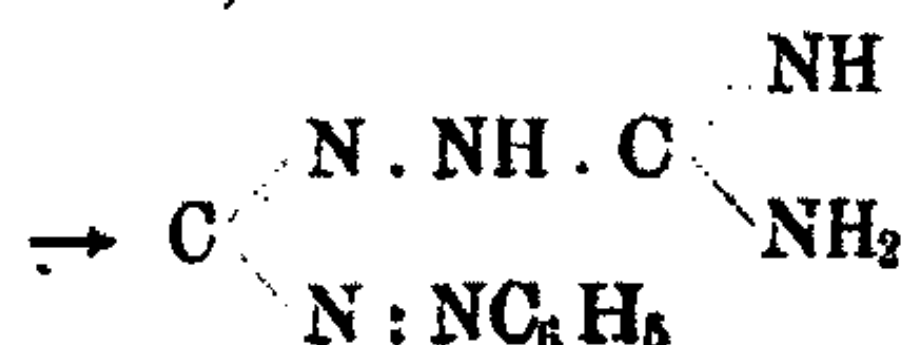
Da diese Reaction sich aber nur bei Gegenwart des die Salzsäure bindenden Alkalis vollzieht, so war es von Interesse, zu erfahren, ob unter Umständen bei Anwesenheit eines stärker basischen Radicals, als der Phenylhydrazonrest es ist, die Loslösung des Wasserstoffatoms auch ohne Alkali erfolgt und damit eine neue directe Fällungsreaction der Diazochloride sich ergibt.

In Gemeinschaft mit Herrn J. Arnal habe ich nun festgestellt, dass letzteres der Fall ist, wenn man das Phenylhydrazin-Radical durch den Rest des Amidoguanidins ersetzt, welcher sich nach den Untersuchungen von J. Thiele<sup>2)</sup> Ketonen und Aldehyden gegenüber, wie Phenylhydrazin verhält.

Bringt man nämlich eine wässrige Diazolösung unter guter Kühlung mit einer verdünnten alkoholischen Lösung von Benzalamidoguanidin zusammen, so fällt ohne weiteres das erwartete Reactionsproduct<sup>3)</sup> aus. Denselben ist auf Grund seiner Bildung und der Analyse die folgende Constitutionsformel zuzuschreiben:



Um diese Verbindung und ihre Analogen kurz bezeichnen zu können und um die gleichzeitige Gegenwart eines Azorestes und des Guanidinradicals anzudeuten, wird für das Radical



die Bezeichnung »Guanazyl« vorgeschlagen, wonach die eben erwähnte Verbindung Guanazylbenzol heissen würde.

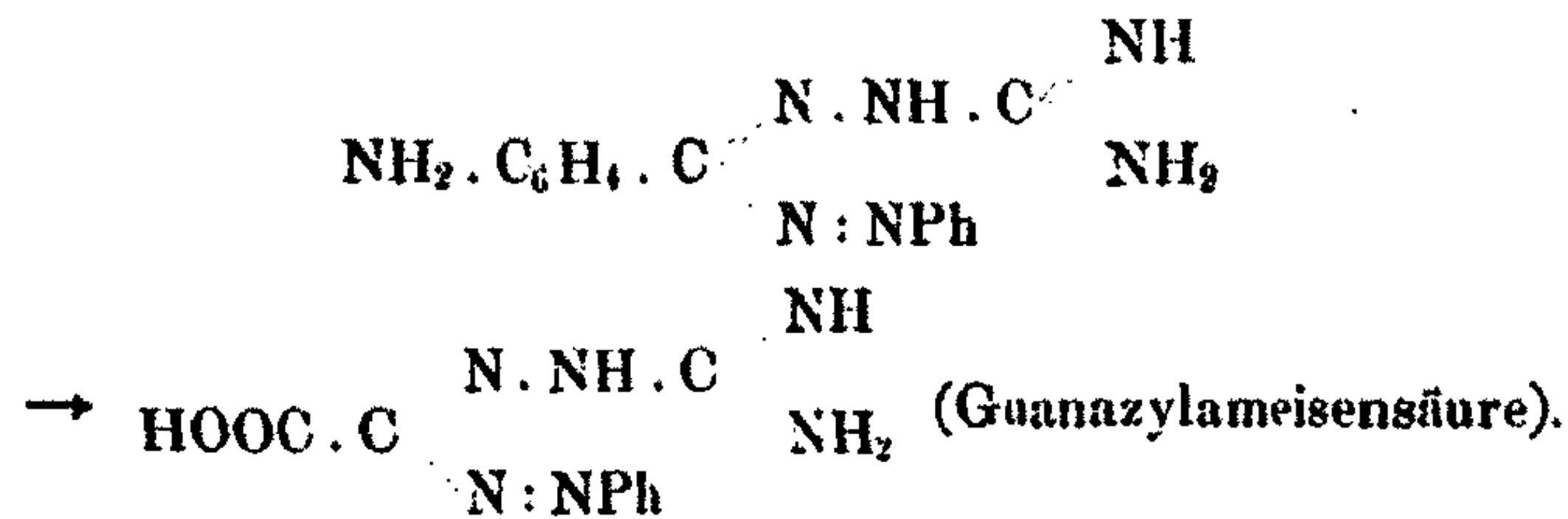
<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1690.

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

<sup>3)</sup> Zusatz von Alkali wirkt sogar störend.

Dasselbe zeichnet sich, wie seine bisher dargestellten Derivate, aus durch seine schöne orangerothe bis gelbe Farbe, durch seine relativ grosse Beständigkeit und durch die charakteristischen Farbenreactionen, die beim Lösen in conc. Schwefelsäure auftreten und durch welche man selbst Spuren der betreffenden Körper erkennen kann. Der Eintritt von Substituenten in einen der beiden Benzolkerne scheint auf den Gang der Reaction keinen wesentlichen Einfluss zu haben, wenigstens kann man Nitrogruppen<sup>1)</sup> nach Belieben einführen. Bei der Beständigkeit der zu Grunde liegenden Substanz können letztere leicht zu Amidgruppen reducirt werden, und diese<sup>2)</sup> lassen sich wiederum diazotiren und mit anderen aromatischen Körpern zu complicirten Azoverbindungen kuppeln.

Auch gegen oxydirende Mittel, wie Permanganat, zeigen die Guanazykörper eine verhältnissmässig grosse Beständigkeit, bringt man aber einen Benzolkern durch Einführung einer Amidogruppe in einen labilen, der Oxydation leicht zugänglichen Zustand<sup>3)</sup>, so wird Permanganat schnell entfärbt, ein Vorgang, welcher die vollkommene Verbrennung eines Benzolkerns und damit wohl die Bildung der zugehörigen Carbonsäuren zur Folge hat:



Die Guanazyverbindungen besitzen keine oder nur noch geringe basische Eigenschaften, da sie auch mit starken Säuren keine Salze mehr bilden, wohl aber von letzteren etwas in Lösung gehalten werden und daher auf Zusatz von Soda erst vollkommen ausfallen.

Salpetrige Säure wirkt nicht, wie bei den Formazyverbindungen, unter Bildung von Tetrazoliumbasen bereits in der Kälte ein, erst in

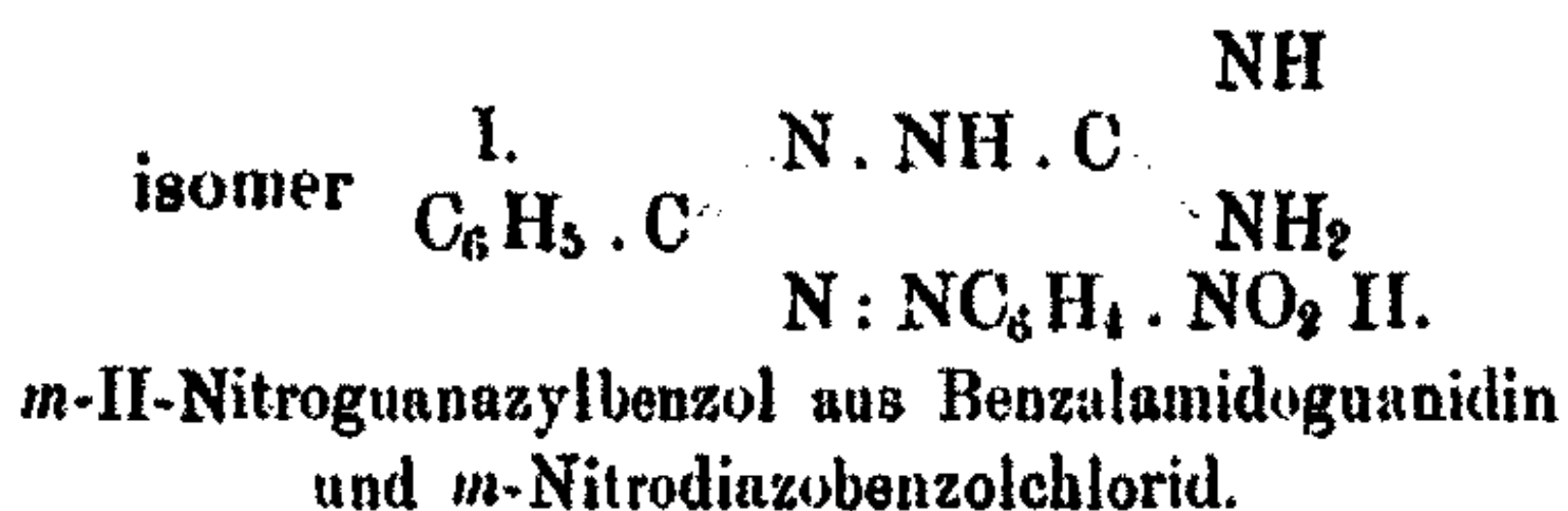
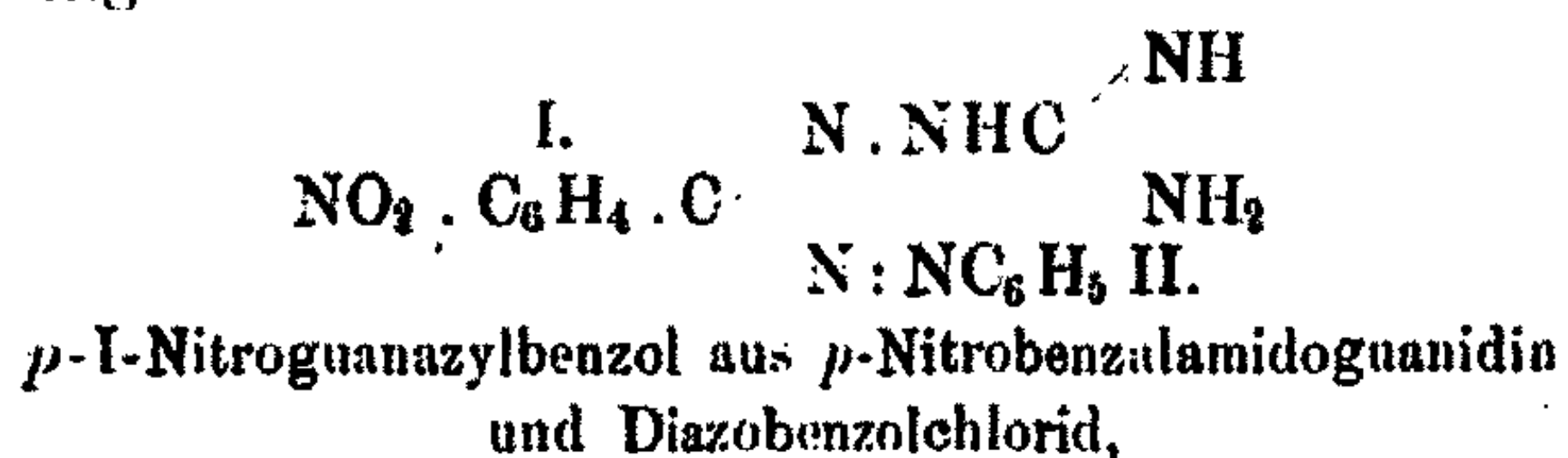
<sup>1)</sup> NO<sub>2</sub> im Verein mit COOH und SO<sub>3</sub>H gehört nach unseren bisherigen Erfahrungen bei Stickstoffverkettungen bzw. -Ringschliessungen zu denjenigen Substituenten, welche am meisten reactionshemmender Natur sind; sie sind ja auch diejenigen, welche im Benzolkern einen neu eintretenden Substituenten nach der m-Stellung dirigiren.

<sup>2)</sup> Dies ist bemerkenswerth, weil bei den analog gebauten Formazyverbindungen bisher vergeblich versucht wurde, auf diesem Wege diazotirbare Amidoderivate zu erzeugen, da das den letzteren zu Grunde liegende Radical an sich durch reducirende Agentien leicht verändert wird.

<sup>3)</sup> Nach den bei den Tetrazoliumverbindungen gewonnenen Erfahrungen sind hierzu die Substituenten OH, NH<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub>H besonders befähigt.

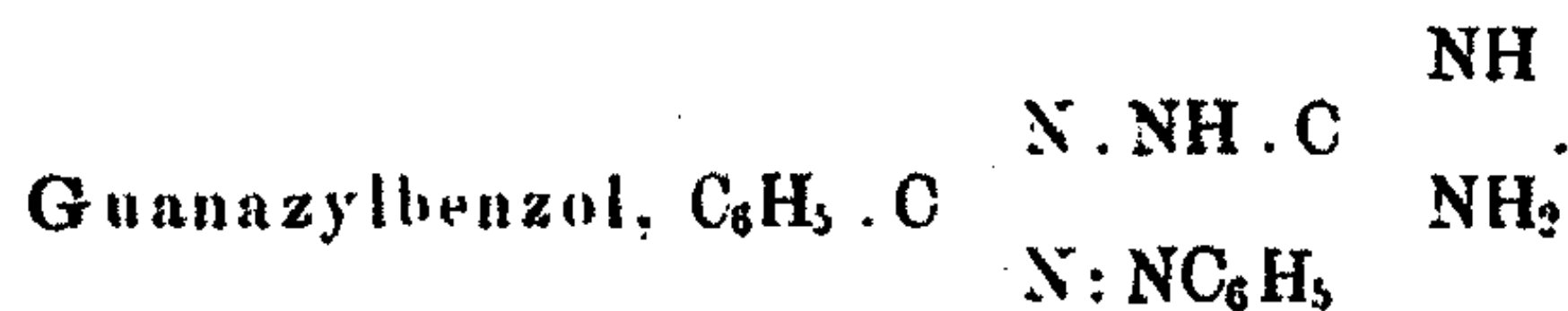
der Wärme tritt, wie dies auch die Wirkungsweise der conc. Salpetersäure ist, eine eigentümliche Reaction ein, über welche besonders berichtet werden soll.

Auch auf substituirte Benzalamidoguanidine wirken Diazochloride ein, z. B. auf das zu diesem Zweck dargestellte *p*-Nitrobenzalamidoguanidin, ein ähnlich dem *p*-Nitrobenzalphenylhydrazon prächtig roth gefärbter Körper. Um auszudrücken, in welchem der beiden Benzolkerne sich ein Substituent befindet, wurde der ursprünglich im Benzaldehyd befindliche Kern mit I. bezeichnet und der später mit dem Azorest eingeführte mit II., z. B.:



Dass die besprochene Reaction nicht auf die Benzalverbindung des Amidoguanidins beschränkt ist, geht daraus hervor, dass das Product aus Brenztraubensäure und Amidoguanidin ebenfalls mit Diazobenzolchlorid reagirt, wobei wahrscheinlich Guanazylmethan entsteht.

Im Folgenden seien die eben erwählten Versuche kurz beschrieben:



10 g Benzalamidoguanidin werden in möglichst wenig Alkohol, 75–80 ccm, verdünnt mit 50–75 ccm Wasser, gelöst und auf  $-10^\circ$  abgekühlt. Dazu giebt man vorsichtig unter Umschütteln, zuerst tropfenweise, später schneller, eine wässrige Diazobenzolchloridlösung, die aus 5.5 g Anilin, 16 g conc. Salzsäure (33.8 proc.), 100 g Wasser und 12 g Natriumnitritlösung (1:2) bereitet ist. Es bildet sich nach kurzer Zeit ein röthlich-brauner Niederschlag, der schnell abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Thonplatten getrocknet wird. Rohausbeute: 10 g. Aus dem Filtrat lässt sich durch Füllen mit Natriumcarbonat noch ein weiterer Antheil des Reactionproductes gewinnen. Das zuerst gewonnene Product wird gereinigt durch Lösen in verdünntem Alkohol und Füllen mit Natriumcarbonat und darauffolgendes



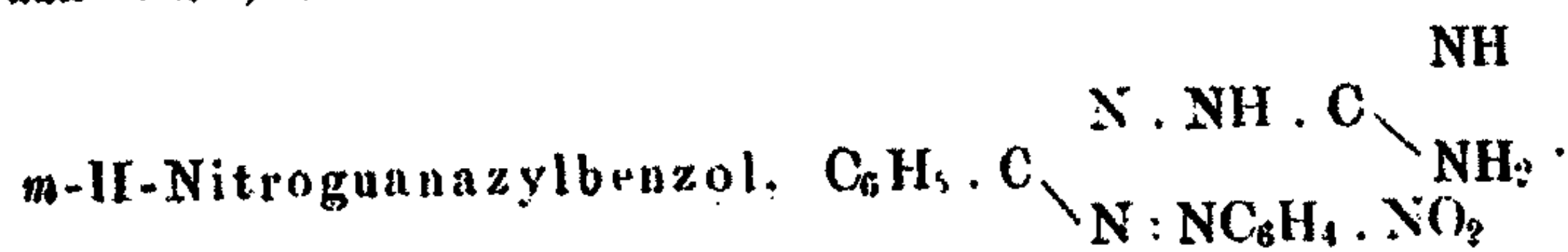
Lösen in Chloroform unter Zusatz von etwas Alkohol und durch Fällen mit Ligroïn. Nach viermaligem Umkrystallisiren stellt der Körper prächtig orangegelbe, flimmernde Prismen dar vom Schmelzpunkt 199°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_6$ .

Procente: C 63.15, H 5.26, N 31.57.

Gef. » 63.19, » 5.47, » 31.53.

Löslich in kaltem Eisessig und Aceton, in warmem Chloroform, Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether, Ligroïn und Wasser. Unlöslich in Alkalien und Ammoniak und beständig gegen diese Agentien, auch in der Wärme. Permanganat in saurer Lösung wird erst nach längerem Stehen entfärbt. In ätherischer Lösung entsteht mit gasförmiger Salzsäure kein Niederschlag. Conc. Schwefelsäure löst selbst Spuren der Substanz im ersten Augenblicke mit rother Farbe, die nach dem Umschütteln in Violet umschlägt, nach dem Erwärmen erst dunkel, mitunter olivgrün, dann hellroth und schliesslich schmutziggelblich; auf Zusatz von Wasser verschwinden die Färbungen.



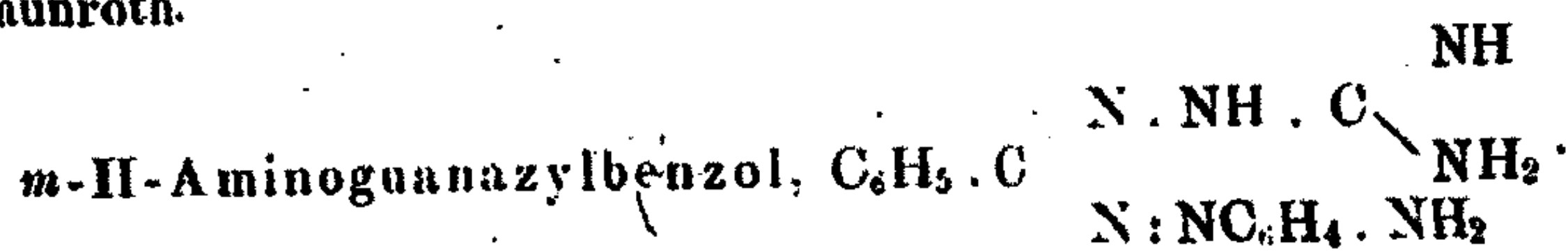
12 g Benzalamidoguanidin, wie oben in verdünntem Alkohol gelöst, wurden mit einer wässrigen Diazolösung aus 10.5 g *m*-Nitranilin, 26.2 g conc. Salzsäure, 42 ccm Wasser, 11.6 g Natriumnitritlösung (1:2) in Eiskälte zusammengebracht. Die sofort entstehende compacte Masse wurde in verdünntem Alkohol gelöst, mit Soda gefällt und aus Chloroform-Ligroïn umkrystallisirt. Roth-orange gefärbte Nadeln vom Schmp. 206°. Das Filtrat liefert mit Soda noch eine beträchtliche Menge Reactionsproduct, dessen Schmelzpunkt trotz häufigen Umkrystallisirens nicht über 196° stieg, und in dem nur ein Stickstoffgehalt von 28.51 pCt. gefunden wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}N_7O_2$ .

Procente: N 31.51.

Gef. » 31.48.

Lösung in concentrirter Schwefelsäure roth, beim Erwärmen braunroth.



6.6 g Zinnchlorür werden in 13.2 g conc. Salzsäure gelöst. In diese Lösung werden 3 g *m*-Nitroguanazylbenzol, sehr fein zerrieben, in kleinen Portionen eingetragen; man lässt unter zeitweisem Umrühren und unter event. Zugabe von etwas Zinnchlorür stehen, bis vollkommene Lösung eingetreten ist. Dann wird alkalisch gemacht,

ausgeäthert, über Aetzkali getrocknet, und die nach einigem Stehen ausgeschiedene bräunlich-rothe Masse umkrystallisirt durch Lösen in Chloroform-Alkohol und Fällen mit Ligroin. Aus dem ätherischen Filtrate wurde noch eine kleine Menge durch Abdestilliren gewonnen, die aus Alkohol und Wasser krystallisirte.

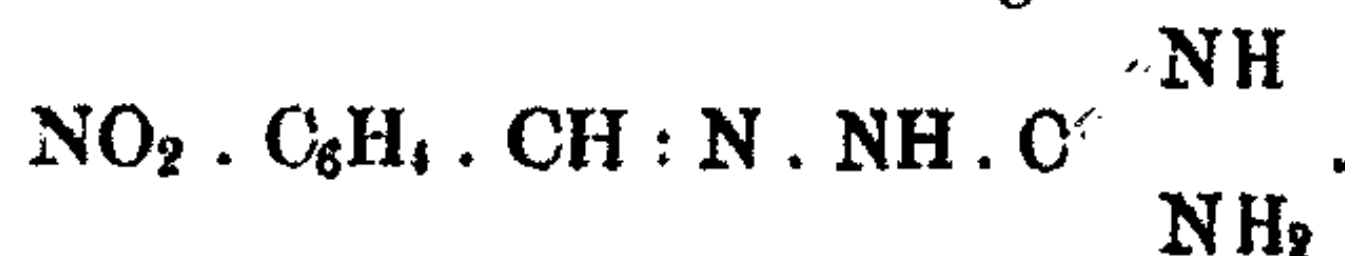
Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{15}N_4$ .

Procente: N 34.87.

Gef. » 34.70.

Feine, braungelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $193^\circ$ . Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellrother Farbe. Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol auf vorsichtigen Zusatz von Aether in farblosen, federförmig angeordneten Nadeln. Versetzt man eine wässrige Lösung des letzteren in der Eiskälte mit etwas Nitrit-Lösung und bringt dazu eine mit Natriumacetat versetzte Lösung von naphionsaurem Natron, so entsteht sofort ein dunkelrother Niederschlag, der Wolle und Seide ohne weiteres tiefroth anfärbt und mit Säuren den freien, violet-schwarzen Azofarbstoff liefert.

*p*-Nitrobenzalamidoguanidin,



10 g Amidoguanidinnitrat in wenig Wasser gelöst, werden mit 11 g *p*-Nitrobenzaldehyd, gelöst in möglichst wenig warmem Alkohol, zusammengebracht, und zu diesem Gemisch schnell concentrirte Kalilauge hinzugegeben, worauf sofort ein dunkelrother Niederschlag entsteht, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird.

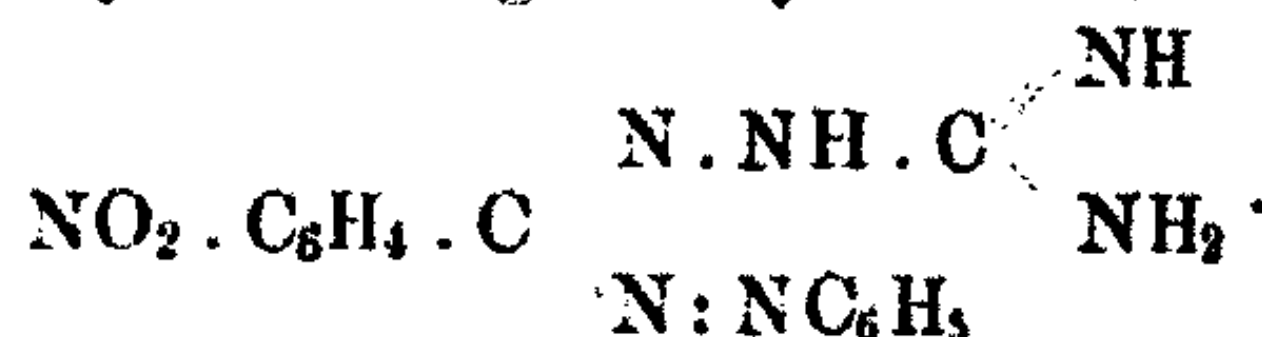
Analyse: Ber. für  $C_8H_9N_5O_2$ .

Procente: N 33.81.

Gef. » 34.07.

Mennigrothe, reflectirende Prismen, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe lösen, die beim Erwärmen in Orange-roth umschlägt. Säuren bilden in Wasser lösliche, farblose Salze. Schmelzpunkt  $206^\circ$ .

*p*-I-Nitroguanazylobenzol,



4.5 g *p*-Nitrobenzalamidoguanidin werden in so viel Alkohol gelöst, dass es in der Kälte nicht ausfällt, dazu giebt man erst tropfenweise, dann schneller bei einer Temperatur von  $-5^\circ$  eine aus 2.02 g Anilin, 6.06 g concentrirte Salzsäure, 40 ccm Wasser und 4.4 g Natriumnitrit-Lösung bereitete Diazobenzolchlorid-Lösung. Es entsteht sofort ein compacter, brauner Niederschlag, der in verdünntem Alkohol

gelöst, mit Soda gefällt, und aus Chloroform-Alkohol und Ligroin umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}N_7O_3$ .

Procente: N 31.51.

Gef. » » 31.25.

Braungelbes Pulver vom Schmelzpunkt  $209^{\circ}$ , das sich in concentrirter Schwefelsäure zuerst mit gelber, dann bräunlich-gelber, vorübergehend blauer und schliesslich violet-rother, beim Erwärmen rother bis gelber Farbe löst.

Aus dem nach der Darstellung des Körpers erhaltenen Filtrat fällt Natriumcarbonat eine neue Portion, die in ähnlicher Weise gereinigt wird.

Das *p*-I-Nitroguanazybenzol lässt sich mit Zinn und Salzsäure in analoger Weise reduciren, wie das oben beschriebene *m*-II-Nitroguanazybenzol. Die erhaltene Aminobase entfärbt in salpetersaurer Lösung Permanganat und liefert so ein in Aether lösliches Oxydationsproduct.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass *p*-Nitrobenzalamidoguanidin auch mit *m*-Nitrodiazobenzolchlorid reagirt und ein noch nicht analysirtes Di-*p*-, *m*-, I-, II-Nitroguanazybenzol liefert, das 8 Atome Stickstoff enthält.

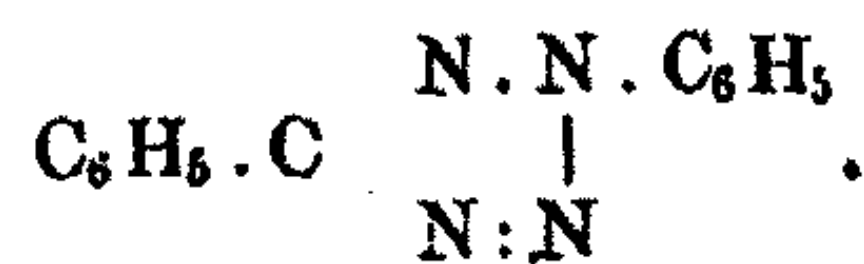
Die Untersuchungen über Guanazyverbindungen sollen fortgesetzt werden.

#### 77. Edgar Wedekind: Ueber eine neue Synthese phenylirter Tetrazolabkömmlinge.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

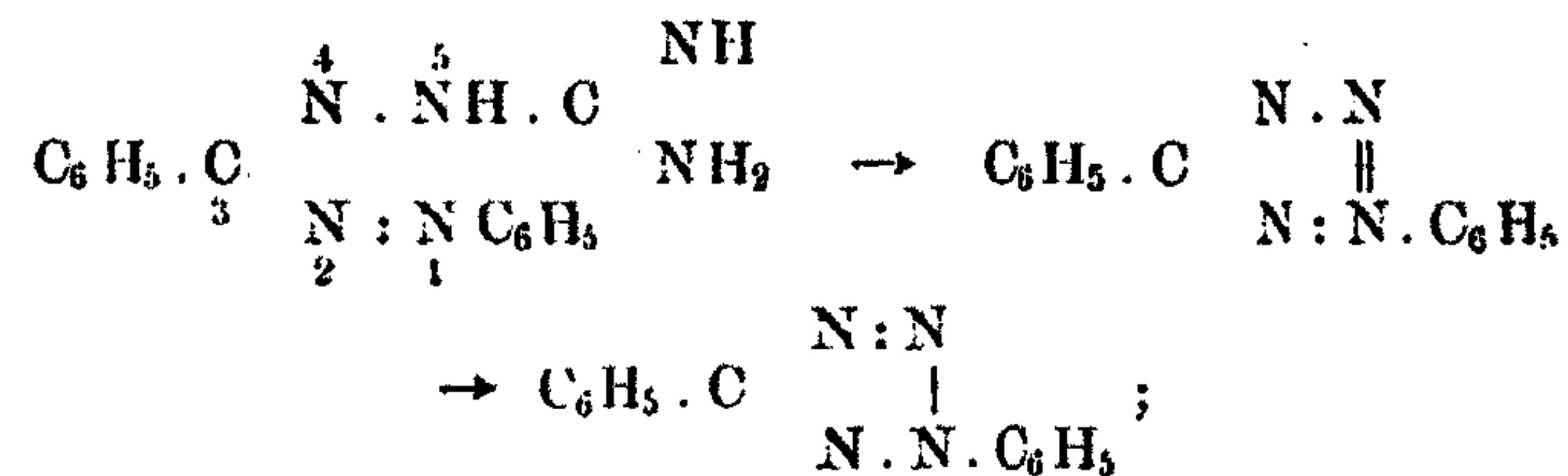
Salpetrige Säure wirkt auf das in vorstehender Arbeit geschilderte Guanazybenzol erst in der Wärme ein und zwar unter Bildung eines farblosen, in Wasser unlöslichen Körpers von geringerem Stickstoffgehalt und niedrigerem Schmelzpunkt, als das Ausgangsmaterial; derselbe ist, wie Analysen und sonstige Beobachtungen gelehrt haben, identisch [mit dem von mir aus *p*-Monoxytriphenyltetrazoliumchlorid kürzlich durch Abbau erhaltenen Diphenyltetrazol<sup>1)</sup>



<sup>1)</sup> Wedekind, Diese Berichte 29, 1846 ff.



Dasselbe Product gewinnt man beim Behandeln von Guanazylbenzol mit concentrirter Salpetersäure in mässiger Wärme. Der Vorgang stellt also einen Oxydationsprocess vor unter gleichzeitiger Ringschliessung und darauf folgendem Bindungswechsel, wie folgende Formeln es ausdrücken mögen:



d. h. der nichtaromatische Rest verbrennt zu Wasser, Stickstoff und Kohlensäure genau bis zu demjenigen Gliede, welches in der für Stickstoffringschliessungen günstigen Stellung steht, das nämlich vom ersten Azostickstoffatom an gezählt, das fünfte ist. Die zweite Formel stellt das vor eingetretenem Bindungswechsel denkbare hypothetische Zwischenproduct dar. Das nunmehr für weitere Abbauzwecke<sup>1)</sup> leicht zugängliche Diphenyltetrazol — und ebenso seine Derivate und Analogen — wird nach der neuen Methode erhalten, indem man in eine Lösung von Guanazylbenzol in Chloroform einen sehr lebhaften Strom von salpetriger Säure einleitet, bis sich unter starker Wärmeentwicklung und unter Farbumschlag reichlich farblose Krystalle absetzen. Nach dem Absaugen derselben wird das Filtrat in eine Schale mit warmem Wasser gegossen, worauf sich nach dem Verdunsten des Chloroforms auf der Oberfläche des Wassers schöne Nadeln bilden, die, aus Alkohol langsam krystallisirt, oft centimeterlang werden und ebenso wie das früher gewonnene Präparat bei 106° schmelzen.

Analyse der im Vacuum bis zur Gewichtconstanz getrockneten Substanz: Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>.

Procente:	C 70.27,	H 4.5,	N 25.23.
Gef.	» 70.58,	4.8,	« 25.22, 25.12.

Noch einfacher gestaltet sich die Darstellung, wenn man Guanazylbenzol mit der 20-fachen Menge concentrirter Salpetersäure vorsichtig bis auf 40—50° erwärmt, wobei plötzlich heftige Reaction unter Entwicklung von nitrosen Dämpfen eintritt. Die Temperatur darf jedoch in diesem Moment 80° nicht übersteigen. Die Einwirkung ist beendet, wenn die zuerst braun gefärbte Lösung hell wird und Krystalle absetzt, die nach dem Abfiltriren mit viel Wasser gewaschen werden.

Analyse des nach dieser Methode gewonnenen Präparates: Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>.

Procente:	C 70.27,	H 4.5.
Gef.	» 70.21,	4.66.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1850.

Lässt man bei der Einwirkung der Salpetersäure die Temperatur höher steigen, als angegeben ist, so erhält man ein Gemisch von Diphenyltetrazol mit einem höher schmelzenden Körper, der nach mannigfachem Umkrystallisiren bei 195—196° schmilzt und wahrscheinlich identisch ist mit dem vor Kurzem durch Abbau erhaltenen *p*-Nitrodiphenyltetrazol, das ebenso wie das aus *p*-I-Nitroguanazylbenzol durch  $N_2O_3$  darstellbare Product bei 198—199° schmilzt.

Die Bildung von Diphenyltetrazol ist gleichzeitig ein Beweis für die Constitution der Guanazylverbindungen.

#### 78. O. Emmerling: Butylalkoholische Gährung.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit [diese Berichte 29, 2726 (1896)] theilte ich mit, dass es mir bei Wiederholung einiger Fitz'scher Arbeiten nicht gelungen sei, Glycerin durch Kuhexcremente in butylalkoholische Gährung zu versetzen, resp. aus diesem Material den von Fitz beschriebenen bacillus butylicus zu isoliren.

Bei weiterer Verfolgung dieser Arbeiten versuchte ich, ebenfalls nach Fitz's Vorgang, den gesuchten Gährungserreger aus Heu zu gewinnen, hatte jedoch zunächst auch hier nicht den gewünschten Erfolg. Fünfzehn verschiedene Heusorten, resp. deren wässrige Aufgüsse erzeugten in Glycerin stets nur Aethylalkohol, nie Butylalkohol. Zuletzt kam ich in den Besitz einer kleinen Quantität Heu aus dem Elsass. Auffallender Weise lieferte dieses das gewünschte Resultat. Anfangs entstand in Glycerin nur sehr wenig, aber deutlich bestimmbarer Butylalkohol neben viel Aethylalkohol, letzterer durch die stark vorwiegenden eigentlichen Heubacillen erzeugt.

Auch Plattenkulturen führten nicht direct zur Reingewinnung der Butylbacillen, und erst ein kleiner Kunstgriff machte ihre Isolirung möglich. Eine 5-procentige Glycerinlösung (es sind hier stets solche Lösungen mit den nöthigen Nährsalzen versehen und sterilisirt gemeint) wurde in einer starkwandigen Medicinflasche mit einigen Cubikcentimetern des kalten Heuinfuses versetzt, und die Flasche nach Aufsetzen von Gummistopfen und Glashahn evacuirt. Nach Stehenlassen während 3 Tagen bei 40° ergab die mikroskopische Untersuchung schon ein Zurücktreten des Bacillus subtilis, während andere Formen hervortraten. Von dieser Flüssigkeit wurde eine zweite Impfung in neues Glycerin vorgenommen und abermals unter Luftabschluss 3 Tage stehen gelassen.

Hiernach wurden Plattenculturen angelegt, und schon nach einigen Tagen erschienen neben den bekannten verflüssigenden Colonien des *Heubacillus* unregelmässig umschriebene, bei reflectirtem Licht stark irisirende, weissliche Colonien auf der Gelatine, welche nicht verflüssigt wurde.

Bei diesem Gange der Untersuchung liess ich mich von dem Gedanken leiten, dass der *bacillus subtilis* ein ausgesprochener Aërobier ist, der bei Luftabschluss wohl Gährung verursacht, sich aber nicht vermehrt, dass der *Butylbacillus* aber nach Allem, was über ihn bekannt ist, ein facultativer Anaërobier ist. Er wird daher bei Luftabschluss sich vermehren und allmählich seinen Concurrenten verdrängen. Der Erfolg hat diese Annahme gerechtfertigt.

Der nun in Reinkultur vorliegende *Bacillus* zeigte zunächst das mikroskopische Bild des von Fitz beschriebenen. Da letzteres jedoch sehr unvollständig ist, so möge hier noch Einiges ergänzend hinzugefügt werden. Die Bacillen sind sehr lang gestreckte elliptische Stäbchen, welche bei Beobachtung im hängenden Tropfen sehr lebhaft Bewegung zeigen. Dieselbe ist weniger eine schnelle Ortsveränderung, als eine drehende und tanzende wie bei einem Kreisel, der sich lebhaft dreht und dessen Axe dabei hin- und herschwankt. Am Ende der Zelle sitzt meist eine glänzende Spore, welche bisweilen stark anschwillt. Auf Kartoffeln, wo der *Bacillus* eine weisse körnige Masse bildet, finden sich nach einigen Wochen fast nur noch Sporen in bedeutender Grösse vor. Die Gelatine-Stichkultur zeigt auf dem ganzen Stichkanal Wachstum. Vorzüglich ist dasselbe auf Traubenzuckeragar bei 40°.

Eine Einsaat der reinen Bacillen in Glycerin bewirkte bei 40° schnell butylalkoholische Gährung, wenn auch die von Fitz angegebene Ausbeute nicht erreicht wurde. Aus 100 g Glycerin wurden in maximo 6.3 g reiner normaler Butylalkohol gewonnen, dessen Charakterisirung durch Siedepunkt und Analyse des Jodürs vorgenommen wurde. Fitz giebt 8.1 pCt. an. Auch in Mannit bewirkte der Mikrobe Gährung und lieferte aus 100 g Mannit 10.5 g Butylalkohol (Fitz 10, 2). Versuche im Grossen sind noch im Gange. In Traubenzucker wurde lediglich Aethylalkohol erzeugt, was mit den Fitz'schen Angaben ebenfalls übereinstimmt. In allen Fällen entstand gleichzeitig reichlich Buttersäure.

Es war nun von Interesse, die von Beyerinck<sup>1)</sup> ausgesprochene Ansicht, der *Bac. butylicus* von Fitz sei identisch mit seinem *Granulobacter saccharobutyricum*, den er aus Getreide erhalten, auch nach der chemischen Seite auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

<sup>1)</sup> C. B. Baot. 13, 171.



Hr. Beyerinck hatte die Freundlichkeit, mir eine Reinkultur, zwar nicht des eigentlichen *G. saccharobutyricum*, aber eines diesem sehr nahe stehenden Bacillen, zur Verfügung zu stellen. Mikroskopisch zeigte er wenig Unterschied von dem butylicus, ausser dass hier die Spindelformen weit öfter auftraten, als bei dem Fitz'schen Mikroben. Entscheidend musste die Glyceringährung sein.

Mehrere nach dieser Richtung angestellte Versuche ergaben, dass der Beyerinck'sche Bacillus nur Aethylalkohol, aber keine Spur Butylalkohol erzeugte. Dagegen setzt der Fitz'sche Traubenzucker nicht in butylalkoholische Gährung, während dieses von dem Granulobacter angegeben wird. Die beiden Mikroben können also nicht identisch sein. Ebenso wenig aber kann eine Uebereinstimmung mit dem von Beyerinck beschriebenen Granulobacter butylicum möglich sein, weil letzterer aus Stärke Butylalkohol fabricirt, während der bacillus butylicus Stärke überhaupt nicht angreift. (Fitz, B. 1882 I. 880.)

Bei der Destillation des vergohrenen Traubenzuckers gehen mit den Aethylalkohol- und Wasser-Dämpfen fettartige Partikel über, welche als Flocken im Destillate, oder als dünne Decke darauf schwimmen. Obschon die Menge sehr gering ist, so gelang es doch, sie auf einem Filter zu sammeln und aus Alkohol umzukrystallisiren. Die Substanz bildet dann fettglänzende krystallinische Ueberzüge auf den Glasgefässen.

Zur Analyse reichte die Menge nicht aus, doch konnte der Schmelzpunkt zu 60° bestimmt werden. Es ist höchst wahrscheinlich, dass von dem Bacillus aus Traubenzucker etwas Palmitinsäure erzeugt wird, welche mit Wasserdämpfen sich verflüchtigt.

Durch Zufall begegnete ich dem bacillus butylicus noch in einem anderen Material. Mit der mikroskopischen Untersuchung von morschem Holz beschäftigt in der Hoffnung, aus diesem Cellulose vergärende Organismen zu gewinnen, fiel mir die Aehnlichkeit einzelner Bacterien mit dem butylicus auf. Sie kommen neben dem bac. subtilis ziemlich häufig vor. Die Kultur hat in der That die Identität mit dem butylicus ergeben, wie besonders auch die Glyceringährung evident erwiesen hat. Es genügte schon, etwas zerriebenes Holz einzusäen, um Glycerin in Gährung zu versetzen; unter den Producten fand sich auch normaler Butylalkohol, allerdings in geringer Menge.

Zu den Cellulose spaltenden Organismen scheinen diese Bacillen freilich nicht zu gehören, wenigstens haben die dahin zielenden Versuche bislang nur negative Resultate ergeben.

## 79. O. Emmerling: Ueber Schimmelpilzgährung.

Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium, vorgelesen vom Verfasser.)

Es ist bekannt, dass gewisse Schimmelpilze unter abnormen Lebensbedingungen Alkoholgährung hervorrufen können, dass sich unter ihnen besonders einige Mucorarten hervorthun, welche bei Sauerstoffabschluss in zuckerhaltigen Flüssigkeiten eigenthümliche hefeartige Formen annehmen (die sogenannte Kugelhefe) und den Zucker zu Alkohol vergähren. Fitz und Brefeld, sowie A. Mayer haben in dieser Richtung sehr interessante Untersuchungen chemischer und botanischer Art angestellt, indem sie gleichzeitig die Menge des entstehenden Alkohols und die Alkoholgrenze bestimmten, bis zu welcher der Pilz ohne Schädigung existiren kann. Fitz bewies, dass die Schimmelpilze nur der Salpetersäure als Stickstoffnährquelle bedürfen, auch hat er gelegentlich die Entstehung von Bernsteinsäure bei der Gährung beobachtet.

Da zu einer wahren durch Hefe hervorgerufenen alkoholischen Gährung nach Pasteur bekanntlich nicht nur die gleichzeitige Production von Glycerin und Bernsteinsäure gehört, sondern auch ein bestimmtes, innerhalb gewisser Grenzen schwankendes Verhältniss zwischen Alkohol und letzteren beiden obwaltet, so schien es mir von Interesse, zu untersuchen, ob auch bei der Schimmelpilzgährung ein derartiges Verhältniss existirt, wenn, was bislang nicht bekannt war, überhaupt in diesem Falle Glycerin gebildet wird.

Als Gährungserreger benutzte ich den aus frischem Pferdedünger leicht rein zu erhaltenden *Mucor racemosus*.

Sporangien desselben wurden in eine Lösung von 100 g Rohrzucker, 2 g Kaliumphosphat, 1 g Magnesiumsulfat und 5 g Kaliumnitrat in 1500 g Wasser eingetragen. Die Flüssigkeit befand sich in einem Kolben, in dessen doppelt durchbohrten Pfropfen sich ein mit Hahn versehenes kurzes Rohr und eine Art Sicherheitstrichter mit grosser kugelförmiger Erweiterung befanden.

Nachdem bei 25° starke Entwicklung des Pilzes eingetreten war, wurde die Luft durch Wasserstoff verdrängt und der Kolben wieder bei 25° stehen gelassen. Nach wenigen Tagen begann in Folge von Gasentwicklung die Flüssigkeit im Kugelrohr zu steigen, weshalb durch Oeffnen des Hahns das Niveau wieder hergestellt werden musste. Luft konnte hierbei nicht eindringen. Das Gas bestand lediglich aus Kohlensäure. Die Gährung dauerte über drei Wochen und wurde dann immer schwächer. Die Flüssigkeit wurde destillirt, das Destillat mit Pottasche versetzt und wieder destillirt, wobei zuletzt 100 ccm einer alkoholischen Flüssigkeit erhalten wurden vom spec. Gew. 0.9691 bei 15°. Es entspricht dies einem Alkohol-



gehalt von 22 pCt. Da diese aus 1500 g Flüssigkeit stammten, so enthielten diese ursprünglich 1.46 pCt. Alkohol.

Der Destillationsrückstand, vom Pilzmycel durch Filtriren befreit, wurde mit basischem Bleiacetat versetzt, der Niederschlag gesammelt und in Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach starkem Eindampfen wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, welcher 0.31 g reine Bernsteinsäure hinterliess.

Um schliesslich Glycerin nachzuweisen und zu bestimmen, wurde das Filtrat vom Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff entbleit und im Vacuum bis auf ca. 200 ccm verdampft. Da noch viel Zucker vorhanden war, wurde gelöschter Kalk zugesetzt und mit reichlichen Mengen Alkohol ausgezogen. Die Alkoholauszüge, verdampft, hinterliessen noch eine zuckerhaltige Masse, weshalb die Operation wiederholt wurde.

Die nun gewonnene Alkohollösung trübte sich auf Zusatz der gleichen Menge Aether und wurde deshalb filtrirt. Beim Verdunsten der Alkohol-Aetherlösung unter den bei Glycerinbestimmungen üblichen Cauteilen hinterblieb 1.83 g noch etwas gelb gefärbtes Glycerin (erkannt an der Acroleinreaction.)

Es ist somit das Verhältniss des Alkohols zu Glycerin und Bernsteinsäure bei Mucorgährung wie folgt gefunden worden: Alkohol 22, Glycerin 1.83, Bernsteinsäure 0.31, d. h. es beträgt das Glycerin 8.3 pCt., die Bernsteinsäure 1.4 pCt. vom Alkohol. Dieselben Verhältnisse finden sich durchschnittlich auch bei der Hefegährung; die Schimmelpilzgährung ist also eine der letzteren durchaus analoge.

#### 80. A. Wohl: Das Gesetz der Contraction beim Lösen von Zucker in Wasser.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ueber die Gesetzmässigkeit, welche zwischen dem Gehalt wässriger Lösungen und ihrem spec. Gewichte besteht, ist bekanntermaassen ausserordentlich viel gearbeitet worden. In einzelnen Fällen, z. B. bei einer ganzen Reihe von Salzen, ergab sich die Aenderung des spec. Gewichtes als annähernd additive Eigenschaft, aber in keinem Falle ist es bisher gelungen, ein einfaches und rationelles Gesetz aufzufinden, das für eine Lösung im ganzen Umfange von der niedrigsten bis zur höchsten Concentration die eintretende Raumveränderung einigermaassen genau wiedergiebt. Die eingehenden Untersuchungen von Mendelejeff über das spec. Gewicht der verdünnten Schwefelsäure und des verdünnten Alkohols führten in beiden Fällen zur Aufstellung einer ganzen Reihe besonderer Gleichungen neben-



einander. Jede Gleichung umfasst nur ein beschränktes Intervall von Concentrationen. Zur Erklärung wurde von Mendelejeff die Existenz verschiedener bestimmter Hydrate in der Lösung angenommen, durch deren Uebergang ineinander bei Aenderung der Concentration die Aenderung der Constanten herbeigeführt wird. Die besonders von Pickering weiter geführte Hydrattheorie ist von anderer Seite lebhaft bestritten, und es ist geltend gemacht worden, dass die besonderen Umstände, welche die einfache Gesetzmässigkeit der Raumveränderungen verdecken, bei der Schwefelsäure mit der elektrolytischen Dissociation, beim Alkohol mit der Association der Flüssigkeitsmolekeln zusammenhängen dürften.

Es schien mir aussichtsvoller, für die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Concentration und spec. Gewicht der Lösungen zunächst von einer Substanz auszugehen, für die weder elektrolytische Dissociation noch Association als Störungfunctionen wesentlich in Frage kommen konnten. Eine solche Substanz ist bekanntermaassen der Rohrzucker. Ueber das spec. Gewicht seiner Lösungen liegen besonders eingehende Arbeiten vor, da die genaue Kenntnis desselben für technische Fragen wichtig ist. Auf Grund älterer, von Gerlach herrührender Bestimmungen hat C. Scheibler in neuerer Zeit eine bis in die 4. Decimale gut übereinstimmende empirische Tabelle berechnet, welche die spec. Gewichte für 15° C. bezogen auf das Volumen des Wassers bei gleicher Temperatur wiedergibt und den weiter unten folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt ist.

Natürlich sind die Zahlenangaben für das spec. Gewicht, wie sie üblicherweise für die praktische Benutzung vorliegen, von vornherein wenig geeignet, einfache Beziehungen zum Procentgehalt hervortreten zu lassen; man muss vielmehr, wie auch Ostwald in seinem Lehrbuche hervorhebt, zunächst von den spec. Gewichten zu ihren reciproken Werthen, dem spec. Volumen, übergehen, um überhaupt aus dem Vergleich der Werthe Schlüsse ziehen zu können. Bezeichnet  $s$  das spec. Gewicht der Lösung, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur als Einheit, wie es in der Scheibler'schen Tabelle verzeichnet ist, so stellt  $v = \frac{1}{s}$  das spec. Volum dar, d. i. den Raum, den 1 g der Lösung einnimmt, bezogen auf den Raum von 1 g Wasser bei gleicher Temperatur. Bezeichnet im gleichen Sinne  $s_1$  das spec. Gewicht des Zuckers, so ist  $v_1 = \frac{1}{s_1}$  das spec. Volumen desselben, und für eine Lösung von  $x$  Gehalt ist  $\frac{x}{s_1} = x \cdot v_1$  das Volumen, das von dem in 1 g Lösung enthaltenen Zucker erfüllt wird. Die Menge des in der Lösung enthaltenen Wassers ist  $(1 - x)$ , das Volumen desselben ebenfalls  $(1 - x)$ , da Wasser von der grade

vorliegenden Temperatur ja zur Einheit gewählt wurde. Würden sich Zucker und Wasser ohne Contraction mischen, so wäre die Summe der Volumina der Bestandtheile  $V = xv_1 + (1 - x)$  zugleich das Volumen von 1 g Lösung. Thatsächlich weicht das Volumen der Lösung  $v$  von der Summe der Volumina der Bestandtheile  $V$  ab, und die Differenz  $V - v = dv = xv_1 + (100 - x) - v$  stellt die positive oder negative Raumveränderung dar, deren Gesetz festgestellt werden soll.

Nimmt man nun als spec. Gewicht des Zuckers bezogen auf Wasser den Werth, der sich für festen Zucker ergibt, so wird die Raumveränderung  $dv$  sehr klein und wechselnd positiv oder negativ. Das lässt den Schluss zu, dass in diesem Falle durch die so berechnete Grösse  $dv$  nicht die Wirkung eines einfachen und einheitlichen Vorganges gemessen wird. Es ist anzunehmen, dass das so berechnete  $dv$  vielmehr die Differenz darstellt zwischen der Raumverminderung (Contraction), welche durch die Wirkung von Zucker und Wasser aufeinander bedingt wird, und der Raumvermehrung (Dilatation), welche den Uebergang des festen Zuckers in den flüssigen Zustand begleitet. Es war also zunächst erforderlich, um diese Complication auszuschliessen, für  $v_1$  das Volumen des flüssig gedachten Zuckers in Rechnung zu stellen. Natürlich wäre es unrichtig, dieses so berechnen zu wollen, dass man für irgend eine Concentration vom Volumen der Lösung das Volumen des darin enthaltenen Wassers in Abzug bringt. Eine solche Zahl wäre ja das Volumen des flüssiggedachten Zuckers, vermindert um die Contraction, deren richtiger Werth erst gefunden werden soll, und muss demnach, je nach der Concentration, die der Rechnung zu Grunde liegt, schwanken. Aber auch wenn man aus einer Reihe so gefundener und mit diesem variablen Fehler behafteter Werthe das Mittel nimmt, kann man nicht zu einer von Willkür freien Zahl gelangen. In dieser Art hatte Heritsch<sup>1)</sup> und nach ihm Unnow bei ihren Untersuchungen über das spec. Gew. der Salzlösungen das Volumen des flüssig gedachten Salzes zu berechnen gesucht. Immerhin war das aber eine Annäherung und auf Grund derselben erkannte Heritsch, dass die Grösse der Contraction zu der Function  $p(100 - p)$  in Beziehung steht, wenn  $p$  den Procentgehalt an Salz bedeutet. Für Zuckerlösungen aber giebt seine Formel  $C = A \cdot p \cdot (100 - p)$  keine brauchbare Uebereinstimmung, welchen Werth von  $v_1$  man auch für das spec. Gew. des Zuckers einsetzen mag.

Der Einwand einer willkürlichen Beeinflussung des erhaltenen Werthes ist nicht mehr zu erheben, wenn man die Dichte des flüssig gedachten Rohrzuckers berechnet durch Extrapolation einer

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 1889, 36, 115.



empirischen Gleichung, die das Verhältniss zwischen Procentgehalt und spec. Gewicht mit genügender Genauigkeit darstellt. Eine zweite Frage ist es, ob der so erhaltenen Zahl eine physicalische Bedeutung zukommt. Das hängt davon ab, ob der wirkliche Vorgang mit Recht so zerlegt gedacht werden kann, dass der Rohrzucker als Flüssigkeit von constanter Dichte in Lösung geht, und dann eine einfache Wirkung zwischen Wasser und flüssig gedachtem Rohrzucker eintritt. Trifft dies zu, dann war allerdings zu erwarten, dass beim Einsetzen von 1 für  $x$  aus der empirischen Gleichung der Einfluss der Contractionswirkung herausfallen, und ein für alle Concentrationen gültiger Werth für die Dichte des flüssig gedachten Rohrzuckers sich ergeben würde, weil ja die genügend genaue empirische Gleichung das rationelle Gesetz implicite enthalten muss. Die Extrapolation seiner empirischen Gleichung bis zu  $x = 1$  (100 pCt.) hat bereits Scheibler ausgeführt, und er giebt für die Dichte des flüssig gedachten Zuckers den Werth 1.56165, während derselbe für festen Rohrzucker entsprechend zu 1.582 anzugeben wäre.

Aus  $s_1 = 1.56165$  folgt das spec. Volumen des flüssig gedachten Zuckers  $v_1 = 0.64035$  und

$$dv = x \cdot v_1 + (1 - x) - v = 0.64035 x + (1 - x) - v = (1 - 0.35965 x - v).$$

Die Einführung des Werthes 0.64035 für  $v_1$  führte unmittelbar zur gesuchten Beziehung. Denn über das Gesetz, nach dem flüssiger Zucker und Wasser auf einander einwirken würden, war ich mir längst zuvor klar geworden, ohne dasselbe mangels jener Einführung rechnermässig genügend bestätigen zu können. Ich gebe zunächst die Werthe von  $100 dv$  für verschiedenen Procentgehalt.

$100 x =$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{2}$	1	5	10	20	30
$100 dv =$	0.00304	0.0148	0.0288	0.1414	0.2746	0.5159	0.7141
$100 x =$	40	50	60	70	80	90	
$100 dv =$	0.8586	0.9342	0.9358	0.8504	0.6703	0.3892	

Für die Ableitung von  $dv$  als Function von  $x$  ging ich von folgender Erwägung aus:

Der Zustand eines Systems wird bedingt durch das Gleichgewicht zwischen der Gravitationswirkung der einzelnen Atome auf einander und dem Binnendruck des Aethers für die betreffende Temperatur. Werden zwei solche Systeme bei constanter Temperatur gemengt, so kommt als neue Wirkung die Gravitation zwischen den Atomen des einen und des anderen Systemes hinzu. Es muss also, damit wieder Gleichgewicht eintritt, proportional der Gravitationswirkung der verschiedenartigen Atome auf einander der Binnendruck wachsen, und demnach in gleichem Verhältniss das Volumen abnehmen. Die Gravitationswirkung gemengter Massen auf einander erfolgt in erster Annäherung nach dem Massenwirkungsgesetz, ist also propor-



tional dem Product der räumlichen Concentrationen und nicht proportional dem Product der Massen wie Heritsch annahm.

Es ergibt sich daraus, dass die Contraction  $dv$  bezogen auf die Raumeinheit, also die Grösse  $\frac{dv}{V}$ , proportional sein wird dem Product aus  $\frac{x}{V}$ , d. i. dem in der Raumeinheit enthaltenen Antheil an Zucker und  $\frac{(1-x)}{V}$ , d. i. dem in der Raumeinheit enthaltenen Antheil an Wasser oder, wenn  $\alpha$  die Constante für die Wirkung von Wasser und Zucker auf einander darstellt,

$$\frac{dv}{V} = \alpha \cdot \frac{x \cdot (1-x)}{V^2},$$

$$dv = \alpha \cdot \frac{x \cdot (1-x)}{V},$$

$$\alpha = \frac{dv \cdot V}{x \cdot (1-x)},$$

oder wenn für  $dv$  und  $V$  ihre Werthe eingeführt werden

$$\alpha = \frac{(1 - 0.35965 x) \left(1 - 0.35965 x - \frac{1}{s}\right)}{x \cdot (1-x)}$$

Es werden so die folgenden Werthe für  $\alpha$  erhalten:

100 x =	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{3}$	1	5	10	20	30
100 $\alpha$ =	0.304	0.297	0.290	0.292	0.294	0.300	0.303
100 x =	40	50	60	70	80	90	
100 $\alpha$ =	0.306	0.306	0.306	0.303	0.298	0.296	

Der wahrscheinlichste Werth der Constanten  $\alpha$  beträgt 0.00303. Die Abweichungen fallen dann in die Fehlergrenze, die für die experimentell bestimmte Grösse  $v = \frac{1}{s}$  maassgebend ist. Vergleicht man, wie Scheibler das durchgeführt hat, die aus seiner empirischen Gleichung abgeleiteten Werthe mit den von Gerlach aus den gleichen Grundwerthen durch graphische Interpolation ermittelten, so treten Abweichungen bis zur vierten Decimalen auf; durch die Schwankungen von  $\alpha$  werden die Werthe von  $s$  innerhalb der gleichen Grössenordnung beeinflusst, d. h. im allgemeinen erst in der fünften Decimalen. Die grösste Abweichung zwischen berechnetem und gefundenem spec. Volumen liegt bei  $100x = 50$  mit 0.00010.

Man kann also mit befriedigender Genauigkeit die Contraction der Zuckerlösungen darstellen durch die Formel:

$$dv = 0.00303 \frac{x(1-x)}{1-\sigma x},$$

wobei

$$\sigma = 0.35965 = 1 - \frac{1}{s}$$

und  $s$  das spec. Gewicht des flüssig gedachten Rohrzuckers ist. Nun ist

$$dv = 1 - \sigma x - v,$$

man erhält also

$$v = (1 - \sigma x) - \frac{0.00303 x \cdot (1 - x)}{(1 - \sigma x)}$$

und für den reciproken Werth, also für das spec. Gewicht der Zuckerslösung

$$s = \frac{(1 - \sigma x)}{(1 - \sigma x)^2 - 0.00303 x (1 - x)}$$

Berlin, I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

#### Sl. C. Harries: Berichtigung.

(Eingegangen am 25. Februar.)

In der Abhandlung »Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron«, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. Fritz Lehmann im vorletzten Heft der Berichte publicirt habe, sprach ich am Schluss die Vermuthung aus, dass das Einwirkungsproduct von alkoholischer Hydroxylaminlösung auf Mesityloxyd in der Kälte das Diacetonhydroxylamin sei. Um einem Missverständniss vorzubeugen, füge ich hinzu, dass diese neue Substanz in grösserer Menge nur unter Einhaltung ganz besonderer Versuchsbedingungen entsteht, während für gewöhnlich immer das Mesityloxim von Naegeli als Hauptproduct gewonnen wird.

## Sitzung vom 8. März 1897.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet:

- Frl. Rock, A., }  
Hr. Maass, E., } Berlin;
- » Górski, St. von, Charlottenburg;
  - » Kalckow, F., Halle a. S.;
  - » Harrassowitz, O., Leipzig;
  - » Schmidt, W.,
  - » Bran, Fr.,
  - » Peck, E.,
  - » Herold, W.,
  - » Stauch, H.,
  - » Kayser, Ed.,
  - » Matthes, H.,
  - » Trantom, W.,
- } Jena;
- » Katz, Dr. A., Görlitz;
  - » Goldschmidt, Rob., Brüssel;
  - » Fette, Dr. A., Biebrich;
  - » Burk, Milo C., Göttingen;
  - » Nahur, Fred., Chicago;
  - » Patten, H. E., Elgin;
  - » Romyn, Dr. G., Apeldoorn;
  - » Hirtz, Dr. H., Heidelberg;
  - » Weise, Dr. J., Oestrich;
  - » Monnet, P.,
  - » Koetschet, J.,
- { St. Fons;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die HHrn.:

Ryan, Hugh, Queens College, Galway (durch A. Senier und F. Tiemann);

Lehmkuhl, Dr. J. N., Parkstr. 81, Arnhem (Holland) (durch S. Gabriel und P. Jacobson);



- Samuel, Ernst, Arcisstr. 1, München (durch O. Manasse und R. Willstätter);
- Brüll, Julius, Mineralölraffinerie, Pardubitz (durch P. Friedländer und P. Jacobson);
- Fireman, Dr. Peter, Columbian University, Washington (durch H. Stokes und C. Munroe);
- Karlstein, Alfred, Goethestr. 1, III, Leipzig (durch J. Stobbe und H. Derlon);
- Berwerth, Prof. Dr. Fritz, Burgring 7, Wien I (durch P. Jacobson und R. Stelzner);
- Hau Eisen, Eugen, Helmstr. 10, II,
- Wolpert, Ernst, Auf dem Berg 17,
- Obermiller, Gustav, Hauptstr. 2,
- Tscherning, Albert, Obere Karlstr. 21, Erlangen  
(durch  
O. Fischer  
und  
M. Busch);
- Stern, Hermann, Hauptstr. 45,
- Lehrmann, Wilhelm, Obere Karlstr. 10,
- Lusch, Otto, Theaterplatz 3,
- Breitenbach, Paul, Harfenstr. 4,
- Benker, Karl, Halbmondstr. 4,
- Hecht, Georg, Herrenstr. 3,
- Deiter, Joseph, Apfelstr. 4,
- Robert, Hermann, Hauptstr. 152,
- Jacobsen, L., Assistent am Chem. Laborat. der Landwirtschaftl. Hochschule; Bülowstvej 11. Kopenhagen (durch S. Jörgensen und S. Sørensen);
- Gonset, Dr. A., 27 Quai de la Guillotière, Lyon (durch A. Pictet und C. Graebe);
- Gazzolo, Frank, H., 39 Irving St., Cam-
- Soch, Charles, A., } Boylston } bridge,
- Sylvester, J. P., } Hall } Mass.
- Wheeler, A. S., 49 Wendell St. } (U.S.A.); } (durch
- Holmes, W. B.; 39 William St., Cambridge- } C. Loring
- fort, Mass. (U. S. A.), } Jackson
- Ittner, Martin H., c. o. Colgate & Co., Jersey } und H. B.
- City, N. J. (U. S. A.), } Hill).
- Gallivan, Frank B., 113 Third St., S. O., }
- Boston, Mass. (U. S. A.). }
- Boos, Dr. William J., 600 Centre St.,
- Jamaica Plain, Mass. (U. S. A.).

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 2. März 1897 und das folgende Schreiben, welches Hr. C. Scheibler an den Präsidenten der Gesellschaft gerichtet hat:

An  
den Präsidenten der Deutschen chemischen Gesellschaft,  
Herrn Geheimrath Prof. Dr. Victor Meyer,  
Heidelberg.

Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft hat mir am 15. Februar d. J., wo ich mein 70. Lebensjahr vollendete, die grosse Ehre erwiesen, durch eine Deputation eine in den herzlichsten Worten abgefasste, künstlerisch ausgeführte Adresse als Glückwunsch an mich zu richten und hat mich dadurch aufs freudigste überrascht und zu lebhaftem Danke verpflichtet.

Gestatten Sie, dass ich diesen Dank hier ausspreche und demselben die Versicherung hinzufüge, dass das mir entgegen gebrachte Wohlwollen des Vorstandes ein Sporn für mich sein wird, mich mit allen Kräften und bestem Können dem ferneren Gedeihen der Deutschen chemischen Gesellschaft zu widmen.

In grösster Hochachtung

Ihr ergebener

C. Scheibler.

Der Vorsitzende begrüsst den inzwischen erschienenen auswärtigen Vicepräsidenten, Hrn. J. Volhard aus Halle a. S.

Der Vorsitzende:  
C. Liebermann.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

Auszug aus dem  
Protocoll der Vorstands-Sitzung  
vom 2. März 1897.

Anwesend die Herren Vorstandsmitglieder: C. Liebermann, S. Gabriel, G. Kraemer, B. Lepsius, A. Pinner, C. Scheibler, H. Thierfelder, H. Wichelhaus, W. Will, sowie der General-Secretär Herr P. Jacobson.

Auszug aus No. 17. Der Vorstand beschliesst,

- a) dass fortan im Centralblatt Verzeichnisse der in Buchform erscheinenden Publicationen gebracht werden sollen.
- b) dass fortan der jährlich erscheinende Bibliotheks-Katalog mit dem Jahresregister der *Berichte* fortlaufend paginirt erscheinen soll.

Auszug aus No. 18. Der Vorstand nimmt Kenntniss von Verhandlungen, die zu dem Ergebniss geführt haben, dass künftig im

Centralblatt nicht nur über diejenigen Patente, welche zur Charakterisirung von chemischen Verbindungen oder Vorgängen beitragen, inhaltlich referirt werden soll, sondern ausserdem auch alle sonstigen Patente, die zur chemischen Industrie in Beziehung stehen, mit vollen Titeln registrirt werden sollen.

25. Der Vorstand beschliesst, dass wegen der Hundertjahr-Feier zum Gedächtniss Kaiser Wilhelms I. die auf den 22. März angekündigte Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft ausfallen, jedoch sowohl am 22. März wie am 12. April je ein Heft der »Berichte« zur Ausgabe gelangen soll.

Der Vorsitzende.  
C. Lieberman.

Der Schriftführer.  
A. Pinner.

---

## Mittheilungen.

### 82. M. Maercker: Die Fortschritte der Agriculturchemie in den letzten 25 Jahren.

(Vortrag gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin am 8. Februar 1897.)

Es wird unmöglich sein, in der kurz bemessenen Zeit einer Abendstunde, die gesammten Fortschritte der Agriculturchemie in den letzten 25 Jahren darzulegen, und ich muss mich deshalb darauf beschränken nur die wesentlichsten Fortschritte der Agriculturchemie und Landwirthschaft zu kennzeichnen. Ich bemerke dabei vorweg, dass ich mich nicht lediglich auf diejenigen Fortschritte beschränken kann, welche die Chemie in der Anwendung auf die Landwirthschaft gemacht hat, denn der Begriff der Agriculturchemie ist ein weiterer, als ihr Name besagt, und es sind namentlich die physiologischen Wissenschaften oft noch mehr als die Chemie, welche seitens der Agriculturchemiker im Interesse der Landwirthschaft bearbeitet werden. Es kommt noch hinzu, dass auch alle wirthschaftlichen Fragen der Gegenwart, soweit sie die Landwirthschaft angehen, gewisse Forderungen an die Agriculturchemie stellen, welchen sich dieselbe nicht entziehen kann.

Ich berichte zunächst über die Fortschritte der Pflanzenernährungslehre. Die Aufgabe, welche die Agriculturchemie hierbei zu erfüllen hat, ist, festzustellen, welche Nährstoffe, in welchen Formen und Mengen für die höchste Pflanzenproduction erforderlich sind. Diese



Versuche sind allerdings schon seit längerer Zeit in Angriff genommen, haben aber ihre wesentlichste Förderung und Lösung erst in den letzten 25 Jahren gefunden und zwar durch die Anwendung der Wasserculturmethode, nach dem Vorgange von Sachs, Knoop und Nobbe und der Sandculturmethode nach des verstorbenen Hellriegel's Vorgange. Durch diese Versuche, welche man in absolut reinen Medien ausführte, ist festgestellt, welche Nährstoffe von der Pflanze nicht allein gebraucht werden, sondern auch, welche Rolle die Einzelstoffe, deren die Pflanze für ihr Bildungsleben bedarf, in der Zelle spielen. Diese Untersuchungen sind nun in den letzten Jahrzehnten soweit gefördert, dass wir nicht allein ganz genau wissen, welche Stoffe die Pflanze zu ihrer Ernährung gebraucht, sondern auch für die meisten, allerdings nicht für alle Nährstoffe, wozu sie von der Pflanze gebraucht werden. So wissen wir z. B. bestimmt, dass die Phosphorsäure zur Bildung der Stickstoffsubstanz in der Pflanze unentbehrlich ist; die Eiweissstoffe, welche ja die Grundlage des Stoffwechsels bilden, entstehen offenbar aus einer phosphorsäurehaltigen Zwischenverbindung, auf welche z. B. das im Protoplasma regelmässig auftretende Lecithin hinweist. Die Rolle des Eisens und Schwefels ist von selbst klar, weil das Eisen ein Bestandtheil des Chlorophylls, der Schwefel ein solcher der Eiweissstoffe ist. Lange zweifelhaft war man dagegen über die Rolle des Calciums; dieses ist unzweifelhaft ein für die Pflanze unentbehrliches Element, aber die neueren Untersuchungen haben das interessante Resultat zu Tage gefördert, dass diese Unentbehrlichkeit weniger darauf zurückzuführen ist, dass das Calcium ein für die Bildung bestimmter Stoffe in der Pflanze nothwendiges Element ist, als dass es sozusagen eine medizinische Wirkung ausübt, indem es die, auch für die Pflanze giftige Oxalsäure, welche regelmässig als intermediäres Oxydationsproduct der Kohlenhydrate auftritt, als unlösliches Calciumoxalat festlegt. Man glaubte früher, dass das Calcium eine wichtige Rolle bei der Function der Blätter spiele, weil die Blätter der Hauptsitz des Calciums in der Pflanze sind, aber da die Blätter andererseits auch der Hauptsitz der Oxalsäurebildung sind, ist es naturgemäss, dass sich in ihnen auch die grösste Calciummenge findet.

Die Rolle des Kaliums, eines der wichtigsten Nährstoffe der Pflanze, ohne welches es dieselbe niemals zu einer nennenswerthen Entwicklung bringt, ist auch in der jüngsten Zeit durch Hellriegel aufgeklärt. Man wusste zwar früher, dass alle kohlehydratführenden Pflanzen zu ihrer Entwicklung reichliche Kalimengen gebrauchen und vermuthete daraus, dass das Kali in einer bestimmten Beziehung zur Bildung dieser Stoffgruppe stehe, aber der Nachweis, dass dem so sei, ist erst vor 3 Jahren von Hellriegel erbracht, der bei seinen exacten Vegetationsversuchen mit Zuckerrüben nachwies, dass wenn

man schrittweise der Rübenpflanze das Kali in der Düngung entzieht, bei einem gewissen Punkte neben der Production von Trockensubstanz einseitig die Production von Zucker sinkt, sodass also die Beziehung des Kalis zur Kohlehydratbildung hierdurch bestimmt erwiesen ist. Damit soll allerdings nicht gesagt sein, dass dieses die einzige Function des Kaliums in der Pflanze sei, denn in jedem Protoplasma finden sich aesehnliche Kalimengen, und eine Protoplasmathätigkeit ohne die Anwesenheit von Kali ist überhaupt undenkbar.

Die Magnesia scheint eine gewisse Rolle bei der Bildung der Stickstoffverbindungen der Körner zu spielen, da sich in den Körnern regelmässig grosse Mengen von Magnesiumphosphat vorfinden, aber sie scheint auch noch zu anderen Functionen in der Pflanze benutzt zu werden, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist.

Dass der Stickstoff ein absolut unentbehrlicher Nährstoff ist, ergibt sich ganz von selbst daraus, dass die Eiweissstoffe Stickstoffverbindungen sind. Ohne genügende Stickstoffmengen ist eine Bildung von Protoplasma mit seinen mannigfachen, zart organisirten Stickstoffverbindungen unmöglich, und von diesen geht ja überhaupt der ganze Stoffwechsel der Pflanze aus.

Unerklärt ist noch die Rolle des Chlors in der Pflanze. Wenn man von demselben behauptet hat, dass es zur Bildung und zum Transport des Stärkemehls in der Pflanze nothwendig sei, haben neuere Untersuchungen diese Rolle doch einigermaassen zweifelhaft gemacht.

Ziemlich unwesentlich scheint auch die Rolle des Natriums und der Kieselsäure in der Pflanze zu sein, denen man ganz bestimmte Functionen nicht beizumessen hat, die aber unter Umständen doch auch ihren Nutzen ausüben können. So hat P. Wagner für das Kalium nachgewiesen, dass ein Theil desselben durch Natrium ersetzt werden könne, sodass eine Pflanze die höchste Production mit geringeren Kaliummengen erreicht, wenn daneben gewisse Mengen Natrium vorhanden sind. Vor allem aber wirken obige Stoffe dadurch nützlich, dass die Pflanze mineralische Nährstoffe für zweierlei Zwecke zu gebrauchen scheint. Einerseits stehen, wie wir oben gesehen haben, gewisse Mineralstoffe in bestimmter Beziehung zur Bildung bestimmter Stoffe in der Pflanze, andererseits aber scheint die Pflanze ein allgemeines Mineralstoffbedürfniss zu haben, welches man den »Mineralstoffhunger« nennen könnte. Dieser braucht nicht durch bestimmte Stoffe, sondern überhaupt durch die Allgemeinheit der Mineralstoffe gestillt zu werden. Man wird dieses am besten an einem Beispiel aus Emil Wolff's Versuchen ersehen. Emil Wolff fand bei seinen Vegetationsversuchen, dass zur Production von 100 Theilen Trockensubstanz der Haferpflanze 0.5 g Phosphorsäure erforderlich



waren, wenn er die übrigen Mineralstoffe, nämlich das Kalium, Calcium, Magnesium und die Schwefelsäure im Ueberschusse gab, und für diese Nährstoffe stellte er folgende Mengen als zur Production von 100 Th. Hafer-Trockensubstanz (jedes Mal beim Ueberschuss der übrigen Nährstoffe) erforderlich fest:

Phosphorsäure . . . . .	0.50 g
Kali . . . . .	0.80 »
Kalk . . . . .	0.25 »
Magnesia . . . . .	0.20 »
Schwefelsäure . . . . .	0.20 »
Summa	1.95 g

Danach wären also zusammen 1.95 g Mineralstoffe erforderlich, um 100 Th. Hafer-Trockensubstanz zu erzeugen; eine Haferpflanze mit nur 1.95 pCt. Mineralstoffen in der Trockensubstanz giebt es aber überhaupt in der Natur nicht, und das Mindeste, das eine normale Haferpflanze enthält, sind 3 pCt. Mineralstoffe; dem entspricht es auch, dass man mit obigen 1.95 pCt. Mineralstoffen nur etwa 65 Th. Hafer-Trockensubstanz erzeugen kann. Wenn man nun aber daneben 1.05 g an und für sich indifferenten Mineralstoffe, nämlich Natronsalze oder Kieselsäure, den Pflanzen darreicht, dann erzielt man damit die volle Production von 100 Hafer-Trockensubstanz. Jene 1.05 g haben somit keine bestimmte Function in der Pflanze auszuüben, sondern dienen dazu, den allgemeinen Mineralstoffhunger, welchen die Pflanze besitzt, zu sättigen, und beweisen, dass die Rolle der Mineralstoffe in der Pflanze eine doppelte ist. Diese Beobachtung hat eine gewisse Tragweite für die Praxis der Landwirthschaft, denn sie lehrt, dass wenn man das Nährstoffbedürfniss der Pflanze durch ganz reine Nährstoffe decken will, man dabei verschwenderisch arbeitet, denn man muss von diesem kostbaren Stoffe mehr geben, als für die besonderen Zwecke, welche diese Stoffe in der Pflanze auszuüben haben, erforderlich sind und durch dieselben auch den Mineralstoffhunger sättigen. Solches kann natürlich sehr viel billiger durch indifferente Stoffe — Natronverbindungen und Kieselsäure — geschehen, und es ergiebt sich z. B. daraus, dass es unwirtschaftlich wäre, zur Düngung reine Kalisalze zu verwenden; denn die Rohsalze enthalten ja die Stoffe, welche den Mineralstoffhunger sättigen, in reichlichen Mengen, und man kommt demnach mit denselben billiger zum Ziel.

Die Untersuchungen über das Bildungsleben der Pflanzen sind in den letzten Jahren in wesentlicher Weise durch schöne Untersuchungen über den Zerfall der Stickstoff-Substanz im Stoffwechsel der Pflanze ergänzt worden, an denen sich hauptsächlich Ernst Schulze in Zürich betheiligt hat. Diese Untersuchungen haben uns namentlich ein grosses Material über die Spaltungsproducte der Eiweissstoffe der



pflanzlichen Zellen geliefert und bilden wichtige Bausteine, um der-  
einst die Constitution der Eiweissstoffe zu erforschen. Als bemerkens-  
werthes Resultat der Untersuchungen von Ernst Schulze ist zu  
verzeichnen, dass als Stoffwechselproducte der nicht grünen pflanz-  
lichen Zelle im wesentlichen dieselben Stoffe auftreten, wie in der  
thierischen Zelle, welche von Baumann und anderen nachgewiesen  
sind; es scheint also der Stoffwechsel der pflanzlichen Zelle ganz  
ähnlich und nach denselben Gesetzmässigkeiten zu verlaufen, als der-  
jenige der thierischen Zelle.

Ich gehe nunmehr zu den hauptsächlichsten Fortschritten auf  
dem Gebiet der Bodenkunde und Düngerlehre über, deren Auf-  
gabe sein musste, durch die Analyse das Düngerbedürfniss des Bodens  
zu erforschen, um damit dem practischen Landwirth die Grundlage  
zu geben, nach welcher er die Ernährung der Culturpflanzen in  
einem bestimmten Bodenmedium vorzunehmen hat. Leider haben  
diese Untersuchungen, welche übrigens auch ausserordentlich schwierig  
sind, in allen Punkten noch nicht zu einem so befriedigenden Ab-  
schluss geführt, wie diejenigen des zuerst besprochenen Theils. Bei  
der Bodenuntersuchung lernte man zunächst kennen, dass die chemische  
Analyse allein machtlos ist, wenn sie nicht durch die gleichzeitige  
Erforschung der mechanischen und physikalischen Verhältnisse unter-  
stützt wird. Infolgedessen ist die mechanische Bodenanalyse nament-  
lich durch Orth und Andere auf das Feinste ausgebildet worden und  
gibt uns im Grunde ein besser zutreffendes Bild über den Frucht-  
barkeitszustand der Ackererde, als die chemische Analyse.

Der Hauptfactor der Fruchtbarkeit ist und bleibt das Wasser,  
dessen Anwesenheit und Verhalten im Boden lediglich von dem  
physikalischen Zustand der Ackererde abhängt, den man, wo es  
nöthig ist, nach Möglichkeit zu verbessern bestrebt sein muss. Eine  
chemische Gesamtanalyse einer Ackererde giebt dagegen einen nur  
sehr geringen Aufschluss über den Fruchtbarkeitszustand, da man in  
der Ackererde als wirksame Nährstoffe nur solche ansehen kann,  
welche sich auch in einem entsprechend feinen Zustande der Ver-  
theilung befinden, hierdurch eine entsprechend grosse Oberfläche be-  
sitzen und damit verhältnissmässig leicht durch die kohlenstoffhaltige  
Bodenflüssigkeit aufgelöst werden können. Die feinerdigen Bestand-  
theile sind es ferner, welche in inniger Beziehung zu dem chemischen  
Zustande der Ackererde, dem Wasserfassungsvermögen und der Co-  
häsion u. s. w. stehen, so dass die wichtigste Grundlage der Boden-  
analyse die Bestimmung des Gehalts an Feinerde, d. h. abschläm-  
baren Bestandtheilen ist. Hierfür kann natürlich nur die mechanische  
Bodenuntersuchung benutzt werden. Die chemische Untersuchung auf  
die in der Feinerde vorkommenden Nährstoffe hat allerdings auch  
einen gewissen, aber immerhin nur bedingten Nutzen. In einem

Punkt ist die chemische Analyse allerdings souverain, wenn nämlich durch dieselbe in einem Boden das Vorkommen eines wichtigen Nährstoffs nur spurenweise nachgewiesen wird, so versteht es sich von selbst, dass der Boden ein Düngerbedürfniss darnach hat, und dieser Fall kommt sehr häufig vor. Wenn dagegen von einem Nährstoff in einem Boden grössere Mengen durch die chemische Analyse nachgewiesen werden, dann folgt daraus noch lange nicht, dass von demselben für ein reiches Pflanzenwachsthum genug vorhanden ist, denn der betreffende Stoff kann in diesem Fall im Boden sehr wohl in schwer löslichen oder solchen Formen vorhanden sein, welche den Pflanzen nicht zusagen. Dies ist z. B. häufig der Fall beim Stickstoff. Derselbe ist in der Ackererde zum grössten Theil in Form von Humusstoffen vorhanden, aber diese chemisch kaum charakterisirbaren Verbindungen verhalten sich im Boden ganz ausserordentlich verschieden. Sie sind zwar sämmtlich stickstoffhaltig, aber bald geben sie, offenbar unter der Mitwirkung von Mikroorganismen, grössere Mengen ihres Stickstoffgehalts in wirksamen Formen ab, bald erweisen sie sich als schwer zersetzbar, und man kann infolge dessen durch die chemische Analyse in keiner Weise feststellen, ob in einem Boden ein Stickstoffbedürfniss herrscht. Diese Unsicherheit ist sogar so gross, dass man in gewissen Moorbodenarten, die doch rein aus stickstoffreichen Humusstoffen bestehen, unter Umständen ein Stickstoffbedürfniss antreffen kann.

Nicht anders liegt es bei der Phosphorsäure, welche in dem Boden in Verbindungen von leicht oder schwer löslicher Art vorkommen kann. Die in dem Dünger enthaltene lösliche Phosphorsäure wird bekanntlich von dem Boden absorbirt, indem zunächst Dicalciumphosphat entsteht, welches sich in der kohlensäurehaltigen Flüssigkeit verhältnissmässig leicht auflöst; beim längern Lagern geht dasselbe aber in das schwerer lösliche Tricalciumphosphat und endlich in Eisen- und Aluminium-Phosphate über, welche wahrscheinlich noch viel schwerer löslich sind. Es folgt hieraus nicht allein, dass die Phosphorsäure beim längeren Lagern im Boden an Wirksamkeit verliert, sondern auch, dass die chemische Analyse, welche die in den verschiedenen Formen vorkommenden Phosphorsäuremengen kaum von einander trennen kann, ziemlich machtlos ist.

Dagegen können wir bei anderen wichtigen Nährstoffen die chemische Analyse mit Sicherheit benutzen, nämlich zur Ermittlung des Kalk- und Kali-Bedürfnisses des Bodens. Der Kalk hat hauptsächlich nur einen Werth als Calciumcarbonat oder Calciumhumat, und diese beiden Formen kann die chemische Analyse mit Leichtigkeit bestimmen. Das Kali geht bei der Absorption in der Ackererde in eine zeolithartige Form über, welche durch Salzsäure in Lösung übergeht, während feldspathartige Mineralien, welche das Kali in einer



zu fest gebundenen Form enthalten, nicht gelöst werden. Die Kalimengen, welche man dem Boden durch eine Salzsäure von bestimmter Verdünnung entziehen kann, drücken daher den wirksamen Antheil des Kalis aus, und bezüglich der Kalibedürftigkeit des Bodens giebt uns die chemische Analyse sehr gute und sichere Aufschlüsse.

Da nun die chemische Analyse bei manchen Nährstoffen so wenig leisten kann, sollte man meinen, dass man in der Beurtheilung des Düngerbedürfnisses der Ackererde noch sehr weit zurück sei. Dies ist indessen nicht der Fall, denn man hat es verstanden, eine andere Methode der Untersuchung auszubilden, indem man den Boden nicht im Laboratorium, sondern bei Vegetationsversuchen durch die Pflanze analysiren lässt. Man verfährt dabei derart, dass man z. B. in dem Boden, dessen Phosphorsäurebedürfniss man feststellen will, Pflanzen, denen man alle übrigen Nährstoffe mit Ausnahme der Phosphorsäure in ausgiebigen Mengen darreicht, cultivirt und nun ermittelt, wie sich einerseits die Production der Pflanze in diesem Boden gegenüber einem an Phosphorsäure angereicherten gestaltet und andererseits feststellt, wie viel Phosphorsäure die Pflanzen aus dem Boden aufnehmen. Durch solche Versuche ist die Kenntniss schon sehr weit gefördert worden und ich kann Ihnen als Ergebniss derselben Folgendes mittheilen: Man hat erkennen gelernt, dass verschiedene Pflanzen unter ganz gleichen Verhältnissen aus einem Ackerboden sehr verschiedene Nährstoffmengen aufnehmen und damit eine sehr verschiedene Production zeigen. Es giebt also sehr anspruchsvolle Pflanzen, wie z. B. den Weizen, die Gerste, den Roggen, die Zuckerrüben, und andererseits auch genügsame, die Erbsen, Lupinen und die meisten Leguminosen, Kartoffeln u. s. w. Für die Praxis der Landwirtschaft folgt natürlich daraus, dass man die Fruchtfolge dem Nährstoffbedürfniss anzupassen hat, und es würde durchaus falsch sein, zwei anspruchsvolle Pflanzen auf einander folgen zu lassen. Die richtige Fruchtfolge ist vielmehr, dass man eine anspruchsvolle Pflanze in einer starken Düngung anbaut und auf dieselbe eine genügsame folgen lässt, der es gelingt, die im Boden verbleibenden Reste der Düngung sich zu eigen zu machen, während anspruchsvolle Pflanzen dazu nicht im stande sein würden.

Mittels des Vegetationsversuches hat man nun auch mit Sicherheit die Wirkung der verschiedenen Nährstoffformen in verschiedenen Bodenarten festgestellt und hierdurch z. B. sehr schnell ermittelt, dass folgendes Verhältniss des Wirkungswerthes der verschiedenen Stickstoffformen besteht:

Salpeterstickstoff . . . .	=	100
Ammoniakstickstoff . . . .	=	85—90
Eiweissstickstoff . . . .	=	60



Dieser Beobachtungen hat sich die Praxis der Landwirtschaft natürlich längst bemächtigt, und die Folge davon ist die grossartige Ausdehnung der Anwendung des Salpeters als Düngemittel geworden. Die gewonnenen Grundlagen gestatten aber auch eine genaue Beurtheilung der Preiswürdigkeit der anzuwendenden Düngemittel. Wenn z. B. gleiche Mengen Ammoniakstickstoff zum Salpeterstickstoff nicht im Preisverhältniss von 85—90 zu 100 stehen, so ist selbstverständlich die Anwendung des Ammoniakstickstoffs zu theuer u. s. w. Die Vegetationsversuche, welche allerdings immer durch den Feldversuch ergänzt werden müssen, haben aber auch gezeigt, dass der Wirkungswerth verschiedener Stickstoffformen nicht nur von dem Nährstoffbedürfniss der Pflanze, sondern auch von dem Verhalten der Nährstoffe im Boden beeinflusst wird. Man weiss z. B. durch dieselben, dass der Eiweissstickstoff in dem leichten Sandboden aus physikalischen Gründen eine zweckmässigere Form für die Pflanze ist, als der Salpeterstickstoff, und der für den besseren Boden zu einer gewaltigen Ausdehnung gekommene Salpeter hat deshalb in dem leichten Boden nur mit einer gewissen Beschränkung eingeführt werden können.

Der Vegetationsversuch entscheidet aber auch sogleich über die Wirksamkeit aller anderen Düngemittel und speciell der mineralischen. Sie werden wissen, dass als Abfallproduct der Eisenindustrie nach dem Verfahren von Thomas-Gilchrist die sogenannte Thomasschlacke resultirt. Wenige Versuche von Wagner in Darmstadt genügten, um darzuthun, dass man in der Thomasschlacke ein phosphorsäurehaltiges Düngemittel von ausserordentlicher Wirksamkeit besitze, und die Folge davon ist gewesen, dass in wenigen Jahren die in Deutschland etwa 14 Millionen Centner betragende Production von Thomasschlacke von der Landwirtschaft glatt aufgenommen und zum Nutzen der Production verwendet wurde. Wir wüssten gar nicht, wie sich heute die landwirthschaftliche Production ohne die Anwendung des Thomasphosphatmehls überhaupt gestalten sollte. Beiläufig bemerkt, ist hierdurch die Eisenindustrie in eine ganz andere Lage als früher gekommen; während früher die phosphorsäurearmen Eisenerze die gesuchtesten waren, sind es jetzt die phosphorsäurereichsten, denn diese geben die grösste Menge der phosphorsäurereichen Thomasschlacken, welche augenblicklich einen hochwichtigen Zweig der Rentabilität der Roheisenproduction bilden.

Ebenso ist es bei den Kalisalzen gewesen, welche niemals so schnell eine so grosse Ausdehnung ihrer Anwendung hätten finden können, wenn nicht eine zielbewusste Forschung, freilich grundlegend unterstützt durch die scharfe Beobachtungsgabe hervorragender Praktiker, wie Dr. Schultz-Lupitz und anderer, mit geholfen hätte.

Auf Grund aller dieser Versuche können wir aber sagen, dass wir die Production, soweit sie von dem Düngerbedürfniss des Bodens

abhängig ist, zur Zeit vollkommen beherrschen. Wir können mit Sicherheit feststellen, wie grosse Nährstoffmengen wir einem jeden Boden zuzuführen haben, um damit die Maximalerträge des betreffenden Bodens zu erzielen. Als Erfolg dieser Forschungen kann ich Ihnen mittheilen, dass sich dadurch unsere Ansichten über den Bodenwerth vollständig verschoben haben. Während man früher dem mageren sterilen Sandboden nur ganz geringe Erträge abringen konnte und man von demselben immer mit einer gewissen Geringschätzung sprach, kann man jetzt von dem Sandboden durch zielbewusste Düngung Erträge gewinnen, die staunenswerth sind und hinter denjenigen des besten Bodens kaum zurückbleiben. Ich will ferner hinzufügen, dass infolge dessen sich eine wichtige Industrie, welche früher als die Domäne nur der besseren Bodenarten galt, nämlich die Zuckerindustrie, auch auf den Sandboden erstreckt hat und diesen an den Segnungen derselben theilnehmen lässt.

Allerdings ist auch dafür gesorgt, dass die Bäume nicht in den Himmel wachsen, denn um die Nährstoffe zur Wirkung zu bringen, ist es erforderlich, dass der Himmel zur rechten Zeit seine Schleusen öffnet, und die Sonne genügend Licht und Wärme spendet. Ist das nicht der Fall, dann ist natürlich alles menschliche Mühen nach wie vor umsonst.

Man könnte darnach meinen, dass die Forschung an einer gewissen Grenze angekommen wäre, indem man jeder Pflanze das dazureichen gelernt hat, was sie zur höchsten Production gebraucht und damit die höchsten Ernten, welche nicht mehr steigerungsfähig sind, erzielen könnte, aber dem ist doch nicht so. Es ist natürlich einer jeden Pflanze durch ihre eigene Individualität und Reproductionsfähigkeit eine Grenze ihres Wachstums gesteckt, und darüber hinaus hilft auch die beste Ernährung nichts, im Gegentheil, wenn man solche Pflanzen zu stark ernährt, dann macht man sie leicht wenig widerstandsfähig und erzeugt durch eine Ueberdüngung kranke Pflanzen. Aber der Mensch ist doch in der Lage, die Grenze der Productionsfähigkeit der Pflanze nach seinem Ermessen weit über das hinaus zu rücken, was die Natur vorgeschrieben zu haben scheint. Dies ist möglich durch die Maassregeln der Züchtung, welche zum Nutzen der Landwirthschaft in feinsten wissenschaftlicher Weise ausgebildet worden sind. Die deutsche Landwirthschaft, welche ohnehin schwer unter der Lage der Zeit zu leiden hat, wäre längst nicht mehr concurrenzfähig, wenn sie es nicht verstanden hätte, sich durch ihre vollkommene Technik das beste Pflanzenmaterial zu schaffen. Ich will ein ganz bestimmtes Beispiel anführen: Die Zuckerrübe, welche aus der weissen schlesischen Futterrübe hervorgegangen ist, hat ursprünglich einen nur mässigen Zuckergehalt besessen, so dass sie den Wettbewerb des Zuckerrohrs nur bei sehr hohen Zuckerpreisen aus-



halten konnte. Mit dem Sinken der Zuckerpreise erwies sich die Nothwendigkeit, die Zuckerrübe, ohne ihren Ertrag zu schädigen, zuckerreicher zu machen und dies that man, indem man zielbewusste Maassregeln der Züchtung auf dieselbe zur Anwendung brachte. Man lernte erkennen, dass der Zuckerreichthum eine erbliche Eigenschaft der Zuckerrübe ist und wenn man nun die zuckerreichsten Rüben aussuchte, von denselben Samen zog, diesen wiederum aussäte, unter dem Nachwuchs wieder die zuckerreichsten Rüben auswählte, dann gelang es den Zuckergehalt zu erhöhen und ihn zu einer constanten Eigenschaft der neu constituirten Rasse zu machen. Die Folge dieser Erkenntniss ist gewesen, dass jetzt alle Rübensamenproducenten grosse Laboratorien eingerichtet haben, in welchen die Rüben, die man als Samenträger benutzen will, auf ihren Zuckergehalt untersucht werden, indem man durch zweckmässige Maschinen Kerne aus den Rüben ausbohrt und diese auf ihren Zuckergehalt untersucht. Wenn dann noch eine Auswahl nach Form, Blattgrösse, Saftreichthum und Reinheit des Saftes getroffen wird, gelingt es, die Rüben von Jahr zu Jahr zu verbessern, so dass heute die Rübenzucker-Industrie den Wettbewerb der Rohrzucker-Industrie wohl aushalten kann. Während früher der normale Zuckergehalt der Rüben 10 pCt. wenig überstieg, sind heute Rüben von 15–20 pCt. Zuckergehalt und darüber in guten Jahren keine Seltenheit. Während früher ein Ertrag von 30–35 D.-C. Zucker pro Morgen für ein hoher gehalten wurde, ist jetzt der normale Ertrag 50 D.-C., und derselbe kann unter Umständen bis auf 70 D.-C. und darüber steigen, daher ist es denn gekommen, dass der Zucker jetzt so billig ist, billiger als Mehl, denn 1 Pfd. Roh-Zucker kostet zur Zeit steuerfrei noch nicht einmal 10 Pfg.

In gleicher Weise hat die Züchtung bei dem Getreide gearbeitet und z. B. Weizensorten von einer Ertragsfähigkeit geschaffen, wie man sie früher niemals geahnt hat. Dasselbe ist bei allen anderen Getreidearten ebenfalls zu verzeichnen. Vor allen Dingen ist aber auch noch hervorzuheben, dass die Züchtung in der Erzielung der besten Braugerste grossartige Erfolge zu verzeichnen hat.

Die Eigenschaften, welche man den Pflanzen durch die Züchtung ertheilt hat, werden nun aber sehr leicht wiederum verloren, und die neuen Sorten sind der Entartung sehr leicht ausgesetzt, sobald sie in Kultur- und Düngungs-Verhältnisse kommen, welche den hochgezüchteten Pflanzen nicht zusagen. Darum musste nun genau ermittelt werden, welche Einflüsse bei dem Anbau dieser neugeschaffenen Pflanzen sich auf ihre Zusammensetzung und ihren Ertrag geltend machen, um der Industrie das beste Material zu erhalten, und in dieser Beziehung hat die Agriculturchemie in den letzten Jahren gewaltige Fortschritte gemacht, welche, wie wir in Deutschland mit Stolz



sagen können, fast ausschliesslich durch die deutsche Wissenschaft geliefert sind.

Wohl die interessantesten Untersuchungen bewegen sich in der neueren Zeit um den Kreislauf des Stickstoffs in der Natur und den Wechsel des Stickstoffs aus elementaren und gebundenem Zustand und wieder zurück in elementaren, d. h. über den Wechsel des Stickstoffs zwischen anorganischer und organischer Natur.

Der Kreislauf des Kohlenstoffs ist in der Natur längst bekannt: die Kohlensäure der Luft wird von den grünen Pflanzen aufgenommen, in Stärke und andere organische Substanzen verwandelt, diese von den Thieren, sei es von den höheren oder von den Mikroorganismen, verzehrt, oxydirt und als Kohlensäure der Atmosphäre zurückgegeben. Einen ähnlichen Kreislauf hat man nun neuerdings für den Stickstoff festgestellt, und wir wissen darüber Folgendes:

Die meisten Pflanzen können nur Stickstoffverbindungen, nicht elementaren Stickstoff, als Nahrungsmittel gebrauchen, und die Neubildung solcher Stickstoffverbindungen ist in der Natur eine sehr geringfügige, sodass, wenn die Vegetation allein darauf angewiesen wäre, dieselbe sehr schwach sein würde. Die jährlich erzeugten Mengen von Stickstoffverbindungen der Atmosphäre würden lange nicht hinreichen, um ausreichende Mengen von Nahrungsmitteln für Mensch und Thier zu schaffen. Dagegen giebt es eine Gruppe von Pflanzen, die Leguminosen, welche in der Lage sind, elementaren Stickstoff zu assimiliren und welche sich ohne Stickstoffverbindungen ernähren können. Diese nennt man deshalb Stickstoffsammler, denn sie hinterlassen den Boden in einem besseren Zustande, als sie ihn vorfanden. Das Wesen der Ernährung der Stickstoffsammler ist hauptsächlich durch die epochemachenden Hellriegel'schen Beobachtungen, welche sich kurz in Folgendem zusammenfassen lassen, aufgeklärt: An den Wurzeln der Leguminosen finden sich Knöllchen oder grössere Knollen. Die mikroskopische Untersuchung derselben ergiebt, dass der Inhalt derselben aus Mikroorganismen besteht, welche man inzwischen längst rein gezüchtet hat und mit denen man mit Leichtigkeit Impfversuche zur Erzeugung neuer Knollen an den Wurzeln der Leguminosen ausführen kann. Diese Mikroorganismen stehen zweifellos in einer ganz bestimmten Beziehung zur Fähigkeit der Leguminosen ohne Stickstoffnahrung zu wachsen. Wenngleich es noch nicht bestimmt nachgewiesen ist, müssen sie es sein, welche den elementaren Stickstoff aufnehmen und in Stickstoffverbindungen verwandeln können, welche die Pflanze zu ihrer weiteren Ernährung gebrauchen kann — wenigstens hat niemals eine Leguminosenpflanze die Fähigkeit der Stickstoffsammlung gezeigt, wenn sie nicht mit solchen Wurzelknöllchen besetzt war. Die Entwicklung einer Leguminosenpflanze schildert Hellriegel anschaulich folgendermaassen:

Wenn man den Samen aussät, so beginnt zunächst eine freudige und gute Entwicklung dadurch, dass jeder Samen eine gewisse Menge von stickstoffhaltigen Reservestoffen in sich trägt; sind diese aufgezehrt, dann tritt in einem stickstoffarmem Boden ein Stillstand ein; die Pflanzen wachsen nicht weiter, ihre Farbe wird eine hellere und es zeigen sich die charakteristischen Kennzeichen des Stickstoffhungers. Nach einigen Tagen verschwinden diese aber wieder, die Pflanzen ergrünen wieder lebhaft, und nunmehr findet ein üppiges Wachstum bis zu Ende der Vegetation statt. Untersucht man die Pflanzen zu jenem Zeitpunkt, dann findet man an ihren Wurzeln zahlreiche Knöllchen und in den Knöllchen die Mikroorganismen der Stickstoffsammlung und von der Zeit an, wo sich die Knöllchen entwickeln, ist es mit dem Stickstoffhunger zu Ende. Diese Hellriegel'sche Beobachtung ist von einer ungeheuer wichtigen Tragweite, denn wir beherrschen durch sie den Stickstoffvorrath des Bodens vollständig. Wir können denselben beliebig vermehren und vermindern — vermehren, indem wir nach unserer Wahl Stickstoffsammler in der Fruchtfolge anbauen und nach denselben das von ihnen angesammelte Stickstoffcapital durch stickstoffzehrende Pflanzen ausnutzen. Die richtige Fruchtfolge, welche man nach Möglichkeit schon jetzt ausübt, beruht darauf, dass in stetem Wechsel stickstoffsammelnde und stickstoffzehrende Pflanzen angebaut werden und man gewinnt hierdurch unter Umständen ein so grosses Stickstoffcapital, dass man eine Stickstoffdüngung vollständig entbehren kann. Die weitere Consequenz war, dass man die Mikroorganismen der Stickstoffsammlung rein züchtete, um damit eine Impfung der Pflanzen in solchen Bodenarten vorzunehmen, in welchen diese Mikroorganismen fehlen und infolgedessen die Stickstoffsammlung, ihre eigenthümliche Ernährungsweise, nicht ausüben können. Es versteht sich von selbst, dass hierzu die Anwesenheit von massenhaften Mikroorganismen erforderlich ist, und diese kommen, wie die Erfahrung lehrt, nicht überall in dem Boden vor. Versieht man nun aber die Pflanze mit diesen Mikroorganismen, dann kann man das Wachstum jeder beliebigen Leguminose in jedem beliebigen Boden erzwingen. Welche practische Tragweite diese Bodenimpfung besitzt, ist freilich noch nicht zu übersehen, aber es ist möglich, dass die von Nobbe-Tharand eingeführte Impfung eine wichtige Maassregel der Landwirthschaft zur Sicherung der Leguminosenerträge sein wird.

Die Stickstoffsammler werden nun entweder verfüttert, von den Thieren verdaut, oder ihre Stickstoffverbindungen fallen der Fäulniss, unter der Mitwirkung von Mikroorganismen, anheim. In beiden Fällen wird dabei das Eiweiss zunächst in Amide verwandelt, welche aber schnell unter dem Einfluss des Ferments der Ammoniakgährung in Ammoncarbonat verwandelt werden. Damit ist aber das Ende der Um-



wandlung in der Ackererde noch nicht erreicht, denn die in dem Boden stets vorhandenen salpeterbildenden Bacillen bemächtigen sich der Ammonverbindungen und wahrscheinlich auch der Amide und führen dieselben schliesslich in Salpeter und damit in das beste stickstoffhaltige Nahrungsmittel der Pflanze über, welches zur Production neuer Erntesubstanz ausgezeichnet geeignet ist. Niemals kommt aber die ganze Menge des im Boden entweder durch eine directe Düngung gegebenen oder durch die Bacillen erzeugten Salpeters zur Wirkung, denn auf den Salpeter wirken wiederum Bacillen ein, welche man Salpeterfresser benennen kann. Diese zerstören sehr energisch die Nitrates unter der Entwicklung von elementarem Stickstoff, der nunmehr in seiner ursprünglichen Form der Atmosphäre zurückkehrt und damit den Kreislauf beendet. Zur Ausübung dieser Thätigkeit ist freilich, wenn auch nicht vollständiger Luftabschluss, so doch immerhin ein nur mässiger Luftzutritt erforderlich, aber diese Bedingung findet sich ja gerade in dem Boden, wo ja die Luft nicht vollkommen ungehindert circuliren kann, vor. Die salpeterfressenden Bacillen haften nun dem Stroh und den Blättern der Pflanzen an und gehen damit in den Dünger über. Versetzt man z. B. eine Salpeterlösung bei Luftabschluss mit zerkleinertem Stroh oder mit den festen Excrementen der Thiere — am besten eignen sich hierzu die Excremente der Pferde —, so tritt bald eine sehr lebhafte Gährung unter der Entwicklung von Stickstoff ein. Hierdurch entsteht ein höchst bedauerlicher Verlust werthvollen Stickstoffes für die Landwirthschaft. Im Stalldünger der Thiere, welcher aus den festen und flüssigen Excrementen nebst der Einstreu besteht, finden sich sowohl die salpeterbildenden, wie salpeterfressenden Bacillen, und je nach der Circulation der Luft in dem Stalldünger findet bald eine Salpeterbildung, bald eine Zerstörung des gebildeten Salpeters statt, welche zu grossen Stickstoffverlusten führt. Nach den angestellten Untersuchungen kann man annehmen, dass die Stickstoffverluste, welche der Stalldünger durch diese Vorgänge erleidet, für das Haupt-Grossvieh auf etwa 4—5 Ctr. Salpeter zu schätzen sind. Da in Deutschland etwa 20 Millionen düngerproducirende Stück Grossvieh gehalten werden, mögen Sie daraus ersehen, dass diese Stickstoffverluste den Betrag von mehreren 100 Millionen Mark ausmachen. Von Rechtswegen müsste in dem Stalldünger soviel Stickstoff enthalten sein, dass unter Hinzunahme der stickstoffsammelnden Wirkung der Leguminosen die Landwirthschaft eher an einem Ueberfluss, als an einem Mangel an Stickstoff zu leiden hätte. Leider ist nur letzteres der Fall, und die Landwirthschaft ist daher zu dem Zukauf von Millionen Centnern Chilisalpeter gezwungen. Würde man es verstehen, den Stickstoff des Stalldüngers in wirksamen Formen, wenn auch nicht vollständig, so doch zum grössten Theil zu erhalten, so würde damit für das Nationalvermögen jährlich ein grosser Schatz gewonnen



werden. Sie werden sich denken können, dass bei diesem grossen Ziel die Agriculturchemie nicht allein, sondern auch die Bacteriologie in Verbindung mit der ersteren, seitdem diese Thatsache bekannt ist, in einer fieberhaften Thätigkeit befindlich ist, einerseits um die Ursachen der Stickstoffverluste zu ergründen und andererseits die Mittel zur Vermeidung derselben zu erforschen. Infolge dessen ist die Frage zwar noch nicht endgültig gelöst, aber man kann mit Bestimmtheit sagen, dass man sich auf dem richtigen Wege hierin befindet und erwarten darf, in nicht zu langer Zeit das Ziel zu erreichen. Die Lösung der Frage wird der Natur der Sache nach mehr auf bacteriologischem Gebiet, als auf chemischem erfolgen müssen, und deshalb sind auch schon jetzt mehrere Versuchsstationen mit bacteriologischen Abteilungen ausgerüstet.

Was die Agriculturchemie in der Ernährungslehre der landwirtschaftlichen Nutzthiere, den landwirtschaftlich-technischen Nebengewerben, der Bewirthschaftung besonderer Bodenarten, z. B. des Moorbodens u. s. w. geleistet hat, darzulegen, würde den Rahmen meines heutigen Vortrages überschreiten, und ich habe deshalb geglaubt, mich mit obigen kurzen Darlegungen begnügen zu müssen.

### 88. O. Hodurek: Ueber die Constitution eines Brom-Phenacetins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingang. am 26. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

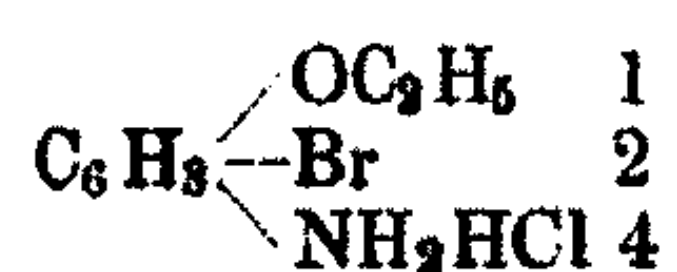
In der chemischen Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack in Gernsheim a. Rhein ist durch Bromiren von Phenacetin ein Brom-Phenacetin nach folgendem Verfahren gewonnen worden: Zu einer Lösung von 100 g Phenacetin in 1000 ccm Eisessig werden 250 ccm conc. Salzsäure und dann langsam Bromlauge zugesetzt, die durch Eintragen von Brom in heisse Natronlauge erhalten wird. Das Zufügen der Bromlauge geschieht solange, bis eine bleibende Bromreaction sich zeigt. Man verdünnt dann mit dem gleichen Volumen Wasser, worauf sich der grösste Teil des Brom-Phenacetins ausscheidet.

Die so erhaltene Substanz ist mir von der genannten Fabrik behufs Untersuchung ihrer Constitution in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt worden; ich fühle mich verpflichtet, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank dafür auszusprechen.

Das Brom-Phenacetin wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus 50-procentigem Alkohol gereinigt. Dass es ein Monobromderivat war, ergab die Analyse:

Analys: Ber. Procente C 46.55, H 4.65, N 5.43, Br. 30.94.  
Gef. » » 46.39, 46.40, » 4.85, 4.88, » 5.26, » 31.10.

Dieses Brom-Phenacetin, in dem, wie die Untersuchungen ergeben haben, das Brom in ortho-Stellung zur Methoxylgruppe ist, schmilzt bei 107° und ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser und Aether sehr schwer löslich. In Wasser schmilzt es schon unter 100°. Es wird in das Chlorhydrat des *o*-Br-*p*-Phenetidins



in folgender Weise übergeführt: 100 g Brom-Phenacetin werden mit 400 g rauchender Salzsäure sechs Stunden lang im Wasserbade auf 100° erhitzt. Das gebildete, in der Salzsäure unlösliche Salz wird abgesaugt und aus Wasser, das mit etwas Salzsäure angesäuert ist, umkrystallisirt. Es ist weiss, färbt sich aber allmählich an der Luft, sowie bei längerem Kochen mit Wasser. Es giebt die Indophenol-reaction; mit Eisenchlorid, Chlorwasser etc. rötliche oder violette Farbenerscheinungen. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und conc. HCl. Die von Wassmann<sup>1)</sup> angegebene Zersetzlichkeit dieses Salzes durch Wasser ist nicht zutreffend.

Analyse Ber. Procente C 38.07, H 4.36, Cl 14.02.  
Gef. » » 38.08, 38.00, » 4.54, 4.56, » 14.12.

Die freie Base, das *o*-Br-*p*-Phenetidin, wird aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Natronlauge als rötlich gefärbtes Oel abgeschieden, das mit Aether ausgezogen wird. Die ätherische Lösung wird mit kohlen-saurem Kalium getrocknet. Nach Abdampfen des Aethers erstarrt der Rückstand zu einer festen Masse, die bei 189° unter 20 mm Druck als farbloses Oel destillirt, das beim Erkalten fest wird<sup>2)</sup>. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich und schmilzt bei 46°. Es ist ein sehr unbeständiger Körper mit stark reducirenden Eigenschaften. Seine alkoholische Lösung reducirt Silbernitratlösung schon in der Kälte unter Bildung eines Silberspiegels: ebenso wird Platinchlorid reducirt.

Analyse Ber. Procente C 44.49, H 4.63.  
Gef. » » 44.19, » 4.65.

Aus der freien Base ist das schwefelsaure Salz dargestellt worden. Es ist weiss, in Wasser und Alkohol leicht, in Schwefelsäure schwer löslich.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 217, 69.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 217, 69.

Analyse Ber. Procente  $H_2SO_4$  18.50.

Gef. » » 18.51.

Auch ein Quecksilberdoppelsalz



ist erhalten worden. Es ist in Wasser schwer löslich und färbt sich beim Kochen mit Wasser und an der Luft gelblich.

Analyse Ber. Procente Cl 20.30.

Gef. » » 20.01.

Das *o*-Br-*p*-Phenetidin wurde in das Bromphenetol übergeführt. Die Abspaltung der Amidgruppe wurde durch Diazotiren in folgender Weise erreicht:

In die alkoholische Lösung des Brom-Phenetidins wurde salpetrige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Die stark gefärbte Flüssigkeit wurde alsdann auf dem Wasserbade langsam erwärmt, und das Aethylnitrit zum grossen Theil abdestillirt. Der Rückstand wurde mit Wasser übergossen, und das abgeschiedene dunkle Oel im Wasserdampfstrom destillirt. Das in der Vorlage angesammelte schwach gefärbte Oel wurde mit Aether ausgezogen, getrocknet und destillirt. Der Siedepunkt war 222–226°, während Geisler<sup>1)</sup> 218° angiebt.

Das *o*-Bromphenetol ist farblos, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, hat schwachen, nicht unangenehmen Geruch.

Ber. Procente: C 47.81, H 4.48, Br 39.72.

Gef. » » 47.75, 47.76, » 4.70, 4.68, » 39.61.

Aus dem Bromphenetol wurde das Bromphenol dargestellt; die Abspaltung des Aethyls wurde bewirkt durch Erhitzen mit verdünnter HCl im zugeschmolzenen Rohr auf 180–190°. Dabei ging allerdings nur der kleinere Theil des Bromphenetols in Bromphenol über, der grössere Theil blieb unverändert, konnte aber ohne Schwierigkeiten wiedergewonnen werden. Eine Erhöhung der angegebenen Temperatur oder Anwendung von conc. Salzsäure vermehrten nicht die Ausbeute, die 20–30 pCt. der theoretischen Menge betrug.

10 g Bromphenetol wurden mit 10 g 50procentiger Salzsäure 4 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 180–190° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde in Kalilauge gelöst und die alkalische Lösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether von dem unzersetzten Bromphenetol befreit. Das beim Ansäuern der alkalischen Lösung abgeschiedene Oel wurde mit Wasserdämpfen destillirt und aus der Vorlageflüssigkeit mit Aether ausgezogen. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieb ein Oel, das sich durch den Siedepunkt von 195° als *o*-Bromphenol erwies.

Analyse: Ber. Procente: C 41.67, H 2.89, Br 46.16.

Gef. » » 41.48, » 3.14, » 46.29.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 261.





10 g Brom-Phenacetin werden mit 20 g Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre 6 Stunden lang auf 170° erhitzt. Der Röhreninhalt wird in Wasser gegossen, wobei sich ein Oel abscheidet, das nach kurzer Zeit fest wird. Es wird abgesaugt und abgepresst, und in kaltem Alkohol gelöst. Der filtrirten alkoholischen Lösung wird Wasser zugesetzt, worauf die Diacetverbindung als amorphes Pulver ausfällt, das nach einiger Zeit krystallinisch wird. Sie wird im Vacuum getrocknet. Sie ist weiss, in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich. Längeres Kochen mit Natronlauge führt sie wieder in die Monoacetverbindung über, von der sie sich durch die leichtere Löslichkeit in Aether und den niedrigeren Schmelzpunkt von 90° unterscheidet. Die Analyse ergab, dass das Bromphenacetin nur zu etwa 90 pCt. diacetylirt worden war.

Analyse: Ber. für die Diacetylverbindung Proc.: Br 26.60, C 48.03, H 4.67.

Ber. für die Monoacetylverbindung » » 30.94, » 46.55, » 4.65.

Gef. » » 27.19, » 47.62, » 4.97.

Brom-Phenacetin wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in das jodwasserstoffsäure Salz des *o*-Br-*p*-Aminophenols übergeführt. Man erhitzt im Siedekölbchen 20 g Brom-Phenacetin mit 50 g HJ vom spec. Gew. 1.70 im Metallbade auf 130—140°. Es destillirt zugleich mit HJ ein Oel über, das, abgeschieden, sich durch seinen Siedepunkt als Aethyljodid erweist. Nach 5—10 Minuten langem Erhitzen wird die im Kölbchen befindliche Flüssigkeit ausgegossen, worauf die Masse erstarrt. Durch starkes Abpressen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das jodwasserstoffsäure Salz des *o*-Br-*p*-Aminophenols in gelblichen Blättchen. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, ebenso in Säuren und Alkalien. Die wässrige oder alkoholische Lösung besitzt stark reducirende Eigenschaften.

Analyse: Ber. Procente: J 40.13.

Gef. » » 39.96.

Durch Umsetzung des jodwasserstoffsäuren Salzes mit Quecksilberchlorid erhält man das salzsaure Salz des *o*-Br-*p*-Aminophenols. Es ist ein sehr unbeständiger Körper, der sich in trockenem Zustande sowie in Lösung leicht oxydirt. Er giebt die Indophenolreaction; mit Eisenchlorid, Chlorwasser etc. treten Farbenercheinungen auf. Aus dem salzsauren Salze wurde das *o*-Br-*p*-Aminophenol dargestellt, das einen Schmelzpunkt von 155° hatte, während Otto Hölz<sup>1)</sup> 158° angiebt. Das *o*-Br-*p*-Acetaminophenol schmolz bei 155°; Otto Hölz giebt 157° an.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 82, 65.

84. Hermann Pauly: Ueber die Condensation von Aceton mit Acetessigester.

(Eingegangen am 4. März.)

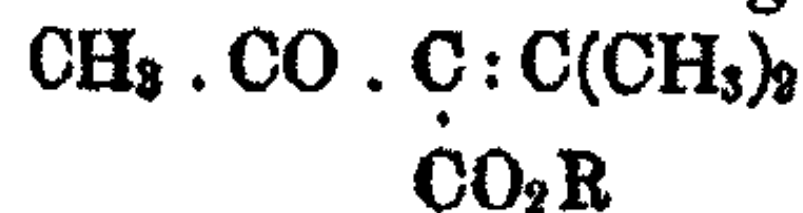
An Stelle der Aldehyde, wie sie Claisen mit Malonsäure und Acetessigsäure zur Darstellung ungesättigter Säuren condensirte, hat zuerst Massot <sup>1)</sup> das Aceton mit Erfolg verwandt. Indem er es mit Malonsäure und Essigsäureanhydrid kochte, erhielt er anstatt der zu erwartenden Isopropylidenmalonsäure durch Kohlensäureabspaltung Isopropylidenessigsäure oder Dimethylacrylsäure.

Dagegen ist bisher aus Aceton und Acetessigester ein Condensationsproduct, dessen Bildung in analoger Weise gedacht werden kann, wie die Entstehung des Aethylidenacetessigesters aus Aldehyd und Acetessigester, noch nicht erhalten worden. Ich habe es daher unternommen, Aceton und Acetessigester mittelst gasförmiger Salzsäure zu condensiren, und bin in der That zu dem erwarteten

Isopropylidenacetessigester,

dem höheren Homologen des Aethylidenacetessigesters, gelangt.

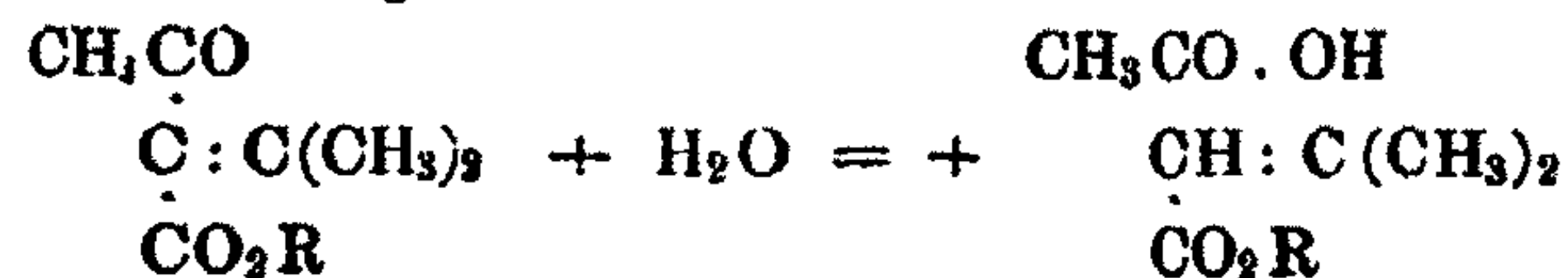
Wenn dieser Ester die Zusammensetzung



$\text{CO}_2\text{R}$

besitzt, so sollte er als Acetessigesterabkömmling spaltbar sein in Kohlensäure und Mesityloxyd, als dessen Carbonsäureester er aufgefasst werden kann. Indessen ist es mir nicht gelungen, denselben in Keton und  $\text{CO}_2$  zu spalten, sondern bei allen Versuchen, den Ester zu verseifen, erfolgte stets, und dies besonders glatt mit concentrirter Baryhydratlösung, die Säurespaltung. Hierbei traten als Bruchstücke Essigsäure und Dimethylacrylsäure auf.

Wenn nun auch kein Mesityloxyd durch Ketonspaltung erhalten werden konnte, so klärte doch die Säurespaltung, die sich offenbar im Sinne der Gleichung:



vollzogen hatte, die Constitution des Esters ebenfalls genügend auf. Denn ein Ester der denkbaren isomeren Formel:



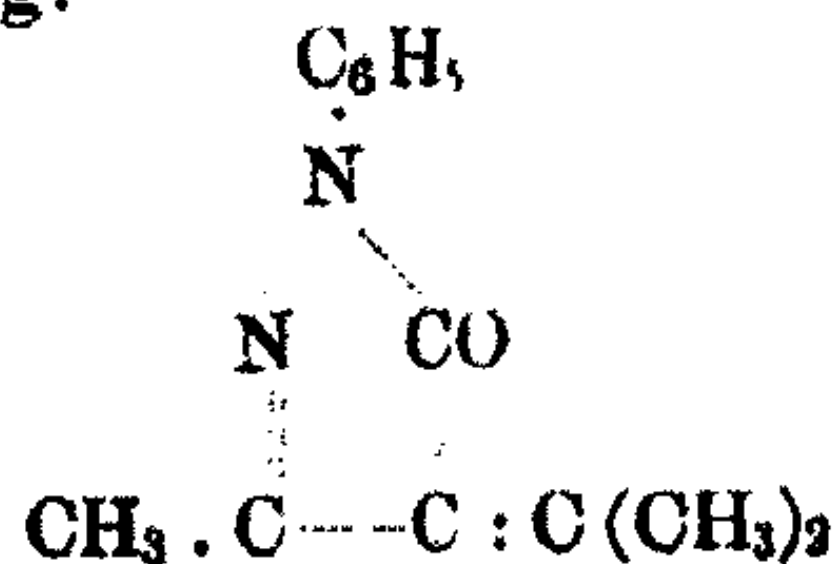
der bei der Säurespaltung ebenso in Essigsäure und Dimethylacrylsäure zerfallen konnte, kam wegen der bei ähnlichen Condensationen von Claisen beobachteten geringen Reactionsfähigkeit der  $\text{CH}_2$ -Gruppe im Acetessigester im Vergleich zur  $\text{CH}_3$ -Gruppe kaum in Betracht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1226.

Nichtsdestoweniger erachtete ich es doch für nöthig, für die Zusammensetzung des Esters noch einen anderen sicheren Nachweis zu erbringen. Dies gelang mit Hilfe des Phenylhydrazins. Wenn nämlich dem Isopropylidenacetessigester die oben angenommene Formel zukommt, so sollte er mit Phenylhydrazin das bereits von Knorr<sup>2)</sup> aus Aceton und Phenylmethylpyrazolon erhaltene

Isopropylidenphenylmethylpyrazolon

von der Zusammensetzung:



liefern, was in Wirklichkeit der Fall war.

Nebenher bildete sich bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Isopropylidenacetessigester in wechselnden Mengen das ebenfalls von Knorr<sup>1)</sup> beschriebene Isopropylidenbisphenylmethylpyrazolon.

Die Entstehung dieses Körpers aus dem Isopropylidenacetessigester lässt sich angezwungen nur so deuten, dass auf zunächst gebildetes Isopropylidenphenylmethylpyrazolon Wasser eingewirkt hat, wodurch sich unter Freiwerden eines Moleküls Aceton 2 Pyrazolonreste vereinigen:



In Uebereinstimmung mit dieser Annahme habe ich auch beobachtet, dass reines Isopropylidenphenylmethylpyrazolon unter nicht genauer festgestellten Bedingungen zuweilen in das Bispyrazolon übergeht, und dass merkwürdigerweise Letzteres durch einfache Reactionen hinwiederum in Ersteres umwandelbar ist.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung des Isopropylidenacetessigesters wurde ein Gemisch von 200 g Acetessigsäureäthylester und 100 g Aceton unter starker Kühlung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Die Gewichtszunahme betrug 135 g. Nach 8-tägigem Stehen bei niedriger Temperatur wurde die dunkelgefärbte Flüssigkeit auf Eis gegossen und vorsichtig mit Kaliumcarbonat oder Soda neutralisirt. Von dem sich dabei abscheidenden Oele, dessen Gewicht nach dem Abheben und Trocknen 244 g betrug, wurde zunächst unter einem Druck von 8 mm ein Theil bis zum Siedepunkt von 80° abdestillirt. Dieses Destillat (87 g) bestand etwa zur Hälfte aus Mesityloxyd und zu einem Viertel

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 238, 180, 181.



aus unverändertem Acetessigester. Dann wurde der Rückstand mit 50 g Chinolinbase vermischt, die den Zweck hat, die entstandenen Chlorverbindungen zu zersetzen, und die Destillation fortgesetzt. Nun ging die Hauptmenge der Flüssigkeit bei 8 mm Druck zwischen 80° und 145° über; beim Abkühlen erstarrte das Destillat zu einem Brei, dessen feste Antheile aus salzsaurem Chinolin bestanden. Im Kolben verblieben 45 g Destillationsrückstand, woraus 25 g Chinolinbase zurückerhalten wurden. Das im Destillat befindliche Chinolin wurde durch Ausschütteln mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure entfernt, und nunmehr wurde das von der Base befreite Destillat zerlegt in die Fractionen:

- I. — 60° 1 g
- II. 60°—125° 52 „
- III. 125°—145° 5 „
- IV. 145°—153° 30 „

Von diesen zerfiel unter gewöhnlichem Druck das Destillat vom Sdp. 60°—125° in die Fractionen:

- I. 110°—200° 13 g
- II. 200°—212° 2 „
- III. 212°—218° 30 „
- IV. 218°—250° 3 „

Fraction III besteht aus dem gesuchten Isopropylidenacetessigsäureäthylester.

Zur Analyse gelangte davon ein von 214°—216° (uncorr.) destillirender Antheil, der vollkommen chlorfrei war.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}O_3$ .

Procente: C 63.53, H 8.24.

Gef. „ „ 63.55, „ 8.50.

Der Isopropylidenacetessigsäureäthylester ist eine schwach gelbgefärbte, lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem, entfernt an Geraniol erinnerndem Geruche. Er erstarrt nicht bei  $-20^\circ$  und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Sein spec. Gewicht beträgt  $d_{20}^{20} = 1.001$ . Der Ester ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen, wie der Aethylidenacetessigester leicht in Salzsäure. Er entfärbt Brom; ein Bromid liess sich indessen nicht fassen.

Neben dem Isopropylidenacetessigester entsteht bei der Condensation von Aceton, ausser dem oben erwähnten Mesityloxyd, Isodehydracetsäureäthylester. Er fand sich in dem von 145°—153° unter 8 mm Druck destillirenden Antheile vor. Man kann diesen Ester vermöge seiner von mir bei dieser Gelegenheit beobachteten Eigenschaft, in der Kälte zu erstarren, sehr leicht reinigen. Von anhängendem Oele gut auf Thon abgepresst, zeigt der Isodehydracetsäureester den scharfen Schmp. 24°—25° und erstarrt auf 23° abgekühlt sofort wieder zu Büscheln langer Nadeln. Er besitzt eine ausgezeichnete Fähigkeit und

Neigung zu krystallisiren. Unter gewöhnlichem Drucke siedet er ganz unzersetzt zwischen 290° und 294° (uncorr.).

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}O_4$

Procente: C 61.22, H 6.12.  
Gef. " " 60.97, 61.02, " 6.48, 6.28.

Zur sicheren Identificirung führte ich den Isodehydracetsäureester in das Carbäthoxypseudolutidostyryl vom Schmp. 137° über, welches nach Anschütz, Bendix und Kerp<sup>1)</sup> aus dem Ester durch Einleiten gasförmigen Ammoniaks in der Wärme entsteht.

#### Spaltung des Isopropylidenacetessigsäureäthylesters.

Während ich mich vergeblich bemühte, durch Kochen des Isopropylidenacetessigesters mit verdünnten Säuren, Alkalien oder Wasser Mesityloxyd zu erhalten, konnte ich ihn mit concentrirter Baryhydratlösung leicht in Essigsäure und Dimethylacrylsäure spalten. Zu dem Ende wurden 5 g des Esters mit 100 cem concentrirter Barytlösung 20 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht, unveränderter Ester durch Wasserdampf abgetrieben, die Barytlösung angesäuert und 4–5 mal ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein Oel von stechendem Geruche mit allen Eigenschaften der Essigsäure zurück und daneben eine prachtvoll krystallisirende Säure. Letztere entfärbte Brom und stimmte im Schmelzpunkt (69°) und ihren übrigen Eigenschaften mit den in der Literatur sich findenden Angaben über die Dimethylacrylsäure überein.

Analyse: Ber. für  $C_5H_8O_2$ .

Procente: C 60.00, H 8.00.  
Gef. " " 60.09, " 8.24.

#### Einwirkung von Phenylhydrazin.

5 g Ester und 3.2 g Phenylhydrazin wurden unter Zusatz von 10 g Eisessig eine Viertelstunde lang am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde die Flüssigkeit mit Sodalösung durchgeschüttelt, und das sich abscheidende Oel mit Aether aufgenommen. Derselbe hinterliess beim raschen Verdunsten einen allmählich erstarrenden Körper, der aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 116° krystallisirte.

Er war das Isopropylidenphenylmethylpyrazolon Knorr's<sup>2)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{14}N_2O$ .

Procente: N 13.08.  
Gef. " " 13.26.

Knorr giebt den Schmelzpunkt zu 117° an.

Lässt man dagegen die ursprüngliche ätherische Lösung mehrere Tage stehen, so krystallisirt langsam das schwer lösliche Isopropylidenbisphenylmethylpyrazolon vom Schmelzp. 136° (Knorr 137°) aus.

<sup>1)</sup> Ann. 259, 164.

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

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{24}N_4O_2$

Procente: C 71.1, H 6.2, N 14.4.

Gef. » » 71.0, » 6.5, » 14.7.

Andrerseits geht dieses durch Erhitzen zum Schmelzpunkt oder durch Kochen mit Eisessig und Fällen mit Wasser wieder in das Isopropylidenphenylmethylpyrazolon über.

Beide Körper wurden auch auf dem Knorr'schen Wege dargestellt und erwiesen sich als vollkommen identisch mit den aus dem Isopropylidenacetessigester erhaltenen.

Hrn. Prof. E. Fischer sage ich an dieser Stelle für sein lebenswürdiges Entgegenkommen bei Ausführung der Arbeit verbindlichen Dank.

85. A. Ladenburg: Ueber Racemie und Wärmetönungen beim Vermischen von Flüssigkeiten.

[2. Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von  
Hrn. P. Jacobson.)

Meiner Ansicht, dass das inactive Coniin eine racemische Verbindung sei, ist durch Hrn. E. Fischer widersprochen worden, indem er die dafür angeführten Gründe zu widerlegen resp. abzuschwächen suchte. So hatte ich u. A. angegeben, dass beim Vermischen von *d*- und *l*-Coniin eine wesentliche Temperaturerniedrigung entsteht, und diese negative Wärmetönung habe ich einer chemischen Reaction, eben der Bildung der racemischen Verbindung zugeschrieben.

Um diesen Standpunkt zu rechtfertigen und zu vertheidigen, habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt und veröffentlicht, (l. c.) aus denen hervorgeht, dass beim Vermischen von Flüssigkeiten von gleicher Temperatur und gleichem resp. annähernd gleichem spec. Gewicht eine Wärmetönung nicht stattfindet, oder wenigstens nur eine ganz minimale Wärmetönung beobachtet wird, falls keine chemische Reaction eintritt, und keine oder nur eine minimale Veränderung des spec. Gewichts constatirt werden kann. Bei den Coniinen war nun die Gleichheit der spec. Gewichte vorhanden, und ich

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ber. 28, 1991. Dort heisst durch einen sinnentstellenden Druckfehler der Titel: Racemie und Wärmestörungen beim Vermischen von Flüssigkeiten.



glaubte daher aus diesen Versuchen die Richtigkeit der Deutung der Wärmetönung bei dem Mischen der Coniine bewiesen zu haben.

Nun werde ich aber von befreundeter Seite darauf hingewiesen, dass dieser Schluss erst dann berechtigt sei, wenn für das Coniin selbst nachgewiesen werde, dass es beim Vermischen mit einer Flüssigkeit von gleichem spec. Gewicht keine oder doch nur eine positive Wärmetönung liefere. Ich habe daher meine früheren Versuche mit demselben Apparat (l. c.) fortgesetzt.

I. Es wurde zuerst reines *d*-Coniin vom Siedepunkt 164.5 (nicht corr.) und dem spec. Gew. 0.8465 bei 17° mit einem Gemenge von Alkohol und Chlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$ , dessen spec. Gew. bei 17° 0.844 war, vermengt, indem alle früher schon beschriebenen Cautelen beobachtet wurden. Sofort trat eine sehr starke Wärmeentwicklung ein, sodass die Temperatur über 7° stieg. Die Ursache dieser Wärmetönung ist zweifellos eine chemische Reaction, denn aus dem Gemisch krystallisirt eine kleine Menge einer Verbindung aus, die wahrscheinlich aus Coniin und Chlorkohlenstoff besteht.

II. Nun wurde Coniin mit einem Gemenge von Anilin und Amyläther gemischt. Letzteres hatte bei 17° das spec. Gew. 0.8458. Bei der Mischung wurde eine Temperaturzunahme von 2.5° beobachtet. Offenbar war damit eine wesentliche Veränderung des spec. Gewichts verbunden, das aber durch einen Zufall nicht bestimmt werden konnte.

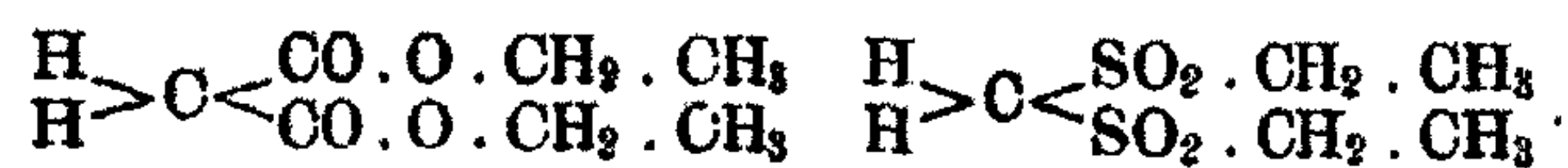
III. Endlich wurde Coniin mit einer Mischung von Piperidin und Diisobutylamin vom spec. Gew. 0.8458 bei 17° vermischt. Auch hier wurde eine Temperaturerhöhung, aber nur von 0.19° beobachtet. Da diese zunächst der Anwesenheit kleiner Wassermengen zugeschrieben wurde, so wurde sowohl das Coniin wie das Basengemenge von Piperidin und Diisobutylamin nochmals mit festem Kali stehen gelassen, und dann der obige Versuch wiederholt. Auch jetzt wurde eine Temperaturerhöhung um 0.196° constatirt. Gleichzeitig war das spec. Gewicht der Mischung auf 0.8475 bei 17° gestiegen.

Da bei diesen Versuchen keine Temperaturabnahme beobachtet wurde, so halte ich oben erwähnten Einwand für erledigt und glaube nach wie vor, an der racemischen Natur des inactiven Coniins festhalten zu können.

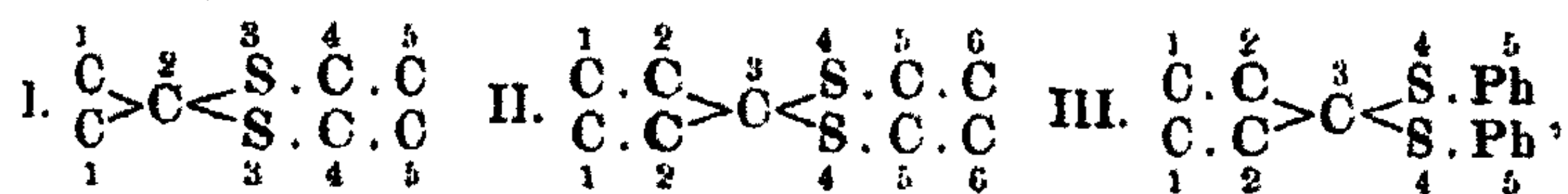
86. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.  
 XIII. Das Diäthylsulfonmethan und der Diäthoxymalonsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]  
 (Eingegangen am 8. März.)

Am Schluss meiner letzten Abhandlung<sup>1)</sup> wies ich darauf hin, dass zwischen dem Malonsäurediäthylester und dem Diäthylsulfonmethan eine gewisse Aehnlichkeit des Baues besteht:



Es war daraus zu schliessen, dass auch bei dem letzteren Körper gewisse Verkettungsreactionen auf sterische Hindernisse stossen würden. Schon E. Fromm<sup>2)</sup> hat die Beobachtung gemacht, dass die Aethylirung (II) viel schwieriger zu erzielen ist, als die Methylirung (I):



dass dagegen die Alkylierung des Diphenylsulfonmethans<sup>3)</sup> sich wieder leichter erreichen lässt. Nach meiner dynamischen Hypothese ist dies für das Gebilde II ohne weiteres verständlich: ausser den in den Ziffern direct zum Ausdruck kommenden Collisionen 1-5 od. 1-6 stehen auch die beiden mit 1 numerirten Kohlenstoffatome unter sich in der kritischen Position 1-5. Dass diese Position für sich allein keine Verkettungsschwierigkeit bedeutet, geht aus der Synthese des Diäthylmalonsäureesters<sup>4)</sup>, sowie aus der des Gebildes III hervor. Die Phenylgruppen scheinen ihrerseits trotz ihrer »kritischen Positionen« nicht den gleichen dynamischen Einfluss wie Alkylreste auszuüben. Hierfür sind mehrfach Beispiele bekannt, und im Folgenden wird noch ein specieller Fall, der den Unterschied zwischen Phenyl und Aethyl illustriert, zu besprechen sein. —

Ist also für die Alkylierung die Verkettungsgrenze des Diäthylsulfonmethans durch E. Fromm schon nachgewiesen, so erübrigte es noch, zu erfahren, ob sich — wie Malonester — die Sulfonmolekeln unter einander verketteten liessen.

Hr. stud. O. Schrötter führte auf meine Veranlassung folgende Reactionen aus:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1750.      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 258, 158.

<sup>3)</sup> l. c. 162.      <sup>4)</sup> M. Conrad, l. c. 204, 138.

Der Verlauf war hier ein anormaler. Es wurde nämlich die doppelte Menge des der Gleichung entsprechenden Jods verbraucht, und das erhaltene Product war identisch mit dem von E. Fromm<sup>1)</sup> aus Diäthylsulfonmethan und Jodjodkaliumlösung im Sonnenlichte erhaltenen Dijodkörper:



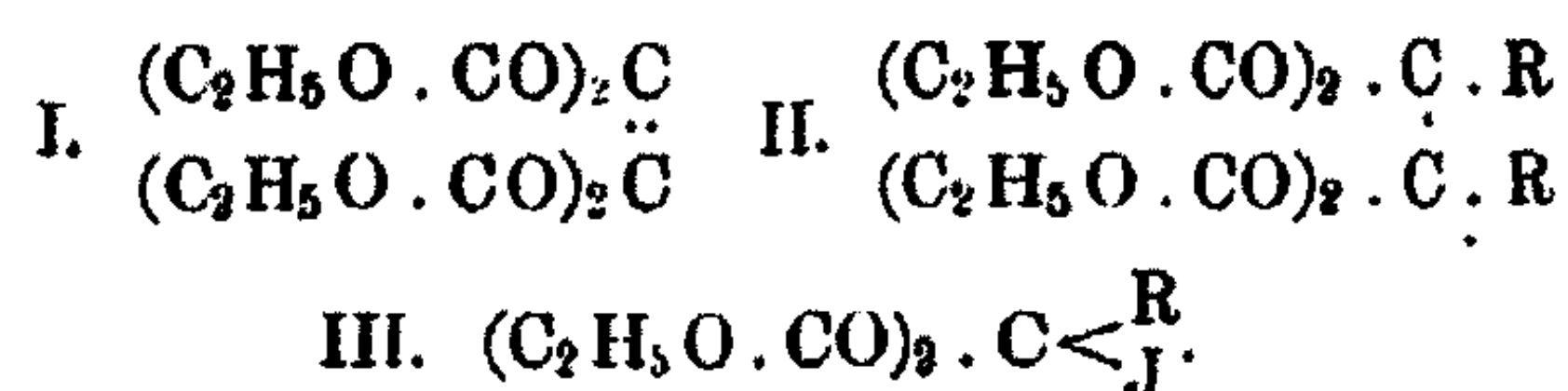
Derselbe schmolz bei 180°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4\text{SJ}_2$ .

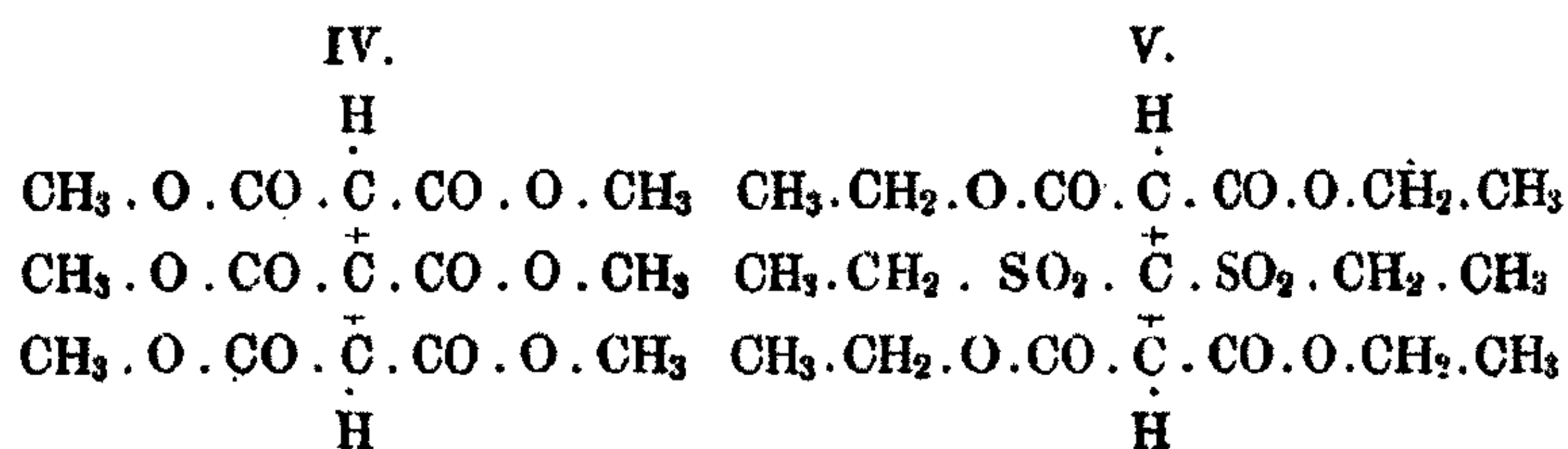
Procente: J 56.19.

Gef. » » 55.96.

Hieraus ist ersichtlich, dass die Gruppen  $\cdot\text{SO}_2$  den Gang der Reaction anders beeinflussen, als die Gruppen  $\cdot\text{CO} \cdot \text{O} \cdot$ ; letztere gestatten die Verkuppelung des Malonesters zum Gebilde I, während die analoge Reaction bei monosubstituirten Malonestern nur in geringstem Maasse zu dem Verkettungsproduct II und der Hauptmenge nach, wie ober., zu Jodsubstitutionsproducten<sup>2)</sup> (III) führt:



Nachdem vom Malonester aus das Gebilde IV<sup>3)</sup> erzeugt worden war, erschien es interessant, zu erfahren, ob das ihm ähnliche Product V sich erhalten liesse:



Wie in Folge der vermehrten Collisionen zu erwarten, ist es nicht der Fall.

2.3 g Natrium in 23 g Aethylalkohol gelöst, mit 16 g Malonsäure-diäthylester versetzt, erwärmten sich mit den allmählich eingerührten 22.5 g Dijoddiäthylsulfonmethan lebhaft, so dass freiwillig neutrale Reaction eintrat. Aus dem Reaktionsgemisch wurde Jodnatrium, regenerirtes Diäthylsulfonmethan, Schmp. 104°, und Dicarbitetracarbonsäureäthylester getrennt.

<sup>1)</sup> l. c. 258, 161.

<sup>2)</sup> C. A. Bischoff und A. Hausdörfer, l. c. 239, 110.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 1285.





gleichfalls Verkettungsschwierigkeiten auftreten, denn die Collisionen in den Gebilden:



beziehungsweise:



sind analoge.

Der erforderliche Dibrommalonsäureäthylester wurde nach M. Conrad und C. Brückner<sup>1)</sup> dargestellt, und nur das analysenreine Präparat (Sdp. 154° bei 28 mm) verwendet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2$ .  
Procente Br 50.31.  
Gef. " " 50.40.

50 g dieses Esters wurden mit einer Auflösung von 7.23 g Natrium in 141.4 ccm absoluten Alkohols vermischt. Nach lebhafter Umsetzung trat alsbald neutrale Reaction ein. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle abgesaugt, getrocknet, gewogen: 20.91 g, enthaltend 70.35 Proc. Brom = 18.93 g Bromnatrium. Nach dem Abdestilliren des Alkohols fielen weiter 7.1 g Salz aus mit 67.7 Proc. Brom = 6.19 g Bromnatrium. Dem Filtrat, einem dicken braunen Oel, konnte durch Aether ein heller öliger Bestandtheil (3.5 g) entzogen werden. Durch Anwendung von Aceton wurden aus der in Aether unlöslichen Hauptmasse noch 2.37 g farblosen Salzes mit 61.38 Proc. Brom entsprechend 1.87 g Bromnatrium gefällt. Von den theoretisch zu erwartenden 32.38 g Bromnatrium waren mithin 26.99 g nachgewiesen. 1 g Natrium war demnach anderweitig in Reaction getreten. Die Acetonlösung hinterliess nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein dickes braunes Oel (14.27 g), welches nicht erstarrte und sich beim Destilliren im Vacuum sofort stark zersetzte, indem neben empyreumatischen Dämpfen eine braune glasartige Masse entstand, die mit stark leuchtender Flamme brannte und beim Verbrennen noch Natriumcarbonat hinterliess. Hier war also das normale Verkettungsproduct, der Diäthoxymalonester, nicht vorhanden. In geringer Menge entsteht derselbe gleichwohl und ist in dem oben genannten in Aether löslichen Oel (3.5 g) enthalten, von dem unter sehr geringer Zersetzung 3.1 g zwischen 240 — 260° an der Luft übergangen. Bei einem anderweitigen Versuch wurde bei der Rectification an der Luft als Hauptfraction ein farbloses Oel vom Sdp. 228° (b = 762 mm) gewonnen, welches ebenso wie die später in ihm ausgeschiedenen grossen wasserhellen Prismen (Schmp. 43—44°) bei der Analyse sich als Diäthoxymalonsäurediäthylester erwies.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3001.

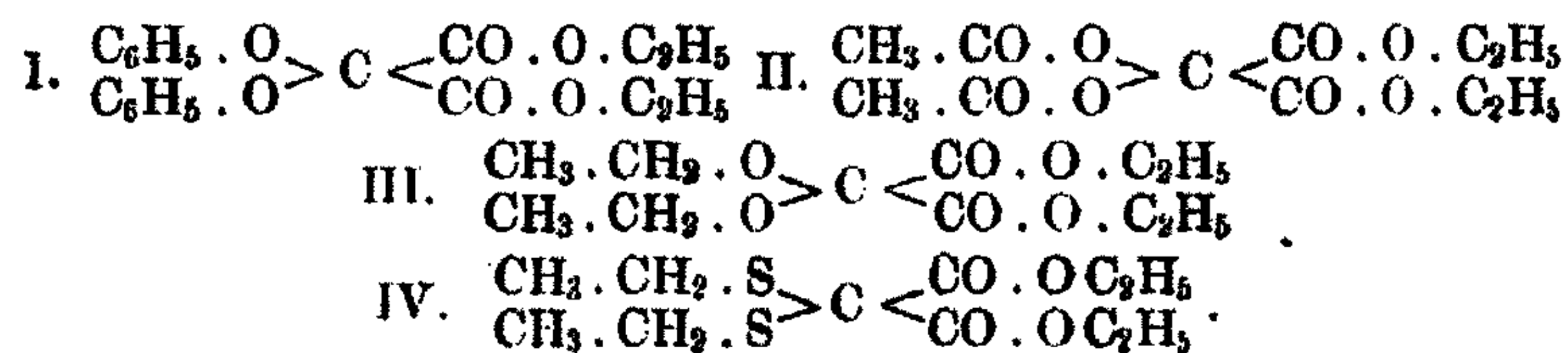
Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}O_6$ .

Procente C 53.22, H 8.06.

Gef. » » 53.23, » 7.90. (Oel)

» » » 53.31, » 8.22. (Krystalle).

Die Reaction war also der überwiegenden Menge nach, wie erwartet, anormal verlaufen. Da nach M. Conrad und C. Brückner<sup>1)</sup> die analoge Umsetzung des Dibrommalonesters mit Natriumphenolat eine gute Ausbeute an Diphenoxymalonester (I) liefert, da ferner Petriew<sup>2)</sup> den Diacetylmesoalsäurediäthylester (II) darstellen konnte, so erscheinen die Gebilde III und IV als dynamisch besonders ungünstige:



Auf die Beziehungen zwischen Phenyl und Alkyl werde ich später noch ausführlicher zu sprechen kommen. Was das Gebilde II betrifft, so ist erstens zu berücksichtigen, dass Petriew einen anderen Weg der Synthese eingeschlagen hat und dass dieses Gebilde von M. Conrad und C. Brückner<sup>3)</sup> durch die meiner Reaction entsprechende Umsetzung von Dibrommalonester mit Kaliumacetat nicht erhalten wurde, und zweitens sprechen hier die specifischen Unterschiede zwischen Methylen und Carbonyl:



mit, auf welche ich schon früher<sup>4)</sup> hingewiesen habe. —

Die auf dem beschriebenen Weg gewonnene Erkenntniss, dass in den verglichenen Gebilden der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel einerseits, der von  $CO_2$  durch  $SO_2$  andererseits, eine Vermehrung der Collisionen im Sinne meiner dynamischen Hypothese hervorruft, scheint mir in sofern von allgemeinerer Bedeutung zu sein, als dadurch ein Hinweis gegeben ist, welche Beispiele<sup>5)</sup> man weiterhin in erster Linie zu studiren hat, um allmählich Einsicht zu gewinnen in die sterischen Verhältnisse, welche für die Bildung der anorganischen Oxyde und Sulfide, sowie der Carbonate und Sulfite in Betracht kommen.

<sup>1)</sup> l. c. 3004.

<sup>2)</sup> Journ. russ. phys. chem. Ges. 10, 75.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 3004.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 1514.

<sup>5)</sup> vergl. Handbuch der Stereochemie S. 638.



87. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die hochsiedenden Bestandtheile des Sellerieöls.

(Eingegangen am 6. März).

Die aus den Umbelliferen gewonnenen ätherischen Oele enthalten meist ausser Terpenen andere höher siedende Stoffe sehr verschiedener Natur. So kommt in dem Petersilienöl ausser Pinen das von uns vor einigen Jahren näher studirte Apiol vor, und haben wir erst kürzlich über den höher siedenden Bestandtheil des Dillöls berichtet, welches neben Limonen und Carvon ein isomeres Apiol<sup>1)</sup> enthält. Es schien uns daher interessant, auch das Oel von *Apium graveolens* L., das Sellerieöl, einer eingehenden Prüfung zu unterziehen, da es sicher zu erwarten stand, dass das darin schon aufgefundene Limonen<sup>2)</sup> nicht der einzige Bestandtheil des Oeles sein konnte, um so mehr als schon der Geruch desselben auf die Gegenwart eines besonderen, nicht terpenartigen Körpers hinwies.

Das Sellerieöl des Handels besteht aber grösstentheils aus Terpenen; es genügen, wie es scheint, ganz geringe Mengen des riechenden Princips, um dem Ganzen seinen specifischen Geruch zu ertheilen. Unsere Aufgabe musste daher darin bestehen, die höher siedenden Bestandtheile des Selleriesamendestillates zu untersuchen, da nur darin der von uns gesuchte Körper enthalten sein konnte. Diese Untersuchung ist uns aber erst durch das freundliche Entgegenkommen der Firma Schimmel & Co. in Leipzig möglich geworden, für deren bereitwillige Hülfe wir ihr an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank ausdrücken möchten.

Zu unserer Arbeit hat uns die genannte Firma sowohl den Nachlauf der Destillation des Sellerieöls, als auch den Destillationsrückstand zur Verfügung gestellt. In beiden Producten kommen dieselben uns näher interessirenden Substanzen vor; der Nachlauf enthielt daneben noch reichlich terpenartige Stoffe, auf die wir weiter unten zurückkommen werden. Wie wir aus einer freundlichen Privatmittheilung der Firma Schimmel & Co. entnehmen, scheinen die minder flüchtigen Bestandtheile des Sellerieöles nicht immer in gleicher Menge erhältlich zu sein. Bei der Destillation eines grossen Postens Selleriesamen wurde unlängst von der genannten Firma gar kein schweres Oel erhalten, und hatte der von uns untersuchte Nachlauf eine verschiedene quantitative Zusammensetzung. Vermuthlich rühren diese Unterschiede von einer anderen Varietät des Samens her oder von den klimatischen oder Bodenverhältnissen, unter welchen sich die Pflanze entwickelt hat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1799.

<sup>2)</sup> Fr. Hausler: Die Terpene 1896, s. 178.

Wir wollen vorgehend hier anführen, dass der höher siedende Antheil des Sellerieöls folgende Substanzen enthält:

einen terpenartigen Körper, wahrscheinlich der Formel  $C_{15}H_{24}$ .  
 Palmitinsäure und phenolartige Stoffe,  
 einen lactonartigen Körper der Formel  $C_{12}H_{18}O_2$  und  
 eine Säure der Formel  $C_{12}H_{18}O_3$ .

Es ist natürlich schwer zu sagen, ob alle diese Stoffe sich in der Pflanze als solche vorfinden oder erst bei der Destillation des Samens entstehen; darüber müssten erst besondere Versuche entscheiden. So viel ist aber sicher, dass das Lacton  $C_{12}H_{18}O_2$ , welches einen der Hauptbestandtheile des von uns untersuchten Oeles darstellte, auch in der Pflanze vorkommen wird, da es im hohen Grade den specifischen Selleriegeruch besitzt. Die Säure  $C_{12}H_{18}O_3$  kommt hingegen im Oele selbst nicht als solche frei vor, da sie sich daraus nicht mit kohlen-sauren Alkalien ausziehen lässt, sie entsteht erst bei der Verseifung mit Kali. Die Palmitinsäure und die Phenole sind in sehr untergeordneter Menge im Oele enthalten. Die Terpene waren vorwiegend im Nachlauf, weniger im Destillationsrückstand vorhanden.

Hiermit wollen wir natürlich nicht gesagt haben, dass die hier angeführten Stoffe die alleinigen Bestandtheile des hochsiedenden Sellerieöls darstellen, da es wohl möglich ist, dass die weitere Untersuchung noch andere Körper wird zu Tage fördern können; in unserer Arbeit haben wir unsere Aufmerksamkeit hauptsächlich auf das Lacton  $C_{12}H_{18}O_2$  und die Säure  $C_{12}H_{18}O_3$  gerichtet und von einer erschöpfenden Analyse aller im Oele vorhandenen Stoffe von vornherein abgesehen.

Zum Schlusse dieser einleitenden Worte sei noch hervorgehoben, dass ein grosser Theil der vorliegenden Arbeit unter unserer Aufsicht von Hrn. Dr. Ernst Eichacker ausgeführt wurde.

#### I. Vorbereitung des Rohmaterials.

Der uns von der Firma Schimmel & Co. zur Verfügung gestellte »Destillationsrückstand«, stellte eine sehr dicke, zähe, dunkelbraun gefärbte, syrupöse Masse dar, die zum Theil noch schleimige, von den verarbeiteten Samen herstammende Bestandtheile umschloss. Sie hatte den bekannten charakteristischen, wenn auch nicht ganz reinen Geruch des Selleries und einen anfangs süsslichen, dann aber sehr scharfen widerlichen Geschmack.

Zur Trennung des darin enthaltenen Oeles von den heterogenen Bestandtheilen, die ihm beigemischt waren, wurde die rohe Masse mit lauwarmem Aether aufgenommen, wodurch ein schmutzig-grüner, klebriger Rückstand unlöslich zurückblieb. Beim Auswaschen desselben mit neuen Aethermengen beobachteten wir, dass der con-



centrirte ätherische Auszug beim Verdünnen mit Aether eine weisse flockige Harzmasse ausschied, die offenbar in Aether fast unlöslich ist. Die filtrirte Aetherlösung wurde hierauf mit Chlorecalcium entwässert und vom Lösungsmittel befreit. Es hinterblieb ein dicker, brauner syrupöser Oelrückstand, welcher sich bei einer probeweise vorgenommenen fractionirten Destillation unter vermindertem Druck als ein sehr complicirtes Gemisch erwies, das auf diesem Wege in seine einzelne Bestandtheile nicht zergliedert werden konnte. Dasselbe wurde daher, ohne Rücksicht auf Fractionirung, im Vacuum aus dem Metallbade destillirt. Die Destillation unter 20 mm Druck geht anfangs ohne Zersetzung von statten. nur am Schlusse, wenn die Temperatur auf circa 230° steigt, zeigt das Auftreten weisser Dämpfe die beginnende Zersetzung an. Das Destillat, 80–85 pCt. des angewendeten Oeles, ist eine dicke, gelbe Flüssigkeit; der Rückstand stellt eine schwarze, harzartige, zur Untersuchung nicht einladende Masse dar. Das so erhaltene Oel, welches nach längerem Stehen in der Kälte von kleinen weissen Krystallschuppen durchsetzt erscheint, bildete das Ausgangsmaterial der weiteren Verarbeitung.

Das als »Nachlauf« des Sellerieöls von der Firma Schimmel & Co. uns übersandte Product bedurfte naturgemäss einer solchen vorbereitenden Behandlung nicht und wurde direct in der eben zu beschreibenden Weise weiter verarbeitet.

## II. Die in Alkalien löslichen Stoffe.

Der wie angegeben vorbereitete »Destillationsrückstand« oder der »Nachlauf«, wurden, ohne auf eine etwaige krystallinische Ausscheidung Rücksicht zu nehmen, längere Zeit mit dem dreifachen Gewicht einer 2½ procentigen Kalilösung geschüttelt, hierauf Aether hinzugefügt, und die abgehobene ätherische Lösung nochmals mit Kali in gleicher Weise behandelt. Die in Kali unlösliche Hauptmasse des Oeles wurde vom Aether befreit und zur weiteren Verarbeitung zurückgestellt.

Die braungefärbte wässrige Flüssigkeit giebt beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine ölige Ausscheidung, die nach dem Ausäthern zum grössten Theile krystallinisch erstarrt. In kohleensauren Alkalien ist sie nur zum Theile löslich, und konnten daher die unlöslichen, phenolartigen Bestandtheile durch nochmaliges Ausäthern entfernt werden.

Die alkalische Flüssigkeit liefert nun beim Ansäuern eine feste, schaumige Fällung, welche abgepresst und aus Petroläther umkrystallisirt wurde. Die so gereinigte Substanz bildete weisse, fettglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 62°–63°, und wurde an der Analyse als Palmitinsäure erkannt.



Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{37}O_7$ .  
 Procente: C 75.00, H 12.50.  
 Gef. : 74.65, " 12.44.

Die Identität unserer Substanz mit Palmitinsäure wurde ausserdem durch die Analyse des nach Krafft<sup>1)</sup> dargestellten Silbersalzes erhärtet.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{31}AgO_7$ .  
 Procente: Ag 29.75.  
 Gef. : 29.52.

Die in kohlsauren Alkalien unlöslichen phenolartigen Stoffe hinterbleiben, nach Verjagen des Aethers, als ein dickes braunes Oel von ausgesprochenem Phenolgeruch. Bei der Destillation im Vacuum haben wir dasselbe in zwei Antheile zerlegt. Das erste Drittel, welches bei 13 mm zwischen 139° und 200° aufgefangen wurde, stellte eine nach Guajakol riechende Flüssigkeit dar, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid violett-schwarz gefärbt wurde. Die übrigen zwei Drittel, welche zum grössten Theile bei 209° übergangen, erstarrten fast vollständig über Nacht. Durch Abpressen und Krystallisiren aus Petroläther lässt sich der Körper reinigen und stellt breite, weisse, bei 66–67° schmelzende Nadeln dar, welche nach der Formel



zusammengesetzt sind.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}O_3$ .  
 Procente: C 73.84, H 7.69.  
 Gef. : 73.95, 7.86.

Auf eine weitere Untersuchung dieses nur in sehr untergeordneter Menge vorkommenden Körpers mussten wir aus Mangel an Material verzichten. Wir wollen nur noch erwähnen, dass die weissen Krystalle sich mit schwach gelber Farbe in Kalilauge lösen und daraus durch Kohlensäure wieder als milchige Trübung, die nach einiger Zeit krystallisirt, abgeschieden werden können.

Die Palmitinsäure und die phenolartigen Stoffe finden sich, wie schon erwähnt, nur in sehr geringer Menge im Oele vor, wir schätzen ihren Gesamtbetrag auf ca. 2 pCt.

### III. Verarbeitung des in Alkalien unlöslichen Oeles.

Die Hauptmasse des Oeles ist, wie oben erwähnt, in Alkalien in der Kälte unlöslich, kann aber beim Erwärmen damit zum grossen Theile in Lösung gebracht werden; dabei findet aber eine chemische Einwirkung statt. Ungelöst bleiben Substanzen von terpenartiger Natur, während die wässrige Flüssigkeit hauptsächlich die Kalium-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2266.

salze von zwei sehr interessanten Säuren enthält, welche nach den Formeln  $C_{12}H_{20}O_3$  und  $C_{12}H_{18}O_3$  zusammengesetzt sind. Wir wollen die erstere

Sedanolsäure,  $C_{12}H_{20}O_3$ , und die zweite  
Sedanonsäure,  $C_{12}H_{18}O_3$

nennen.

Die erstere ist, wie der Name andeuten soll, eine Oxysäure und zwar derartiger Structur, dass sie mit der grössten Leichtigkeit in das zugehörige Lacton, das Sedanolid,  $C_{12}H_{18}O_2$ , übergeht.

Die zweite hingegen ist eine beständige Ketonsäure.

Durch dieses verschiedene Verhalten der beiden Säuren lässt sich leicht ihre Trennung bewerkstelligen, denn schon beim Abdestilliren der ätherischen Lösung des Gemisches geht die Oxysäure in das Sedanolid über. Letzteres bleibt bei der darauffolgenden Behandlung mit kohlenurem Natron ungelöst zurück und kann so von der beigemengten Sedanonsäure getrennt werden.

In dem ursprünglichen Oele ist also die Sedanonsäure als Lacton enthalten, in welcher Form hingegen die Ketonsäure darin vorkommt, können wir vor der Hand nicht angeben.

Zur Gewinnung der beiden Säuren wurde das Oel mit dem zweifachen Gewicht einer 25-procentigen Kalilösung im Oelbade am Rückflusskühler erhitzt. Die Verseifung tritt, sowie der Kolbeninhalt nahezu die Siedetemperatur erreicht hat, binnen Kurzem ein. Nach dem Abkühlen wird die Oelschicht, welche die durch Kalilauge nicht angreifbaren Stoffe enthält, mit Aether entfernt. Hierbei macht sich, auch wenn das Erhitzen nicht länger wie unbedingt nöthig erfolgt war, immer die Anwesenheit einer in Aether unlöslichen Harzausscheidung bemerkbar, die indessen leicht durch Abgiessen zurückgehalten werden kann.

Die ätherische Lösung hinterlässt einen öligen Rückstand, den wir nicht näher untersucht haben. Beim Verarbeiten des »Destillationsrückstandes« beträgt derselbe ungefähr  $\frac{1}{4}$  des angewandten Rohöles; im »Nachlauf« ist dieser unverseifbare Antheil in grösserer Menge, etwa bis zu 80 pCt., enthalten. Derselbe siedet zum grösseren Theile zwischen 262 und 269°. Eine Prüfung auf etwa darin vorhandene Phenoläther gab ein negatives Resultat. Die Analyse lieferte Zahlen, welche auf die Formel



hindeuten. Durch Behandlung mit gasförmiger Salzsäure in ätherischer Lösung konnten wir keine feste Verbindung erhalten.

Die von der Aetherlösung geschiedene und noch wiederholt ausgeätherte alkalische Flüssigkeit enthält die Kaliumsalze der oben genannten Säuren, deren Darstellung und Reinigung in der folgenden Weise ausgeführt wurde.

## a) Die Sedanolsäure und das Sedanolid.

Beim Ansäuern der alkalischen Salzlösung, die stark braun gefärbt ist, mit verdünnter Schwefelsäure, erhält man eine nach Sellerie riechende, bedeutende ölige Ausscheidung, die sich durch Ausäthern von der wässrigen Flüssigkeit trennen lässt. Sie wird, nach dem Abdestilliren des Aethers, mit dem 3-fachen Gewicht einer lauwarmen 10-procentigen Lösung von Natriumcarbonat längere Zeit geschüttelt, wodurch hauptsächlich die Sedanonsäure in Lösung geht, während das aus der Sedanolsäure durch freiwillige Wasserabspaltung entstandene Lacton zurückbleibt. Das letztere wird hierauf durch nochmaliges Ausäthern entfernt, und die alkalische Flüssigkeit zur Gewinnung der Sedanonsäure zurückgestellt.

Der getrocknete Aetherauszug wurde unter vermindertem Drucke destillirt. Aus 60 g haben wir bei 17 mm folgende Fractionen erhalten:

Vorlauf: bis zu 183° (ca. 1 g).

Hauptmenge: von 183° bis 185° (48 g).

Nachlauf: von 186° bis 215° (4 g).

Im Kolben verblieb ein schwarzer harziger Rückstand.

Die Hauptfraction stellt das Sedanolid, das riechende Princip des Selleries, in ziemlicher Reinheit dar. Um daraus die Sedanolsäure und das reine Sedanolid zu gewinnen, haben wir, nach vielen missglückten Versuchen, den folgenden Weg eingeschlagen. 30 g der Hauptfraction, eine hellgelbe, dicke Flüssigkeit, wurden zunächst mit einer 10-procentigen Natriumcarbonatlösung geschüttelt, wodurch kleine Mengen einer sauren Verbindung, vielleicht noch anhaftende Sedanonsäure, entfernt werden, und hierauf mit dem doppelten Gewicht einer 25-procentigen Kalilösung vorseift. Dazu genügt ein kurzes Digeriren des Gemisches auf dem Wasserbade. Die hellbraune alkalische Flüssigkeit trübt sich durch Verdünnen mit Wasser, weil in der concentrirten Seifenlösung kleine Mengen von Kohlenwasserstoffen, die dem Rohlacton beigemischt waren, gelöst bleiben. Wir haben daher dieselbe auf  $\frac{1}{2}$  l. verdünnt, mit Kohlensäure gesättigt und durch ein nasses Filter filtrirt. Es hinterbleiben so etwa 1—2 g eines braunen Oeles, während die wässrige Lösung fast farblos abläuft.

Zur Abscheidung der Sedanolsäure bedarf es einiger Vorsicht, da sonst dieselbe leicht in das entsprechende Lacton übergeht. Wir haben daher die filtrirte Seifenlösung in guter Eiskühlung mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure, also unter Vermeidung jeden Ueberschusses, ausgefällt. Die anfangs auftretende milchige Trübung verwandelt sich alsbald in eine butterweiche Ausscheidung, die nach und nach fester wird. Dieselbe lässt sich leicht von der wässrigen Flüssigkeit als zusammengeballte Masse abheben und wird, zur vollständigen Abscheidung der Mutterlauge, in wenig Aether ge-



löst, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Die ätherische Lösung wird hierauf im Vacuum, also unter Vermeidung jeder Erwärmung, eingeengt und unter starker Eiskühlung mit einer grossen Menge Petroläther gefällt. Der Niederschlag ist anfangs ölig, doch erstarrt er nach einiger Zeit zu einer schwammigen krystallinischen Masse, die auf einem Filter gesammelt werden kann. Aus den 30 g Rohlacton wurden auf diese Weise zunächst 13 g reiner Sedanolsäure erhalten. Trotz aller Vorsicht kann man indessen nicht vermeiden, dass ein Theil der Säure während der eben beschriebenen Behandlung in das Lacton zurückverwandelt wird, welches daher in dem Aether-Petroläthergemisch gelöst bleibt. Dasselbe lässt sich durch Verdampfen des Lösungsmittels erhalten und konnten wir daraus durch mehrmalige Wiederholung des ganzen Processes weitere Mengen der Sedanolsäure gewinnen. Das zuletzt hinterbleibende Oel gehört als Lacton vielleicht einer wasserstoffärmeren Säure an, die noch leichter, als die Sedanolsäure freiwillig Wasser verlieren würde, doch können wir dies nicht als genügend bewiesen betrachten.

Zur vollständigen Reinigung kann man die Sedanolsäure entweder in Benzollösung oder in ätherischer Lösung wiederholt mit Petroläther füllen. Dabei ist stets jede starke Erwärmung zu vermeiden, weil sonst leicht der Uebergang in das Lacton erfolgt. Sie scheidet sich meist in weissen Nadeln ab, welche bei 88–89° schmelzen<sup>1)</sup>. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{20}O_3$ .

Procente: C 67.92, H 9.43.  
Gef. » » 68.03, 67.55, » 9.75, 9.37.

Die Sedanolsäure ist in Wasser unlöslich, in Aether und Benzol leicht löslich, von warmem Petroläther wird sie auch aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten in Nadelchen ab. Sie ist, wie schon wiederholt erwähnt wurde, von geringer Beständigkeit und zerfällt, namentlich wenn sie unrein ist, freiwillig in Wasser und Sedanolid. Aber auch die ganz reine Säure kann nicht lange aufbewahrt werden, sie verwandelt sich nach längerer Zeit in ein mit Wassertröpfchen durchsetztes Oel. In kohlenurem Natron gelöst reducirt sie sofort die 2-procentige Permanganatlösung.

Das Silbersalz wird leicht durch Fällung der wässrigen Ammonsalzlösung mit Silbernitrat erhalten. Seine Zusammensetzung bestätigt die obige Säureformel.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{19}O_3Ag$ .

Procente: C 45.14, H 5.95, Ag 33.85.  
Gef. » » 45.12, » 6.00, » 33.38.

<sup>1)</sup> Herr Eichacker hat bei der ersten Darstellung der Sedanolsäure ein Präparat vom Schmelzpunkt 90–91° erhalten.

Auch die wässrigen Salzlösungen der Sedanolsäure sind nicht ganz beständig; beim Kochen oder Eindampfen derselben tritt nämlich deutlich Selleriegeruch auf, offenbar vom gebildeten Sedanolid herrührend.

Wir wollen hier noch erwähnen, dass bei der Darstellung der Sedanolsäure die letzten Theile des hinterbleibenden Lactons nur eine schwer erstarrende Säure gegeben haben, deren Silbersalz keine auf die obige Formel scharf stimmenden Zahlen lieferte.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{19}O_3Ag$ .

Procente: C 45.14, H 5.94, Ag 33.85.

Gef. » » 45.54, » 5.54, » 33.92.

Dieser Befund würde, wie oben angegeben, auf die Gegenwart einer wasserstoffärmeren Säure hindeuten.

Wenn man über reine Sedanolsäure verfügt, so ist es ein Leichtes, zum reinen Sedanolid zu gelangen. Man destillirt zu dem Zwecke die Säure aus einer kleinen Retorte. Das mit Aether aufgenommene Destillat wird mit Chlorcalcium getrocknet und nach Verjagen des Lösungsmittels aus dem Metallbade im Vacuum rectificirt. Bei 17 mm Druck siedet das Sedanolid constant bei  $185^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{18}O_2$ .

Procente: C 74.23, H 9.28.

Gef. » » 74.03, 74.27, » 9.88, 9.29.

Es stellt ein farbloses dickes Oel dar von ausgesprochenem Selleriegeruch, der sich besonders bei grösserer Verdünnung als solcher deutlich erkennbar macht. Das Sedanolid beansprucht ein besonderes Interesse, weil es, wie oben erwähnt wurde, das riechende Princip der Sellerie darstellt und daher als solches frei in der Pflanze vorkommen muss.

Ueber die Constitution der Sedanolsäure und des entsprechenden Lactons wollen wir hier keine Mittheilung machen, da die Versuche, die wir zur Lösung dieser interessanten Aufgabe unternommen haben, zwar weit gediehen, doch noch nicht abgeschlossen sind.

#### b) Die Sedanonsäure

ist, wie oben erwähnt wurde, in der alkalischen Lösung enthalten, welche beim Digeriren des Verseifungsproductes des Sellerieöls mit Natriumcarbonat erhalten wird. Zu ihrer Gewinnung wird die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die erhaltene hellbraune, fettartige, schaumige Fällung schurf abgesaugt. Die halb feste Masse, welche dadurch erhalten wird, enthält noch Sedanolsäure bzw. Sedanolid, da die erste Trennung naturgemäss keine vollständige sein konnte; sie wird deshalb in einer Schale mit Aether behandelt und nach längerem Stehen wieder abgesaugt. Das dunkelbraune Filtrat enthält neben Sedanolid noch beträchtliche Mengen Sedanonsäure,

welche durch nochmalige Behandlung mit Natriumcarbonat und Wiederholung der hier beschriebenen Behandlung gewonnen werden können. In den letzten ätherischen Mutterlaugen hinterbleibt eine ölige Säure, die vielleicht von der Sedanonsäure verschieden ist<sup>1)</sup>.

Die so erhaltene rohe Sedanonsäure lässt sich aus siedendem Benzol umkrystallisiren, wodurch auch die letzten Spuren noch vorhandener Sedanolsäure entfernt werden. Die neue Säure scheidet sich aus der Benzollösung in derben weissen Krystallen, welche bei 113° schmelzen, ab. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ .

Procente: C 68.57, H 8.57.

Gef. » » 68.31, 68.57, » 8.62, 8.61.

Molekulargewichtsbestimmung: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ : 210.

Gef. 206.

Die Sedanonsäure ist in Wasser unlöslich; sie wird von Alkohol und Eisessig leicht aufgenommen, weniger leicht hingegen von Aether und Benzol; in Petroleumäther ist sie auch in der Wärme wenig löslich. Ihre wässrige Ammonsalzlösung giebt mit Kupferacetat eine hellblaue, mit Bleiacetat eine weisse, amorphe Fällung, mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung. Mit Silbernitrat fällt das Silbersalz als käsiger Niederschlag aus, der sich aus heissem Wasser, wenn das Kochen nicht zu lange fortgesetzt wird, umkrystallisiren lässt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Ag}$ .

Procente: Ag 34.07.

Gef. » » 34.16.

Ihre Menge im Oele aus dem »Destillationsrückstand« schätzen wir auf 10 pCt.; im »Nachlauf« kann sie mitunter gegenüber dem Sedanolid vorherrschen.

Die Sedanonsäure ist eine ungesättigte Ketonsäure. In Natriumcarbonat gelöst reducirt sie sofort 2-procentige Permanganatlösung in der Kälte und verbindet sich mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin.

Das Phenylhydrazon bildet, aus Alkohol krystallisirt, bei 130–131° schmelzende Nadeln, die jedoch sehr unbeständig sind.

Das Oxim,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2(\text{NOH})$ , ist dagegen eine sehr schöne, haltbare Verbindung, welche, wie aus der folgenden Abhandlung hervorgeht, uns bei dem weiteren Studium wichtige Aufschlüsse über die Constitution der Sedanonsäure geliefert hat. Man erhält sie durch längeres Digeriren (3 Tage) einer Lösung der Säure (8 g) in Aetznatron (32 g NaOH in 175 ccm Wasser) mit salzsaurem Hy-

<sup>1)</sup> Das Silbersalz ergab folgende Zahlen:

Procente: C 45.36, H 6.01, Ag 32.96.



droxylamin (12 g in 25 ccm Wasser). Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt das Oxim als weisser krystallinischer Niederschlag heraus, der aus Benzol gereinigt wird. Es bildet weisse, fettglänzende, bei 128° schmelzende Krystalle.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{19}NO_3$ .

Procente: C 64.00, H 8.44, N 6.22.

Gef. » » 63.60, » 8.56, » 6.68.

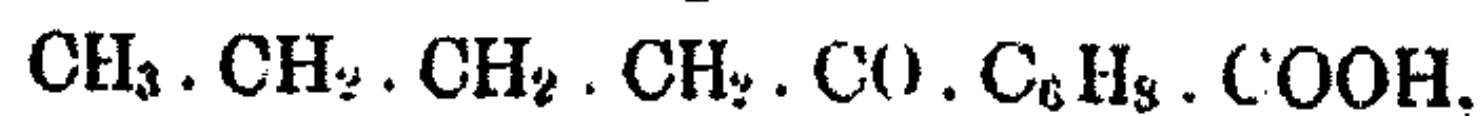
Das Sedanonsäureoxim ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Benzol, aus dem es beim Erkalten fast vollständig herausfällt, und schwer löslich in Aether und Petroleumäther.

### 88. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die Spaltungsproducte der Sedanonsäure.

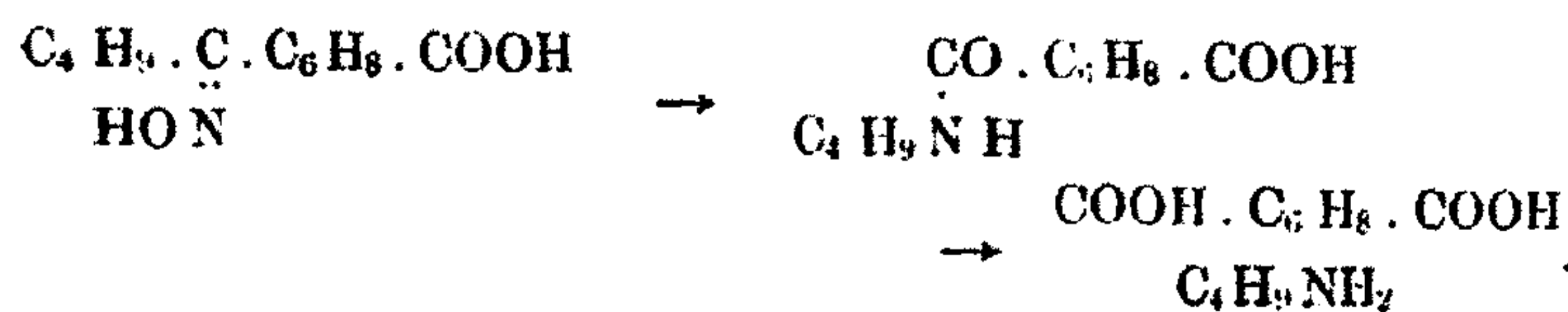
(Eingegangen am 6. März.)

Die Sedanonsäure lässt sich in Form ihres Oxims in sehr eleganter Weise aufspalten und liefert dabei zwei Zersetzungsproducte, deren Constitution mit grosser Sicherheit bekannt ist. Die wichtige, zuerst von Beckmann aufgefundene Umlagerung und Aufspaltung der Ketoxime hat also auch in unserem Falle ihren Dienst nicht versagt.

Wenn man das bei 128° schmelzende Sedanonsäureoxim in concentrirter Schwefelsäure löst, so findet schon nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade eine Umlagerung statt, die zu einem gleich zusammengesetzten, aber erst bei 171° schmelzenden, neuen Körper führt. Derselbe ist, wie leicht vorauszusehen war, ein substituirtes Säureamid, welches durch verdünnte Schwefelsäure bei 120° leicht hydrolysirt wird. Die Spaltungsproducte sind normales Butylamin und eine nach der Formel  $C_8H_{10}O_4$  zusammengesetzte zweibasische Säure. Diese Thatsachen genügen schon, um die Formel der Sedanonsäure in folgender Weise zu zergliedern:



da die Umlagerung und Spaltung ihres Oxims dadurch leicht verständlich wird:



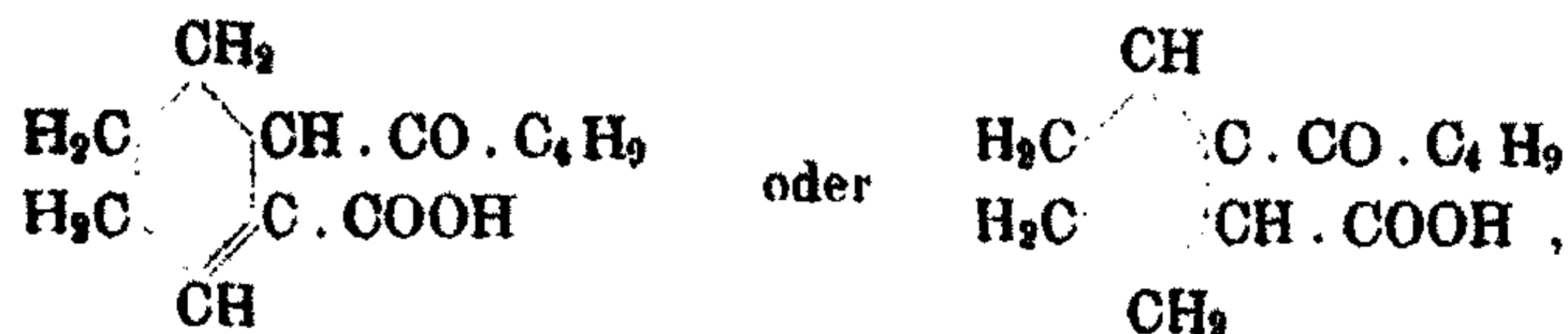
Die weitere Aufgabe der Untersuchung bestand nun naturgemäss darin, die Constitution der zweibasischen Säure  $C_8H_{10}O_4$  zu ermitteln. Da in der Natur Substanzen mit gestreckter Kohlenstoff-

kette sehr oft angetroffen werden, so dachten wir anfangs, unsere Verbindung sei als ungesättigte Dicarbonsäure mit der Korksäure in Beziehung zu bringen. Wir versuchten auch die Ueberführung in die letztere durch Natriumamalgam zu verwirklichen, doch ohne Resultat: die Säure zeigte sogar eine merkwürdige Hartnäckigkeit gegen dieses Reductionsmittel. Man musste energischer vorgehen, und in der That leistete die bei 0° gesättigte Eisessiglösung von Jodwasserstoff beim Erhitzen auf 150° ihren Dienst: wir erhielten eine anscheinend firnissartige, jodirte Verbindung, aus der mittels Natriumamalgam eine bei 221° schmelzende dihydrirte Säure der Formel  $C_8H_{12}O_4$  hervorging. Da sah die Sache auf einmal anders aus; während die ursprüngliche Säure  $C_8H_{10}O_4$ , wie es zu erwarten stand, Permanganat in alkalischer Lösung sofort reducirte, war die nur um zwei Wasserstoffatome reichere Verbindung vollkommen gegen dieses Reagens beständig. Die Gruppe  $C_8H_{12}$  derselben konnte somit keine doppelte Bindung enthalten, sondern musste einem geschlossenen Kohlenwasserstoffring angehören. Die Frage fand nunmehr sofort ihre Lösung, die Säure der Formel  $C_8H_{12}O_4$  erwies sich identisch mit der fumaroiden Hexahydrophthalsäure. Hr. Prof. von Baeyer hatte die Güte, uns eine kleine Menge der von ihm entdeckten Säure zu überlassen, und der Vergleich der beiden Substanzproben liess auch krystallographisch ihre Identität zweifellos hervorgehen. Wir möchten Hrn. Prof. v. Baeyer für seine Liebenswürdigkeit unseren Dank ausdrücken; eine grössere Dankbarkeit gebührt ihm freilich für seine meisterhafte Arbeit, welche uns die Lösung unserer Aufgabe ermöglicht hat.

Nach diesem Befund war es uns ein Leichtes, auch die Natur des ursprünglichen Spaltungsproductes der Sedanonsäure festzustellen. Wir hatten anfänglich beim langsamen Erhitzen für die Säure  $C_8H_{10}O_4$  den Schmp. 207° beobachtet, rascher erhitzt kann sie aber erst bei 217° zum Schmelzen gebracht werden. Durch die Darstellung des Dibromids und des Anhydrids, welches wir, in Uebereinstimmung mit v. Baeyer, bei 78° schmelzend gefunden haben, konnten wir sie als  $\Delta^2$ -Tetrahydrophthalsäure sicher erkennen.

Wenn auch durch diese Versuche die Constitution der Spaltungsproducte der Sedanonsäure sicher festgestellt ist, so kann daraus auf die Structur dieser letzteren doch nicht ohne weiteres geschlossen werden. Es ist nämlich möglich, dass bei der Umlagerung des Oxins mit Schwefelsäure aus einer ursprünglich offenen, ungesättigten Kohlenstoffkette der geschlossene Cyclohexenring erst gebildet wurde. Wir hoffen durch das weitere Studium der Säure, welches bereits weit gediehen ist, diese Möglichkeit ausschliessen zu können; in diesem Falle und wenn man annimmt, dass die Lage der doppelten Bindung im Cyclohexen keine Verschiebung erlitten hat, wären für die

Sedanonsäure die folgenden zwei Constitutionsformeln in Betracht zu ziehen:



die wir selbstverständlich mit allem Vorbehalt veröffentlichen.

#### Umlagerung des Sedanonsäureoxims.

$\Delta_2$  - Tetrahydroptal -  $n$  - butylaminsäure.



Zur Umlagerung des Sedanonsäureoxims haben wir es, fein gepulvert, in Portionen zu je 5 g in je 25 g concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Die erhaltene Lösung wird hierauf auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt, wobei sich bald etwas schweflige Säure bildet. Das Erwärmen wird unterbrochen, sobald eine Probe der mit Wasser verdünnten und anhaltend gekochten Lösung nicht mehr die Fehling'sche Mischung reducirt. Zur Gewinnung des gebildeten Amids giesst man das Reactionsproduct in die 6-fache Menge Wasser, wodurch eine weisse, käsige Ausscheidung erfolgt. Dieselbe wird auf einem Filter gesammelt und die Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Zur Reinigung haben wir das Umlagerungsproduct aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Dabei beobachteten wir stets, dass die anfangs ausgeschiedenen Blättchen nach mehrstündigem Stehen sich vollständig in farblose Prismen verwandelten. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 171°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ .

Procente: C 64.00, H 8.44.

Gef. > 63.84, > 8.74.

Das Tetrahydroptalsäurebutylmonoamid ist in Alkohol, Aether, Aceton, Essigester leicht, weniger in Benzol und Chloroform löslich; von Petroläther wird es fast gar nicht aufgenommen.

Die Ausbeute ist, wenn das Erwärmen der schwefelsauren Lösung rechtzeitig unterbrochen wurde, eine befriedigende: aus 11 g Oxim erhielten wir beispielsweise 9.5 g Umlagerungsproduct.

#### Spaltung des Umlagerungsproductes.

Wie wir in der Einleitung bemerkt haben, lässt sich die aus dem Sedanonsäureoxim dargestellte Aminosäure leicht hydrolytisch aufspalten. Zu diesem Zwecke haben wir je 2 g der letzteren mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:10) im Rohr auf 120—130° während 6—8 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten besteht der



Robrinhalt aus einer wenig gefärbten Lösung und aus mit wenig Harz durchsetzten Krytallkrusten. Letztere werden auf einem Filter gesammelt und die saure Lösung wiederholt ausgeäthert.

In der wässrigen Flüssigkeit ist nur das schwefelsaure Butylamin enthalten. Wir haben zu dessen Feststellung dieselbe mit Kali destillirt und die erhaltene Base in das uns wohlbekannte, charakteristische Chloroplatinat verwandelt; es scheidet sich dasselbe beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in glänzenden, goldfarbenen Schuppen aus, welche die richtige Zusammensetzung aufweisen.

Analyse: Ber. für  $(C_4H_{11}N)_2H_2PtCl_6$   
 Procente: C 17.30, H 4.32, Pt 35.01.  
 Gef. „ „ 17.35, „ 4.55, „ 35.11.

Die Base kann nur normales Butylamin sein, wie sich dies aus dem weiteren Studium der Sedanonsäure, das wir demnächst veröffentlichen werden, ergeben wird.

Die oben erwähnte krystallinische Ausscheidung ist  $\Delta^2$ -Tetrahydrophthalsäure. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt und so in farblosen Krystallen erhalten, welche beim langsamen Erhitzen bei  $207^\circ$  schmelzen; durch rasches Erhitzen konnten wir jedoch den Schmelzpunkt auf  $217^\circ$  bringen; v. Baeyer giebt den Schmelzpunkt beim schnellen Erwärmen zu  $215^\circ$  an<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}O_4$ .  
 Procente: C 56.47, H 5.88.  
 Gef. „ „ 56.35, „ 5.97.

Auch das Silbersalz gab mit obiger Formel übereinstimmende Resultate.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8O_4Ag_2$ .  
 Procente: Ag 56.25,  
 Gef. „ „ 56.86,

Zur sicheren Feststellung der Identität unserer Säure mit der von Baeyer'schen  $\Delta^2$ -Tetrahydrophthalsäure haben wir, durch Behandlung mit Acetylchlorid, das Anhydrid dargestellt und dasselbe aus Aether als eine bei  $77-78^\circ$  schmelzende Krystallmasse erhalten. v. Baeyer fand den Schmp.  $78-79^\circ$ . Ferner haben wir unsere Säure durch Liegenlassen in einer Bromdampfathmosphäre in das Dibromid verwandelt. Dabei nahm die Säure 48.64 pCt. Brom auf, während die theoretische Zahl dafür 48.48 ist. Die gebromte Säure ist auf Permanganat ohne Einwirkung und schmilzt beim langsamen Erwärmen bei  $224^\circ$ . v. Baeyer fand den Schmelzpunkt bei etwa  $225^\circ$ . Durch längeres Kochen mit Wasser wird sie langsam zersetzt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 258, 198 u. f.

Wie in der Einleitung hervorgehoben wurde, haben wir die aus dem Sedanonsäureoxim dargestellte Dicarbonsäure mit Hilfe von Jodwasserstoff hydriert und auf diese Weise die Hexahydrophthalsäure erhalten. Wir geben dies hier ausdrücklich an, da wir nicht glauben, dass der von uns befolgte Weg der v. Baeyer'schen Vorschrift zur Verwandlung der Tetrahydrophthalsäuren in die fumaroide Hexahydrophthalsäure vorzuziehen sei.

2 g Säure wurden mit 25 ccm einer 40-proc. Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig im Rohr 10 Stunden auf 150° erhitzt. Die braune Lösung, mit schwefliger Säure entfärbt und ausgeäthert, liefert nach dem Verjagen der Essigsäure auf dem Wasserbade einen gelbbraunen Firniss, aus dem durch Wasserzusatz sich gelbe Krystalle abscheiden. Ohne auf dieselben Rücksicht zu nehmen, wurde das Product in Natriumcarbonat gelöst und mit einem Ueberschuss von 3-proc. Natriumamalgam behandelt. Wir haben hierauf die vom Quecksilber abgegossene wässrige Lösung mit 2 procentigem Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt und die vom Manganschlamm abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Ansäuern ausgeäthert. Der krystallinische Rückstand liess sich leicht aus Wasser, unter Zugabe von Thierkohle, reinigen und erhielten wir so lange, gestreifte, meist zu Blättern vereinigte Nadeln, die bei 215° sinterten und bei 221° vollständig geschmolzen waren. Genau dieselben Erscheinungen hat auch v. Baeyer beim Schmelzpunkt der fumaroiden Hexahydrophthalsäure beobachtet<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}O_4$ .

Procente: C 55.73, H 7.07.

Gef. » » 55.40, » 7.01.

Das Anhydrid unserer Säure, mit Acetylchlorid bereitet, bildete aus Aether farblose Nadeln, welche, in Uebereinstimmung mit der Baeyer'schen Angabe, bei 140° schmolzen.

Schliesslich haben wir zum Ueberfluss Hrn. Dr. Boëris veranlasst, den krystallographischen Vergleich der aus dem Sellerieöl erhaltenen Säure mit der Baeyer'schen fumaroiden Hexahydrophthalsäure auszuführen und die folgenden Zahlen, die wir seiner freundlichen Mittheilung entnehmen, lassen keinen Zweifel über die Identität beider Körper aufkommen.

Die fumaroide Hexahydrophthalsäure ist von Muthmann<sup>2)</sup> krystallographisch bestimmt worden und hat Hr. Dr. Boëris seine Resultate der Muthmann'schen Berechnung gegenübergestellt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 258, 215.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie 17, 82.

Winkel	Muthmann	Boëria
(111):(110)	40° 40'	40° 44'
(110):(010)	34° 40'	34° 42'
(110):(111)	60° 12'	60° 14'
(111):(110)	85° 44'	85° 39'
(111):(111)	28° 32'	28° 35'
(111):(111)	51° 40'	51° 44'
(111):(110)	68° 08'	68° 02'

Auch bei einem Theile dieser Untersuchung haben wir uns der thatkräftigen Mitarbeit des Hrn. Dr. E. Eichacker zu erfreuen gehabt.

Bologna, 3. März 1897.

89. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Stickstoffoxyden auf Quecksilberphenyl und Nitrosobenzol.

(Eingegangen am 8. März.)

Man kennt zur Zeit nicht weniger als vier Körperklassen, deren Zusammensetzung der Formel  $R \cdot N_2O_2H$  entspricht; zwei der Fettreihe angehörig: die Nitramine Franchimont's und die Isonitramine Frankland's<sup>1)</sup>, und zwei aromatische: die Diazosäuren und die Nitrosalphyhydroxylamine. Die bisher festgestellten Thatsachen machen es in hohem Maasse wahrscheinlich, dass von diesen vier Kategorien — ihrer Structur nach — je zwei paarweis zusammengehören, die Nitramine und Diazosäuren einerseits, die Isonitramine und Alphylnitrosohydroxylamine andererseits.

Um die Structuranalogie der letztgenannten noch auf einem anderen als dem bisher benutzten Wege darzuthun, suchte ich nach einer Synthese der nitrosirten aromatischen Hydroxylamine, welche sich möglichst eng an die Methode anschloss, welche Frankland zur Entdeckung der Isonitramine geführt hat. Frankland's Methode besteht in der Wechselwirkung zwischen Stickoxyd und Zinkalkylen; ich übertrug diese Reaction auf Metallalphyle und zwar zunächst — weil dieses am leichtesten zugänglich ist — auf Quecksilberphenyl. Dies der Gesichtspunkt, von welchem aus die nachfolgenden Versuche ausgeführt wurden.

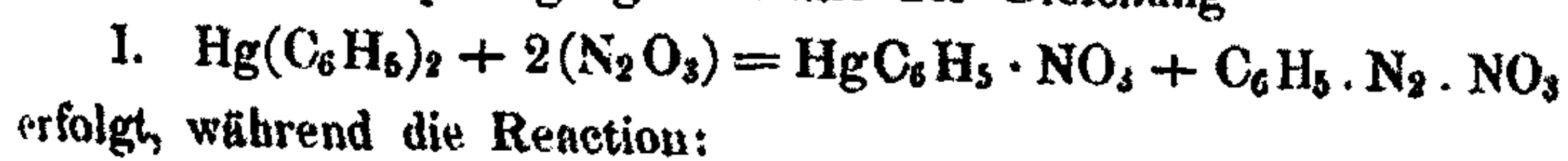
Dem Bericht über den Verlauf der Versuche sei die Bemerkung vorausgeschickt, dass es unter keinen Umständen gelang, einen Körper

<sup>1)</sup> Zu welchen auch die in neuerer Zeit von W. Traube aufgefundenen »Isonitramine gehören.



von der Zusammensetzung  $C_6H_5 \cdot N_2O_2H$  aus Merkuriphenyl herzustellen. Bei den ersten, orientirenden Versuchen resultirte ein Gemisch zweier, leicht trennbarer Producte, von welchen sich das eine als Quecksilberphenylnitrat, das andere als salpetersaures Diazobenzol erwies. Die wiederholt gemachte Beobachtung, dass die Abscheidung dieser Salze bei verschiedenen, scheinbar gleich angeordneten Versuchen ganz verschiedene Zeiten erforderte und dass sie durch den Sauerstoffzutritt (z. B. beim Oeffnen der Gefäße) in unverkennbarer Weise begünstigt wurde, gab Veranlassung, die Operation unter peinlichstem Ausschluss jeder Spur Luft zu wiederholen. Unter solchen Umständen wurde in der That Merkuridiphenyl durch Stickoxyd selbst bei 96-stündiger Versuchsdauer nicht im mindesten verändert. Die dargebotene Gelegenheit wurde benutzt, um dasselbe Ergebniss auch für Stickoxydul festzustellen.

Nachdem der Einfluss des Luftsauerstoffs erkannt war, folgten begreiflicher Weise Versuche mit Salpetrigsäureanhydrid (Stickstoffsesquioxyd), worunter hier und im Folgenden das in bekannter Weise hergestellte Oxyd von der der Formel  $N_2O_3$  entsprechenden Zusammensetzung verstanden wird. Dasselbe reagirt mit Quecksilberphenyl augenblicklich selbst bei tiefliegenden Temperaturen unter Erzeugung von: Merkuriphenylnitrat, Diazobenzolnitrat und Nitrosobenzol. Die im experimentellen Theil erörterten Mengenverhältnisse deuten darauf hin, dass der Hauptvorgang im Sinne der Gleichung



erfolgt, während die Reaction:



nur als begleitender Nebenprocess auftritt.

Dass das »Salpetrigsäureanhydrid«, welches stets in Chloroformlösung zur Einwirkung gelangte, zum Theil aus einem Gemisch von Stickstoffdioxyd und Stickstoffmonoxyd bestand, und als solches eingewirkt hat, ist im hohem Grade wahrscheinlich, da dasselbe, wie im gasförmigen, so auch im Lösungszustande zum erheblichen Theil in seine Dissociationsproducte zerfallen sein dürfte<sup>1)</sup>.

Auf alle Fälle schien es geboten, diesen Versuchen weitere anzureihen unter Anwendung von reinem Stickstoffdioxyd. Dieselben ergaben das unerwartete Resultat, dass — während Sesquioxyd 55 bis 72 Procent der theoretischen Ausbeute an Diazobenzolnitrat geliefert hatte — von diesem Salz keine Spur entstand, als das Salpetrigsäureanhydrid durch Peroxyd ersetzt wurde. Alsdann fand sich

<sup>1)</sup> Ich muss es natürlich dahingestellt sein lassen, ob nicht das » $N_2O_3$ « überhaupt nur als Gemenge von  $NO_2 + NO$  gewirkt hat. Wahrscheinlich ist das nicht der Fall.

unter den Reactionsproducten nichts Anderes vor als Merkuriphenylnitrat und Nitrosobenzol. Bei geeigneter Versuchsanordnung kann also der durch obige Gleichung (II) ausgedrückte Vorgang, ungetrübt durch den obengenannten Nebenprocess, verwirklicht werden.

Die Erwägung, dass das »Salpetrigsäureanhydrid« theilweise als Gemisch von Stickstoffdioxid und -monooxyd auf Quecksilberphenyl eingewirkt haben möge, gab den Anstoss, auch die Reaction zwischen Nitrosobenzol und Stickoxyd zu untersuchen. Dabei stellte sich heraus, dass eine Chloroformlösung des ersteren dieses Gas bei gewöhnlicher Temperatur äusserst lebhaft absorbiert unter gleichzeitiger Abscheidung von reinem Diazobenzolnitrat; unter bestimmten Concentrations- und Temperatur-Bedingungen konnten von letzterem Salz 60—70 pCt. der nach der Gleichung:



berechneten Menge isolirt werden. Gleichzeitig entsteht noch in geringer Menge eine gelbe Substanz, welche durch Dampfdestillation von unverändertem Nitrosobenzol getrennt werden kann; alle Versuche, dieselbe in eine analysirbare Form zu bringen, sind indess fehlgeschlagen.

Wie Nitrosobenzol verhalten sich auch andre »wahre« Nitrosoverbindungen gegenüber dem Stickoxyd: *o*-Nitrosotoluol beispielsweise wird nach Versuchen von Herrn Sand in *o*-Diazotoluolnitrat und *p*-Bromnitrosobenzol, wie Herr Dr. Stiegelmann feststellte, in *p*-Bromdiazobenzolnitrat (85 pCt. der Theorie) verwandelt. Der Gültigkeitsbereich dieser Reaction muss noch durch weitere, auch auf die Fettreihe<sup>1)</sup> auszudehnende Versuche abgesteckt werden.

Aus dem Inhalt dieser Mittheilung ergibt sich ein erheblicher Unterschied in der Wirkungsweise des Stickstoffdioxids und Stickstoffs sesquioxids gegenüber Merkuriphenyl; ersteres erzeugt neben Quecksilberphenylnitrat ausschliesslich Nitrosobenzol, letzteres zugleich — und zwar in überwiegender Menge — Phenyl Diazoniumnitrat. Man hat so ein Mittel in der Hand, um in der »Untersalpetersäure« geringe Mengen Salpetrigsäureanhydrid bzw. Stickoxyd nachzuweisen.

Andere aromatische Quecksilberverbindungen verhalten sich dem Quecksilberphenyl analog: Quecksilber-*p*-tolyl z. B. wird nach Versuchen von Herrn Kunz<sup>2)</sup> durch Stickoxydverbindungen sowohl in *p*-Tolyldiazoniumnitrat wie in *p*-Nitrosotoluol übergeführt.

Hiernach können aromatische Kohlenwasserstoffe, wenn man sie in der reactionsfähigen Form ihrer Metallderivate anwendet, nicht

<sup>1)</sup> Pseudonitrole etc. Dass Nitrosoaliphyle durch salpetrige Säure in Diazoniumsalze verwandelt werden, habe ich schon bei früherer Gelegenheit heiläufig erwähnt.

<sup>2)</sup> Welcher diese Versuche fortsetzt und später darüber berichten wird.



nur direct nitrosirt, sondern auch diazotirt werden. Der dadurch eröffnete Weg zur Darstellung von Diazoniumsalzen und Nitrosoalphylen dürfte in gewissen Fällen practische Bedeutung gewinnen.

#### Experimenteller Theil.

##### *Einwirkung von Stickoxyd und salpetriger Säure auf Mercuriphenyl.*

Ein einem Gasometer entnommener Strom des erstgenannten Gases trat, nachdem er zwei Waschflaschen mit conc. Schwefelsäure und ein leeres Gefäss passirt hatte, durch ein eben unter die Flüssigkeitsoberfläche tauchendes Glasrohr in einen Erlenmeyer, welcher eine Lösung von 5 g Quecksilberphenyl in 100 g trockenem Benzol enthielt und mit einem durch Quetschhahn verschliessbaren Ableitungsrohr versehen war. Dieses zuvor mit Kohlendioxyd gefüllte Absorptionsgefäss wurde erst angeschlossen, nachdem das Gas einige Zeit durch die Waschflaschen hindurchgeleitet und völlig entfärbt war. Nachdem das Stickoxyd die Kohlensäure verdrängt hatte, wurde die Lösung auf der Schüttelmaschine heftig agitirt, indem zeitweise dem Stickoxydstrom durch Oeffnen des Quetschhahns Gelegenheit gegeben wurde, etwaige unabsorbirbare Gase auszutreiben. Obwohl keine gefärbten Dämpfe bemerkt wurden, begann in der Regel nach 1—2 Stunden die Abscheidung eines schön krystallisirten Niederschlages<sup>1)</sup> (etwa 0.3 g), dessen Gewicht sich innerhalb weiteren, dreistündigen Einleitens auf das Dreifache vermehrte. Derselbe bestand aus reinem Diazobenzolnitrat. In wenig Eiswasser gelöst, schied er auf Zusatz von Alkohol und Aether weisse, seidenglänzende Nadeln ab, welche genau wie ein Controllpräparat in der Capillare bei 91° explodirten und 16.85 pCt. Diazostickstoff lieferten, während sich 16.7 berechnen; ihre Lösung schied, in alkalisches  $\beta$ -Naphthol gegossen, reines Phenylazonaphthol (Schmp. 131—132°), ab, das von Herrn Heberlein mit folgendem Resultat analysirt wurde:

Analyse: Ber. für  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_8(OH)$ .

Procenta: C 77.42, H 4.84, N 11.29.

Gef.     "     " 77.17,   " 4.98,   " 11.32.

Nach weiteren 60—100 Stunden, während welcher die Lösung fast ununterbrochen unter dem Druck des Stickoxyds geschüttelt wurde, hatten sich abermals 4—4.5 g eines Niederschlages abgesondert, der — obwohl nicht mehr explosiv — doch noch Diazobenzolnitrat enthielt und zwar — wie die Bestimmung des Diazostickstoffs zeigte —

<sup>1)</sup> Einmal konnten aus der Lösung desselben durch Ausäthern Spuren einer krystallinischen Substanz isolirt werden, welche ähnliche Eigenschaften wie *p*-Nitrophenol zeigte.



annähernd 10 pCt.; das Uebrige bestand aus Quecksilberphenylnitrat  $\text{Hg} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right.$ ; durch wenig Wasser konnten beide Körper leicht getrennt werden.

Das rückständige, in Wasser recht schwer lösliche Salz zeigte sich in jeder Beziehung identisch mit einem nach Otto's<sup>1)</sup> Vorschrift dargestellten Präparat von Merkuriphenylnitrat; da der zwischen 176 und 186° liegende Schmelzpunkt des letzteren sehr unscharf ist, so wurde das mittels Stickoxyd erhaltene Präparat durch Extraction mit warmer Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure in Merkuriphenylchlorid übergeführt, dessen atlasglänzende, weisse Blätter den scharfen Schmelzpunkt von 250—251° zeigten und Herrn Dr. Weiler bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Hg} \cdot \text{Cl}$ .  
 Procente: C 23.04, H 1.60.  
 Gef. « « 23.03, 23.25, » 1.70, 1.90.

In alkoholischer Lösung mit feuchtem Silberoxyd gekocht, lieferte es das stark alkalisch reagirende, in weissen, glänzenden Blättern krystallisirende Quecksilberphenylhydroxyd. Die Analyse desselben (bisher, wie es scheint, nicht ausgeführt) ergab nachstehende Werthe:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Hg} \cdot \text{OH}$ .  
 Procente: C 24.5, H 2.0, Hg. 68.02.  
 Gef. « « 24.9, « 2.1, « 67.38.

Die schon in der Einleitung erwähnte Wahrnehmung, dass die Ausbeuten an Diazobenzol- und Merkuriphenyl-Nitrat bei verschiedenen Versuchen erheblich schwankten, dass ferner die Reaction zu Beginn besonders rasch verlief, und dass sie bei Berührung mit der Atmosphäre jedesmal neue Kräfte zu gewinnen schien, veranlasste eine Wiederholung des Versuchs unter sorgfältigstem Luftausschluss. Das Stickoxyd, aus Ferrosulfat, Salzsäure und einer unzureichenden Menge Natriumnitrit entwickelt, passirte 2 hohe Koks-Schwefelsäurethürme, welche vor den oben genannten Waschflaschen eingeschaltet waren; alle nicht gläsernen Verbindungsstücke bestanden aus Vacuumschlauch; das ganze System wurde zu Beginn mit luftfreier Kohlensäure gefüllt, welche bei 5 Minuten dauernder Prüfung vollständig von Natronlauge absorbirt wurde.

Unter diesen Umständen zeigte sich das Merkuriphenyl nach 96-stündiger Einwirkung des Stickoxyds gänzlich unverändert.

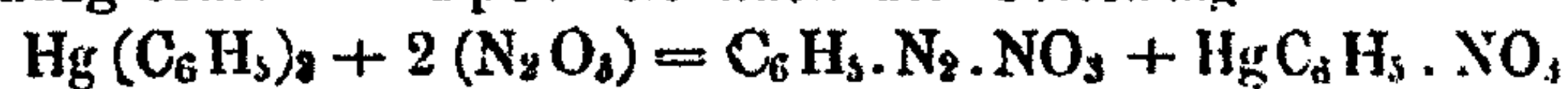
Das angestrebte Ziel — die Synthese eines Körpers von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{H}$  — konnte auch dann nicht erreicht werden, als man versuchte, die Wirkung des Stickoxyds auf die Benzollösung des Quecksilberphenyls durch Zusatz von granulirtem Natrium zu unterstützen; gleichviel, ob bei Zimmertemperatur oder beim Kochpunkt des Benzols operirt wurde — niemals war Nitrosophenylhydro-

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. (2) 1, 180.

xylamin (oder Diazobenzolsäure) nachweisbar. Ebenso erfolglos verliefen Versuche, jene Synthese unter Anwendung von Benzokalium und Stickoxyd zu bewerkstelligen. —

Merkuriphenyl und »Salpetrigsäureanhydrid« wirken lebhaft auf einander ein. Letzteres — aus 1 Mol. Salpetersäure (50 pCt.) und 3 Mol. arseniger Säure entwickelt — wurde bei  $-20^{\circ}$  in einer mit Hähnen versehenen gläsernen Birne verdichtet, nachdem es zunächst eine mit Arsenik gefüllte, etwa  $40^{\circ}$  warme Flasche, dann drei mit Calciumnitrat beschickte Trockenthürme passiert hatte. Man fügte eine Lösung von 1.9 g des indigblauen Sesquioxyds in 30 g Chloroform bei etwa  $-15^{\circ}$  einer Lösung von 4 g Merkuriphenyl in 80 g Chloroform hinzu. Der sofort in Form silberweisser, glänzender Blättchen ausfallende Niederschlag wurde nach einstündigem Stehen bei  $0^{\circ}$  abgesaugt; durch Zusatz von Eiswasser zu dem durch Nitrosobenzol prächtig grün gefärbten Filtrat wird er noch vermehrt. Nachdem der gesammte Niederschlag filtrirt und mit gekühltem Wasser gewaschen war, waren damit die drei Reactionsproducte bereits getrennt: das Merkuriphenylnitrat befand sich auf dem Filter, das salpetersaure Diazobenzol in der wässrigen, das Nitrosobenzol in der Chloroformschicht. Das Quecksilbersalz — im Betrag von 3.3–3.4 g — war ohne Weiteres rein; man führte es zum Ueberfluss noch in das bei  $250-251^{\circ}$  schmelzende Merkuriphenylchlorid über. Das Diazoniumsalz wurde in den entsprechenden  $\beta$ -Naphtholfarbstoff verwandelt und in dieser Form gewogen; aus den erhaltenen 1.55 g berechnen sich 1.04 g Diazobenzolnitrat. Zur Abscheidung des Nitrosobenzols wurde die zuvor mit Chlorcalcium getrocknete Chloroformlösung grösstenteils mit Colonne abdestillirt, von geringen Krystallittern von Merkuriphenylnitrat, die sich beim Erkalten ausscheiden, filtrirt und durch einen Luftstrom vom Rest des Lösungsmittels befreit; der Rückstand — fast reines Nitrosobenzol (Schmp.  $65^{\circ}$ ) — wog 0.24 g.

Die Menge des Diazoniumnitrats beträgt — wie eine einfache Rechnung lehrt — 54 pCt. der nach der Gleichung



berechneten<sup>1)</sup>; die Menge des Nitrosobenzols dagegen kaum 20 pCt. derjenigen, welche die Gleichung



erfordert. Das Merkuriphenylnitrat erreicht 88 pCt. der nach beiden Reactionen sich ergebenden theoretischen Quantität.

Dass die Bildung von Diazobenzolnitrat einerseits, die von Nitrosobenzol andererseits auf zwei parallel nebeneinander verlaufende

<sup>1)</sup> Bei einem zweiten Versuch wurden sogar (aus 4 g Quecksilberphenyl) 2 g Naphtholfarbstoff erhalten, was 72 pCt. der nach der ersten obiger zwei Gleichungen berechneten Menge Diazoniumsalz entspricht.



Reactionen zurückzuführen ist, von welchen die eine durch Stickstoffsesquioxyd, die andere durch Stickstoffdioxyd bewirkt wird, geht mit Wahrscheinlichkeit aus folgendem (des öfteren mit gleichem Resultat wiederholten) Versuch hervor.

*Die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Merkuriphenyl.*

Blaues Stickstoffsesquioxyd, in der oben erwähnten Glasbirne condensirt, wurde bis zur Entfärbung mit Sauerstoffgas behandelt und durch Einstellen in Wasser von 25° unter Durchleiten eines Sauerstoffstromes in ein trockenes, in einer Kältemischung befindliches Condensationsgefäß hinüberdestillirt. Die ersten Fractionen wurden nicht benützt.

2.08 g dieser fast farblosen Untersalpetersäure, gelöst in 50 g Chloroform, gab man unter Eiskühlung zu einer Lösung von 8 g Quecksilberphenyl in 120 g Chloroform. Fast momentan fällt ein glänzender, aus weissen Blättchen bestehender und sich rasch vermehrender Niederschlag aus, während die Flüssigkeit durch das gleichzeitig entstehende Nitrosobenzol eine leuchtend grüne Färbung annimmt. Nach 10-stündigem Stehen bei 0° wurde Eiswasser hinzugefügt — dadurch wird die Fällung noch vermehrt — und das Unlösliche abgesaugt; es besteht aus reinem Merkuriphenylnitrat und wiegt nahezu 7 g. Die getrocknete Chloroformlösung, in oben bereits erörterter Weise auf Nitrosobenzol verarbeitet, ergab 0.9 g desselben in annähernd reinem Zustand (Schmp. 65°).

Diazobenzolsalz war auch nicht spurenweis entstanden.

Die in der Einleitung besprochenen Erwägungen veranlassten Versuche über

*die Einwirkung von Stickoxyd auf Nitrosobenzol.*

Ersteres wurde — unter sorgfältigstem Luftausschluss — bei gewöhnlicher Temperatur in eine Lösung von 4 g Nitrosobenzol in 60 g Chloroform geleitet; die Absorption — unterstützt durch energisches Schütteln — erfolgt auch bei lebhaftem Gasstrom unter fast momentaner Abscheidung eines weissen krystallinischen Niederschlags, welcher aus reinem Diazobenzolnitrat besteht. Das Absorptionsgefäß, in welches der Gasstrom eintritt, ist geschlossen und wird nur zeitweise kurz geöffnet, um etwaigem nicht in Reaction getretenem Gas den Austritt zu ermöglichen. Sobald das Stickoxyd nicht mehr verschluckt wird, bringt man das reichlich ausgeschiedene Diazoniumsalz durch Zufließenlassen von luftfreiem Wasser unter Sauerstoffausschluss in Lösung und führt es in Phenylazo- $\beta$ -naphthol über. Letzteres wog 4.6 g. Berücksichtigt man die zurückgewonnene Nitrosobenzolmenge, so berechnete sich aus dieser Zahl eine Ausbeute von etwa 60 pCt. der theoretischen. In Wirklichkeit beträgt dieselbe noch etwas mehr, da das sehr flüchtige Nitrosobenzol nicht ohne Verluste zurückgewonnen werden kann.



Letzteres wurde aus der Chloroformlösung in oben angegebener Weise isolirt und durch Dampfdestillation<sup>1)</sup> gereinigt; es wog 0.5 g.

Im Rückstand blieb eine braunschwarze harzige Masse, welche abfiltrirt und durch wiederholte Behandlung mit heissem Alkohol und mit heissem Eisessig vom Harz befreit wurde. Es gelang aber nicht, diese stets als gelbbraune, pulvrige, nicht deutlich krystallinische Masse in einen für die Analyse geeigneten Zustand überzuführen; durch Reduction scheint sie in *p*-Phenylendiamin, durch rauchende Salpetersäure in Tri- oder Tetranitrobenzol (?) überzugehen. Vielleicht ist resp. enthält sie *p*-Nitronitrosobenzol.

Der Versuch über die Einwirkung des Stickoxyds auf Nitrosobenzol, welcher des öfteren wiederholt wurde, ergab in manchen Fällen 70 pCt. der Theorie an Diazoniumnitrat.

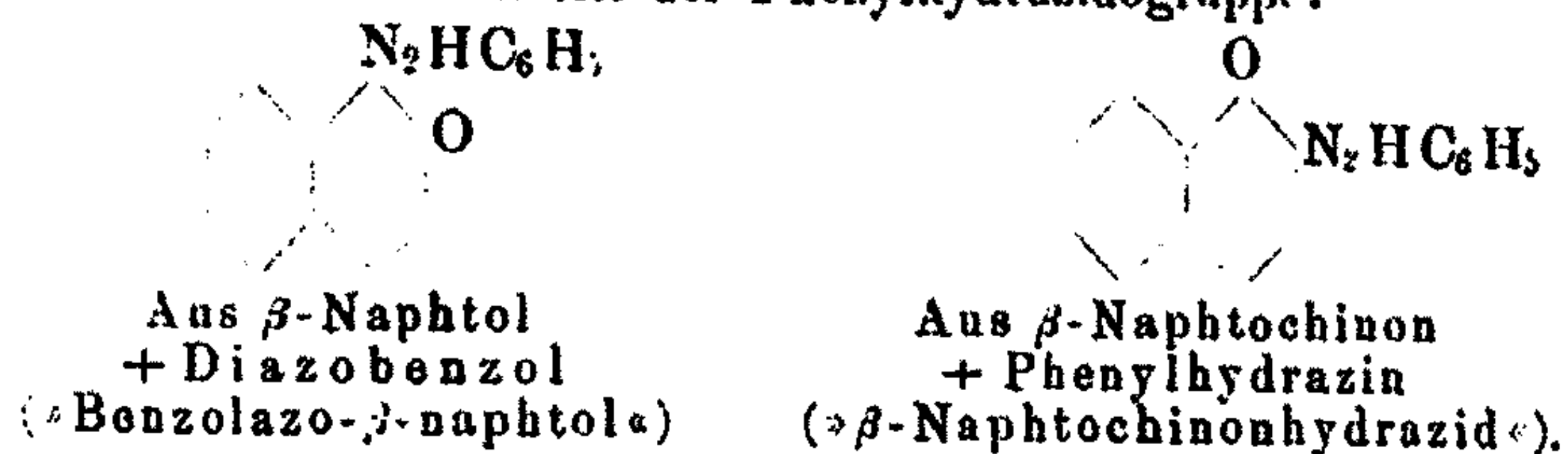
Herrn Dr. Meyenberg danke ich herzlich für seine werthvolle Unterstützung<sup>2)</sup>.

Zürich. Analytisch-chemisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

#### 90. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Alphenylhydrazinen auf $\beta$ -Naphtochinon.

(Eingegangen am 8. März.)

Nach den bekannten Untersuchungen von Zincke und Bindewald<sup>3)</sup> sind die aus  $\alpha$ -Naphthol und Diazobenzol einerseits, aus  $\alpha$ -Naphtochinon und Phenylhydrazin andererseits entstehenden Körper identisch, die entsprechenden mittels  $\beta$ -Naphthol hergestellten aber isomer. Die Genannten erblicken die Ursache dieser Isomerie in einer Ortsverschiedenheit der Phenylhydrazidogruppe:

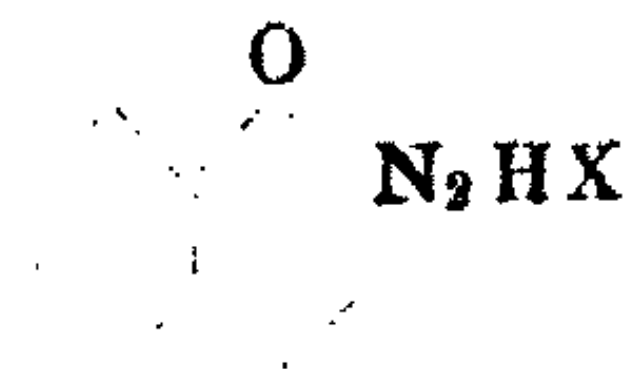


<sup>1)</sup> Nach dem Nitrosobenzol geht eine im Condenswasser gelöste Substanz von nitrophenolartigen Eigenschaften über — aber in so minimaler Menge, dass von ihrer Untersuchung Abstand genommen werden musste.

<sup>2)</sup> Die Erzeugung von Nitrosobenzol aus Quecksilberphenyl und Stickstoffdioxid ist sehr ähnlich der Baeyer'schen, mittels Nitrosylbromid bewirkten Synthese (diese Berichte 7, 1638), dürfte aber den Vorzug grösserer Ausbeute besitzen, da Baeyer das Nitrosobenzol nur in Form von Lösungen erhielt und auf seine Gegenwart nur aus den Reactionen der letzteren schloss.

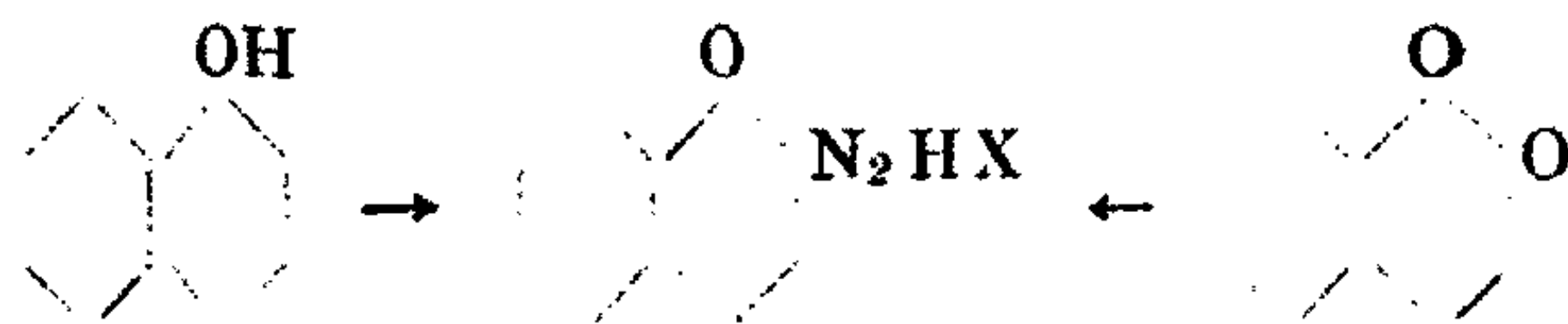
<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 3026.

Die unlängst aus  $\alpha$ -Naphthol von mir dargestellten Orthoazofarbstoffe<sup>1)</sup>



ermöglichten es, die Berechtigung jener von vornherein einleuchtenden Hypothese durch den Versuch zu entscheiden: man brauchte nur diejenigen Alkylhydrazine, deren correspondirende Diazoniumsalze zur Darstellung der Ortho- $\alpha$ -naphtholderivate gedient hatten, mittels  $\beta$ -Naphtochinon in Farbstoffe zu verwandeln und diese mit den aus  $\alpha$ -Naphthol gewonnenen zu vergleichen; die Identität durfte als Beweis für die Richtigkeit der Zincke-Bindewald'schen Ansicht gelten.

Ich liess daher auf  $\beta$ -Naphtochinon einwirken: *p*-Nitrophenyl-, *p*-Nitroorthotolyl- und *o*-Nitrophenyl-Hydrazin und erhielt in der That Farbstoffe, welche sich mit den früher aus  $\alpha$ -Naphthol einerseits und den Diazoverbindungen des *p*-Nitranilins, *p*-Nitro-*o*-toluidins, *o*-Nitroanilins andererseits erhaltenen identisch erwiesen:



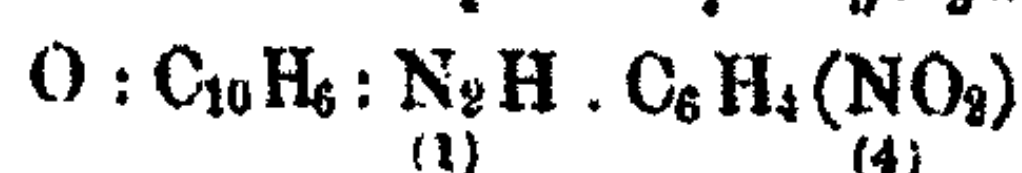
Die eingangs erwähnte Isomerie des »Benzolazo- $\beta$ -naphthols« und des » $\beta$ -Naphtochinonhydrazids« ist damit auf neuem Wege auf die von Zincke und Bindewald angegebene Ursache zurückgeführt<sup>2)</sup>.

In präparativer Beziehung ist es erwähnenswerth, dass die Orthoazofarbstoffe des  $\alpha$ -Naphthols sehr viel bequemer aus  $\beta$ -Naphtochinon und Hydrazinen als aus  $\alpha$ -Naphthol und Diazoniumsalzen darzustellen sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 849, 853, 1889.

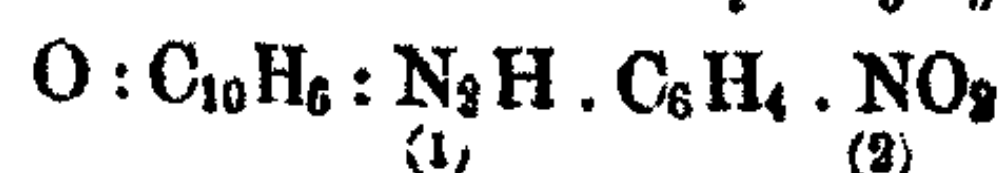
<sup>2)</sup> Der Beweis, dass das  $\beta$ -Sauerstoffatom des 1.2-Naphtochinons bei der Einwirkung des Phenylhydrazins substituiert wird, ist insofern nicht streng, als meine Versuche durchgängig mit nitrirten Phenylhydrazinen durchgeführt werden (was durch die Thatsache geboten war, dass bisher Ortho- $\alpha$ -naphtholfarbstoffe auch nur mittels nitrirter Diazoniumsalze erhalten worden sind). Es ist aber wahrscheinlich, dass der Ort der Substitution bei Anwendung der verschiedenen Alkylhydrazine derselbe ist.

Nachträglich: Hr. Prof. Zincke hatte die Güte, mich darauf aufmerksam zu machen, dass er mit Rathgen vor längerer Zeit auf anderem Wege, nämlich durch Reduction der Isomeren, zum gleichen Resultat gelangt sei (s. diese Berichte 19, 2482).

*β-Naphtochinon und p-Nitrophenylhydrazin*<sup>1)</sup>.

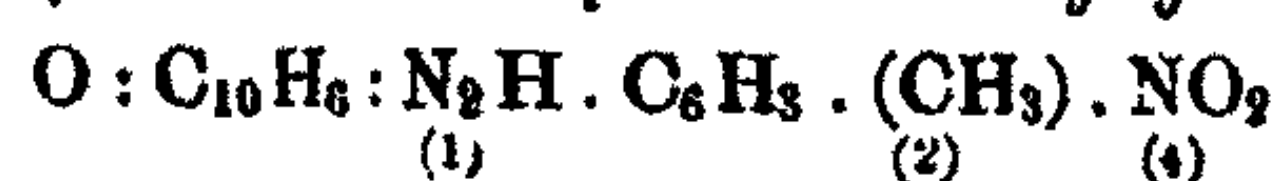
scheiden, wenn sie in kalter eisessigsaurer Lösung in äquimolekularem Verhältniss vermischt werden, sofort unter beträchtlicher Selbsterwärmung einen Farbstoff ab, welcher nur abgesaugt und mit wenig Eisessig gewaschen zu werden braucht, um chemisch rein zu sein, (Schmp. 235—236°). Er erwies sich in jeder Beziehung identisch mit dem früher aus *α*-Naphthol und *p*-Nitrodiazobenzol erhaltenen. Die Mutterlaugen enthalten ausser diesem keinen anderen (isomeren) Farbstoff.

Analyse: Ber. Procente: N 14.33,  
Gef. „ „ 14.34.

*β-Naphtochinon und o-Nitrophenylhydrazin,*

ergeben, unter gleichen Bedingungen zur Reaction gebracht, als einziges (Farbstoff-) Reactionsproduct den von Bamberger und Meimberg<sup>2)</sup> aus *α*-Naphthol und *o*-Nitrodiazobenzolmethylester erhaltenen Körper, welcher langsam erhitzt bei 216°, schnell erhitzt bei 218° schmilzt. Bei allmählicher Abkühlung scheidet er sich in prachtvoll bronzeglänzenden, dunkelgrünen Blättchen oder flachen Nadeln ab, bei raschem Erkalten zeigen die Krystalle braunrothe Farbe mit intensiv grünem Reflex.

Analyse: Ber. Procente: C 65.53, H 3.75  
Gef. „ „ 65.04, „ 3.74.

*β-Naphtochinon und p-Nitroorthotolylhydrazin,*

vereinigen sich momentan zu dem früher aus *α*-Naphthol erhaltenen Orthofarbstoff<sup>4)</sup>. Ob sich in den Mutterlaugen Dinaphtyldihydrochinon findet, wurde hier ebensowenig wie bei den oben erwähnten Versuchen festgestellt, da diese Frage mit dem Zweck vorliegender Arbeit nichts zu thun hat. Der Farbstoff schmilzt bei etwa 245° ohne Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente N 13.68.  
Gef. „ „ 14.80.

<sup>1)</sup> Die Orthoazofarbstoffe werden in dieser Mittheilung als Chinonderivate formulirt, da die Berechtigung dieser Auffassung in neuester Zeit (vgl. besonders die kryoskopischen Arbeiten von Auwers) sehr an Terrain gewonnen hat.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 849.

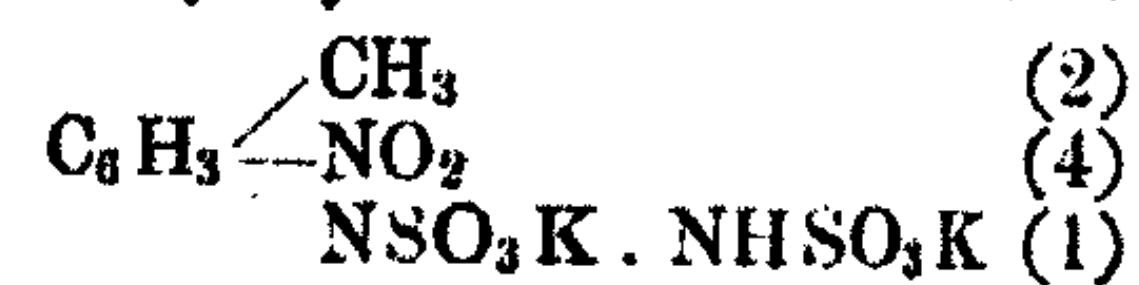
<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1890.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 853.



Da das zu diesem Versuch benützte *p*-Nitroorthotolyhydrazin nicht bekannt ist, so sei bemerkt, dass es nach der von Bamberger und Kraus<sup>1)</sup> zur Darstellung von *p*-Nitrophenylhydrazin benutzten Methode unschwer zu erhalten ist. Die Lösung des diazotirten *p*-Nitroorthotolidins<sup>2)</sup> scheidet auf Zusatz von Kaliumsulfit einen dicken Krystallbrei von

*p*-Nitro-*o*-tolyhydrazindisulfonsaurem Kalium,



ab, welches dem in der citirten Abhandlung beschriebenen Homologen täuschend ähnlich ist. Aus erkaltendem Wasser krystallisirt es in glänzenden, hellschwefelgelben Nadelchen.

Analyse: Ber. Procente: S 15.88.  
Gef. » » 15.81.

Erwärmt man es auf dem Wasserbad mit starker Salzsäure, so löst es sich zunächst auf, um alsbald einen Krystallbrei abzuscheiden, welcher filtrirt wird, nachdem er tricotfarbig gelb geworden ist (nach 15–20 Min.). Durch Auflösen in wenig Wasser und Zufügen von Natriumacetat erhält man das freie



als steifes Krystallmagma. Man krystallisirt aus siedendem Alkohol (Thierkohle) oder Xylol um, welches selbst kochend nur schwierig löst; je nach der Schnelligkeit der Abscheidung erhält man hell goldgelbe, baumförmig verzweigte, oder aber compactere, orangegelbe, intensiv violet leuchtende Nadeln. Schmp. 179–180° (Sintern beginnt bei 177°).

Analyse: Ber. Procente C 50.30, H 5.40, N 25.15.  
Gef. » » 50.38, » 5.78, » 25.15.

Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1834.

<sup>2)</sup> Dessen Schmelzpunkt übrigens etwas höher liegt, als in der Literatur angegeben wird, nämlich bei 130°.

91. Carl Kjellin und K. G. Kuylenstjerna: Ueber  $\beta$ -*o*-Nitrobenzylhydroxylamin.

(Eingeg. am 2. März; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn P. Jacobson.)

Infolge einer Abhandlung von Paal und Poller<sup>1)</sup> »Ueber die Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf Hydroxylamin«, welche uns erst vor wenigen Tagen in die Hand gekommen ist, erlauben wir uns folgende kleine Mittheilung zu machen, die wir sonst im Zusammenhang mit einer noch nicht ganz abgeschlossenen Untersuchung erst später veröffentlichen wollten.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des  $\beta$ -*o*-Nitrobenzylhydroxylamins haben wir hauptsächlich das *o*-Nitrobenzylisobenzaloxim benutzt, theils aber auch das in der eben genannten Abhandlung beschriebene *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitroisobenzaloxim, welches wir durch Oxydation des Bis-*o*-nitrobenzylhydroxylamins mit Chromsäure in essigsaurer Lösung dargestellt haben, wie Behrend bei dem analogen Fall in der Parareihe verfuhr. Bezüglich der Eigenschaften des Bis-*o*-nitrobenzylhydroxylamins und des daraus gewonnenen Esters, können wir nur die Angabe von Paal und Poller bestätigen.

$\beta$ -*o*-Nitrobenzylisobenzaloxim,  $C_6H_5CH=N.CH_2C_6H_4NO_2$ .

O

Wurde in gewöhnlicher Weise durch Nitrobenzyliren des Synbenzaloxims dargestellt. Für die Darstellung ist zu beachten, dass man weniger als die berechnete Menge Natrium nimmt und für die nöthige Reinheit des Ausgangsmaterials sorgt, weil sonst die Ausbeute ganz schlecht werden kann.

Fast farblose Nadeln vom Schmp. 104—105°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, sehr schwer in Ligroin.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{12}N_2O_3$ .

Procente: N 10.93.

Gef. » 11.22, 10.95.

$\beta$ -*o*-Nitrobenzylhydroxylamin,  $o\text{-NO}_2C_6H_4CH_2NH.OH$ .

Die Spaltung des eben beschriebenen Körpers geht sehr glatt. Zehuminutenlanges Kochen mit so viel zwanzigprocentiger Salzsäure, dass bei der Kochhitze vollständige Lösung eintritt, erwies sich als genügend. Beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat des Hydroxylamins fast vollständig aus.

Bedeutend widerstandsfähiger ist das *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitroisobenzaloxim. Man nimmt jedesmal nur wenige Gramm in Arbeit und leitet beim Kochen einen kräftigen Dampfstrom durch die Lösung, bis kein *o*-Nitrobenzaldehyd mehr übergeht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 60.

Aus heisser Salzsäure scheidet sich das Chlorhydrat beim Erkalten in langen, fast farblosen, unter beginnender Zersetzung nicht scharf bei 185° schmelzenden Nadeln aus. Bei 190° tritt eine heftige Gasentwicklung ein. In kalter Salzsäure ist es sehr schwer löslich, ziemlich leicht in Wasser und Alkohol. Reducirt die Fehling'sche Lösung sehr kräftig.

Die freie Base wurde aus dem Chlorhydrat durch Anrühren mit Sodalösung als ein rein weisses Pulver gewonnen. In Wasser ist es auch beim Erhitzen sehr wenig löslich. In Benzol von 55—60° löst es sich dagegen ziemlich leicht auf und schießt beim Abkühlen in farblosen, seidenglänzenden Nadeln von rechteckigem Durchschnitt aus. Schmilzt ziemlich scharf bei 70° und färbt sich bei 140° dunkelblau. Beim Kochen mit Alkohol tritt eine Veränderung ein, denn die Substanz, die nachher auskrystallisirte, schmolz zwischen 60—100° und färbte sich bei 140° nicht blau. Beim Aufbewahren bräunt sich die freie Base bald.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_2O_3 \cdot HCl$ .

Procente: Cl 17.84.

Gef. » 17.55.

Beim Zusatz von Phenylisocyanat zu der Benzollösung der Base, scheidet sich momentan der Phenyl-*o*-nitrobenzyloxyharnstoff als ein weisses krystallinisches Pulver aus. Aus heissem Benzol feine Nadeln vom Schmp. 141°.

Analyse: Ber. für  $NO_2C_6H_4CH_2N(OH)CONHC_6H_5$ .

Procente N 14.63,

Gef. » 14.72.

Mölnlycke und Stockholm, den 26. Februar.

92. A. A. Jakowkin: Ueber die Dissociation des Chlorhydrats in wässriger Lösung bei 0°.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. März.)

Göbner<sup>1)</sup> machte auf Grund chemischer Daten die Voraussetzung, dass das Chlorhydrat aus Chlorwasserstoff und unterchloriger Säure bestehe. Schiff<sup>2)</sup> jedoch hielt die von Göbner angeführten Gründe nicht für stichhaltig und zog die Schlussfolgerung, dass kein Grund zur Annahme der Dissociation des Chlorhydrats vorhanden sei. Mir schien es nun, dass die Entscheidung dieser Frage nicht durch chemische, sondern nur durch physikalisch-chemische Methoden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 287.

<sup>2)</sup> Ibid. S. 419.

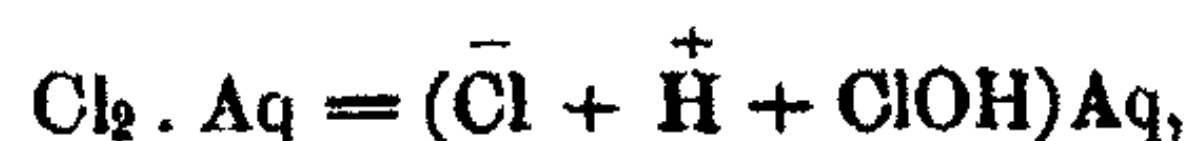


herbeigeführt werden könne. Als beste Methoden sind die der Vertheilung anzusehen, desgleichen die der elektrischen Leitfähigkeit und die kryoskopische Methode. In der That kann bei der Vertheilung des Chlors zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff nur das nicht hydratisirte Chlor aus der wässrigen Schicht in die des Chlorkohlenstoffs übergehen, da weder Salzsäure, noch ClOH aus verdünnten wässrigen Lösungen vom Tetrachlorkohlenstoff absorbirt werden. (In Bezug auf Salzsäure ist dies augenscheinlich, während hinsichtlich von ClOH ich mich davon durch besondere Versuche überzeugt habe.) Es hat sich erwiesen, dass die elektrische Leitfähigkeit sehr verdünnter wässriger Chlorlösungen bei 0° gleich derjenigen von Chlorwasserstofflösungen von entsprechendem Gehalte ist; in stärkeren Lösungen dagegen ist die Leitfähigkeit des Chlors bedeutend geringer<sup>1)</sup>. Wir haben also in der That die Dissociation:



Der Dissociationsgrad ergibt sich für jede Concentration durch den Werth  $\frac{\mu_n}{\mu_\infty}$ ; hieraus lässt sich auch der Vertheilungscoefficient des nicht hydratisirten Chlors zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff bei 0° bestimmen. Bei nicht zu starken Concentrationen zeigt er den constanten Werth von 20. Der Vertheilungscoefficient des gesammten Chlors (des hydratisirten und nicht hydratisirten) dagegen unterliegt sehr bedeutenden Aenderungen: in starken Lösungen beträgt er 14 und ist in sehr schwachen gleich Null, d. h. dass sehr verdünnten wässrigen Lösungen durch Tetrachlorkohlenstoff kein Chlor entzogen wird.

Nach der Vertheilungsmethode lässt sich leicht die Dissociationsisotherme entscheiden. Diese Entscheidung ist von grossem Interesse, da man hierbei noch einmal die Theorie der elektrolytischen Dissociation einer thatsächlichen Prüfung unterziehen kann. In der That ist dieser Theorie nach die Dissociationsgleichung:



deren Isotherme durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird:

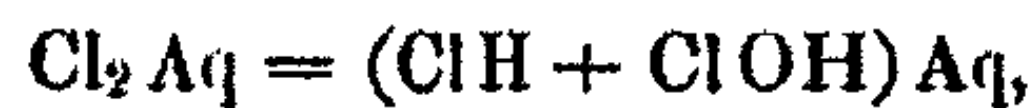
$$\frac{C}{h} = k \left( A - \frac{C}{h} + a \right) \left( A - \frac{C}{h} + a' \right) \left( A - \frac{C}{h} + b \right) \quad (I),$$

wo C die Concentration des Chlors in Tetrachlorkohlenstoff (in Gr.-Mol. pro 1 L), A- in der wässrigen Lösung, h den Vertheilungscoefficienten des nicht hydratisirten Chlors, a und a' die Concentration

<sup>1)</sup> Meinen Untersuchungen nach ist die unterchlorige Säure kein Elektrolyt.

der zugesetzten Chlor- und Wasserstoff-Ionen (in Form von Metallchloriden oder elektrolytischen Säuren; wenn Salzsäure zugesetzt wird, so ist  $a = a'$ ) und  $b$  den Ueberschuss an zugesetzter unterchloriger Säure bedeutet.

Nach älterer Anschauung ist die Dissociationgleichung:



mit der Isotherme:

$$\frac{C}{h} = k \left( A - \frac{C}{h} + a \right) \left( A - \frac{C}{h} + b \right), \quad \dots \quad (\text{II})$$

wo  $a$  den Ueberschuss des zugesetzten Chlorwasserstoffs (aber nicht der Chlor- und Wasserstoff-Ionen) darstellt.

Im Ganzen sind mehr als 150 Gleichgewichtsfälle bei 0°, sowohl in reinem Wasser, als auch in Lösungen verschiedener Concentration (von 2fach norm. bis  $\frac{1}{160}$  norm.) untersucht worden, und zwar der folgenden Substanzen: ClH, ClK, NO<sub>3</sub>K, NO<sub>3</sub>H, SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, ClH und NO<sub>3</sub>K. Diese Untersuchungen haben mich zu den folgenden Schlussfolgerungen geführt:

1. In wässriger Lösung dissociirt das Chlorhydrat bei schwachen Concentrationen bei 0° in Salzsäure und ClOH. (Die Dissociation des Bromhydrats bei 0° ist sehr gering und lässt sich nur in sehr verdünnten Lösungen beobachten.)

2. Die Dissociation des Chlors und des Broms erfolgt unter Wärmeabsorption; daher nimmt der Dissociationsgrad mit der Temperatur zu.

3. Alle untersuchten Gleichgewichtsfälle befinden sich in vollständiger Uebereinstimmung mit der Theorie der elektrolytischen Dissociation, während die Abweichungen von der Formel II gegen 200 pCt. und mehr erreichen. Durch einen Zusatz von KNO<sub>3</sub> zu Salzsäure wird das Gleichgewicht nicht gestört, was auch der Theorie der elektrolytischen Dissociation nach zu erwarten ist; dagegen muss hierbei den älteren Anschauungen nach die Bildung von NO<sub>3</sub>H und Chlorkalium erwartet werden, und die active Masse von Salzsäure muss etwa zweimal geringer werden.

4. Ein Zusatz von 0.5—0.1 normaler Chlorwasserstofflösungen verhindert die Hydratisation des Chlors vollständig, so dass unter diesen Bedingungen der beobachtete Vertheilungscoëfficient dem theoretischen für nicht hydratisirtes Chlor, d. h. 20, gleichkommt.

5. Ein Zusatz von normaler und 2fach normaler Chlorwasserstofflösung befördert eine stärkere Absorption von Chlor infolge der Bildung von HCl<sub>3</sub>. Der Vertheilungscoëfficient für 2fach normale Salzsäurelösung ist 17.5 und für normale 19.

6. Der allgemein verbreiteten Meinung entgegen befindet sich die Theorie der elektrolytischen Dissociation in keinem Widerspruche mit den chemischen Vorstellungen über die Natur der Lösungen<sup>1)</sup>.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

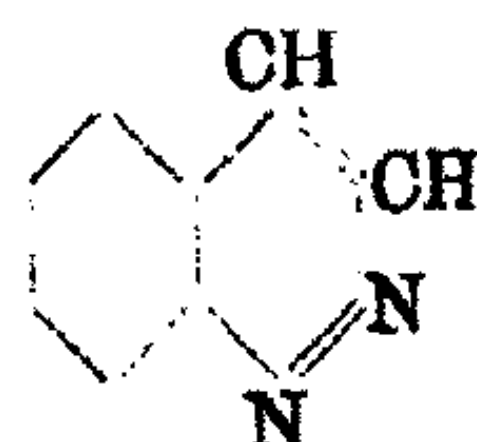
Petersburg, Technologisches Institut, Chem. Laboratorium.  
Februar 1897.

98. M. Busch und Albert Rast: Ueber das Cinnolin.

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

(Eingegangen am 6. März.)

V. von Richter<sup>2)</sup> hat im Jahre 1883 bekanntlich gefunden, dass das Diazochlorid der *o*-Aminophenylpropionsäure beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung unter Aufnahme eines Mol. Wasser und Abspaltung von Salzsäure in eine Oxycarbonsäure übergeführt wird, in welcher der genannte Forscher das erste Derivat einer noch unbekanntenen cyclischen Stickstoffkohlenstoffverbindung



erkannte, wozu letzterer er in Rücksicht auf ihre nahen Beziehungen zum Chinolin den Namen »Cinnolin« ertheilte. Aus der Oxycinnolin-carbonsäure gewann Richter dann durch Abspaltung von Kohlensäure das Oxycinnolin, während seine Bemühungen zur Darstellung der sauerstofffreien Verbindung, des Cinnolins selbst, nicht den gewünschten Erfolg hatten.

Als der Eine von uns vor einigen Jahren diese Versuche in Gemeinschaft mit M. Klett<sup>3)</sup> aus l. c. angeführten Gründen wieder aufnahm, mussten wir ebenfalls die Erfahrung machen, dass es mit Hilfe der gebräuchlichen Methoden nicht gelingt, die in Frage stehende Reduction des Oxycinnolins durchzuführen. Auch der Versuch, die Hydroxylgruppe zunächst gegen Halogen auszutauschen und darauf das Halogenderivat zu reduciren, eine Methode, die sich bekanntlich in so vielen Fällen bewährt, führte nicht zum Ziel. Wir vermochten zwar ohne Schwierigkeit an Stelle der Hydroxylgruppe Chlor einzuführen, aber, obschon das so erhaltene Chlorcinnolin sich durch eine besondere Leichtbeweglichkeit des Chloratoms auszeichnete, scheiterten

<sup>1)</sup> S. auch meine Abhandlung in Z. phys. Chem. 20, 321.

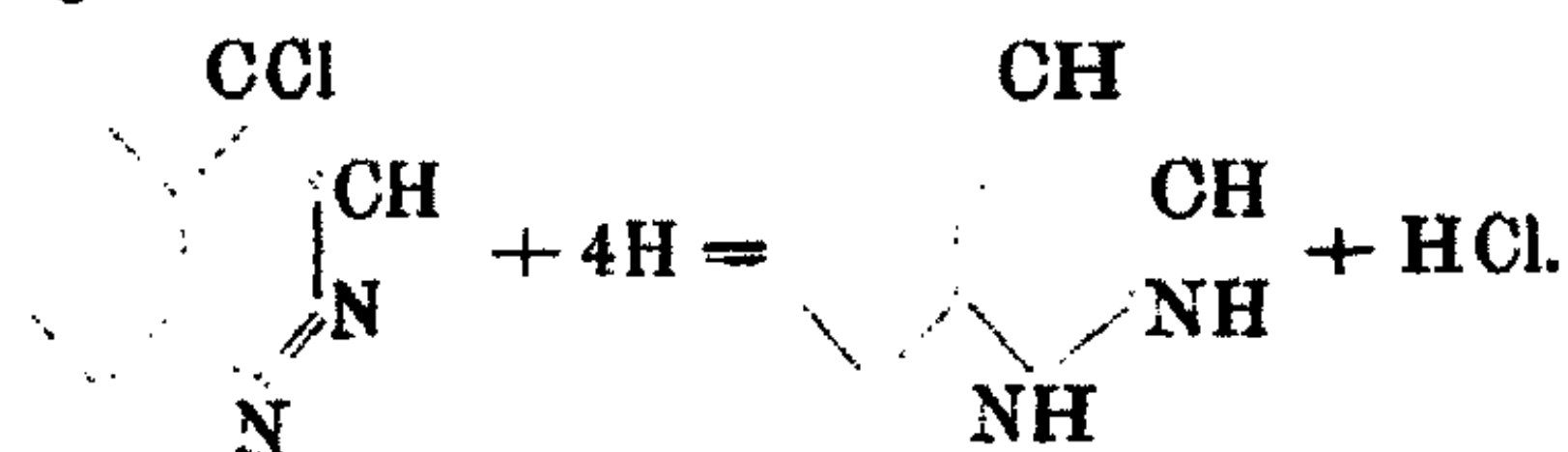
<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 677.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2847.



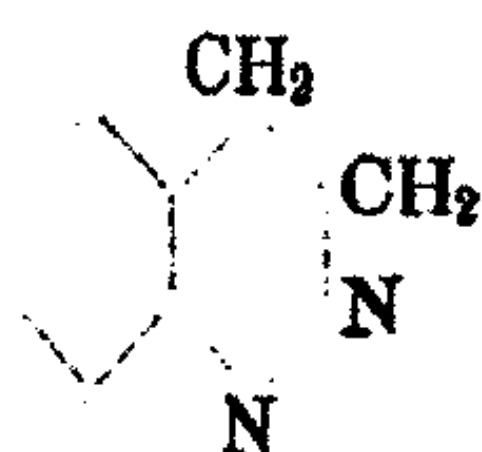
unsere Versuche der Elimination des Halogens, wenigstens konnten wir kein reines, einheitliches Reactionsproduct fassen.

Bei dem grossen Interesse, welches grade die einfachsten Glieder, die Stammsubstanzen der heterocyklischen Verbindungen und speciell diejenigen der Stickstoffkohlenstoffringe für sich in Anspruch nehmen, haben wir neuerdings die Versuche in der angedeuteten Richtung wieder begonnen und sind nun zu einem positiven Resultat gelangt. Zur Reduction des Chlorcinnolins haben wir uns der Methode bedient, die W. Königs<sup>1)</sup> vor Jahresfrist gelegentlich seiner bekannten Untersuchungen auf dem Gebiete der Chinaalkaloide beim Cinchonin- und Conchinin-Chlorid behufs Ersatz des Chlors gegen Wasserstoff als geeignet gefunden hat. Das von Königs angewandte Reduktionsmittel, Eisenfeile und Schwefelsäure, leistet auch beim Chlorcinnolin sehr gute Dienste. Der Austausch des Halogens gegen Wasserstoff findet entsprechend der Leichtbeweglichkeit des Chloratoms relativ schnell statt; während der Process z. B. beim Cinchonin- und Conchinin-Chlorid eine Zeitdauer von 48 Stunden in Anspruch nahm, ist er hier bereits in 2 Stunden beendet. Wie die nähere Untersuchung ergab, wird bei dieser Reduction jedoch nicht nur das Chlor eliminirt, sondern es findet gleichzeitig eine Hydrirung des Diazinringes statt, entsprechend der Gleichung



Das Reactionsproduct erwies sich als ein zweifach hydrirtes Cinnolin. Aus dem Dihydrocinnolin,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$ , konnte dann das Cinnolin,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$ , durch Oxydation mittels Quecksilberoxyd gewonnen werden.

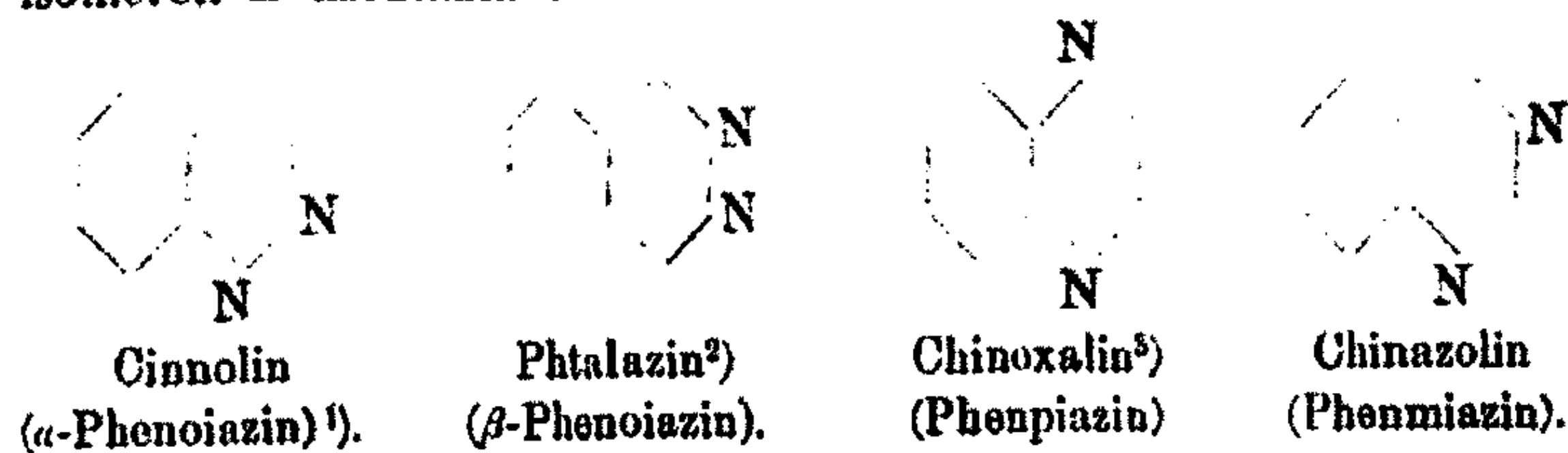
War schon durch die so leicht erfolgende Hydrirung des Azinringes die noch in Betracht zu ziehende andere Formel des Dihydrocinnolins



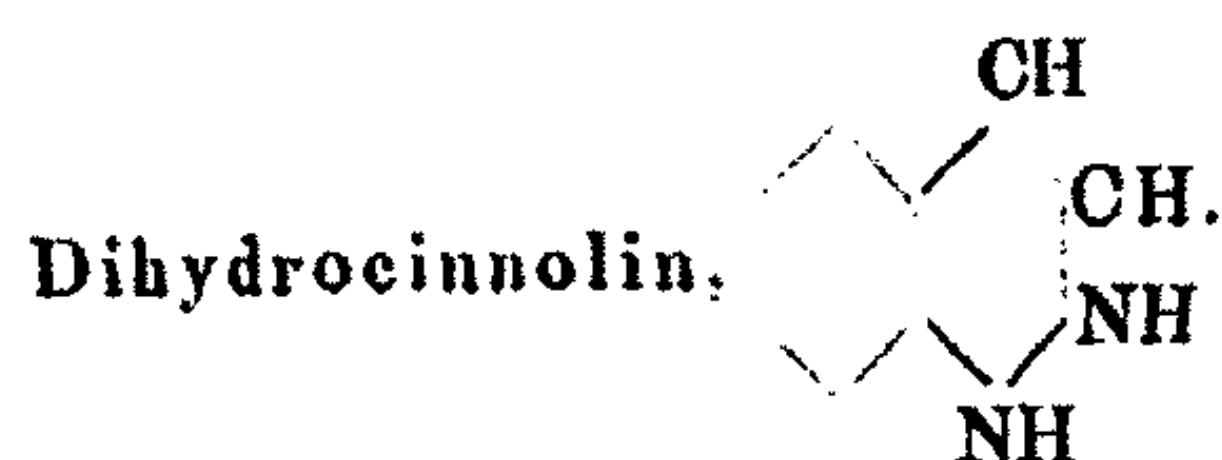
unwahrscheinlich, so dürfte dieselbe ausgeschlossen sein, nachdem die Oxydation zum Cinnolin sich unter der eben mitgetheilten Bedingung vollzieht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3144.

Nach der Darstellung des Cinnolins sind jetzt die 4 möglichen isomeren Benzodiazine:



bis auf das Chinazolin bekannt, welches letzteres bisher nur in der zweifach<sup>4)</sup> und vierfach<sup>5)</sup> hydrirten Form hat gewonnen werden können. —



5 g Chlorcinnolin werden in 100 ccm 15-procentiger Schwefelsäure gelöst, 5 g Eisenfeile hinzugegeben und das sich zunächst schwach erwärmende Gemisch häufig umgeschüttelt. Wie entsprechende Proben ergaben, ist der Reductionsprocess nach Verlauf von 2 Stunden beendet. Man filtrirt das ungelöst gebliebene Eisen alsdann ab, versetzt das Filtrat mit fester Soda bis zur neutralen Reaction und äthert wiederholt aus. Nachdem die braungelb gefärbte, ätherische Lösung kurze Zeit mit Thierkohle behandelt worden ist, wird der grösste Theil des Aethers abdestillirt. Beim Verdunsten der letzten Antheile des Lösungsmittels bleibt dann das Reactionproduct als gelbe Krystallmasse zurück, die am besten durch Umkrystallisiren aus niedrig siedendem Ligroin gereinigt werden kann. Man erhält auf diese Weise glänzende, gelbliche Blättchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin oder auch aus Wasser fast farblos erscheinen.

Aus 5 g Chlorcinnolin erhielten wir ca 2 $\frac{1}{2}$  g reines Dihydrocinnolin; der ziemlich grosse Verlust bei der Reduction ist der Bildung eines braunen, amorphen Nebenproductes zuzuschreiben, welches beim Neutralisiren der Reductionsflüssigkeit mit ausfällt und zum grössten Theil vom Aether aufgenommen wird, sich wegen seiner Schwer-

<sup>1)</sup> Die in Klammern beigefügten Namen sind die von Widman (Journ. f. prakt. Chem. 38, 190) vorgeschlagenen.

<sup>2)</sup> Gabriel und Pinkus, diese Berichte 26, 2210; ferner Gabriel u. Müller, diese Berichte 28, 1830.

<sup>3)</sup> Hinsberg, Ann. d. Chem. 237, 333.

<sup>4)</sup> Gabriel und Jansen, diese Berichte 24, 3097.

<sup>5)</sup> Busch, Journ. f. prakt. Chem. 51 129; 53, 419.

löslichkeit jedoch bald wieder ausscheidet und bei der oben angegebenen Behandlung entfernt wird.

Das Dihydrocinnolin wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen, weniger von Wasser und niedrig siedendem Ligroin. Vollkommen rein schmilzt es bei  $87-88^{\circ}$  zu einem gelblichen Oel, welches unzersetzt destillirt und beim Erkalten bald wieder krystallinisch erstarrt. Das Dihydrocinnolin ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser momentan zerlegt werden; es riecht schwach, ähnlich wie Naphtylamin. Gegen Reductionsmittel, wie Natrium und Alkohol, ist es auffallend beständig, selbst bei einem grossen Ueberschuss an Natrium blieb die Base unverändert.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_2$ .

Procente: H 6.06, C 72.72, N 21.21.

Gef. » » 6.47, » 72.88 » 21.52.

Das Dihydrocinnolinchlorhydrat,  $C_8H_8N_2 \cdot HCl$ , schießt aus der absolut alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure in glänzenden, flachen Nadeln an, die bei  $149-150^{\circ}$  unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen; es dissociirt in neutraler wässriger Lösung; in absolutem Alkohol löst es sich sehr leicht, weshalb es nur aus sehr concentrirter Lösung oder auf Zusatz von Aether auskrystallisirt. Bei längerem Liegen an der Luft färbt sich das Salz, namentlich wenn es nicht ganz rein ist, unter partieller Zersetzung dunkel bis schwarz.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_2 \cdot HCl$ .

Procente: HCl 21.66.

Gef. » » 21.48.

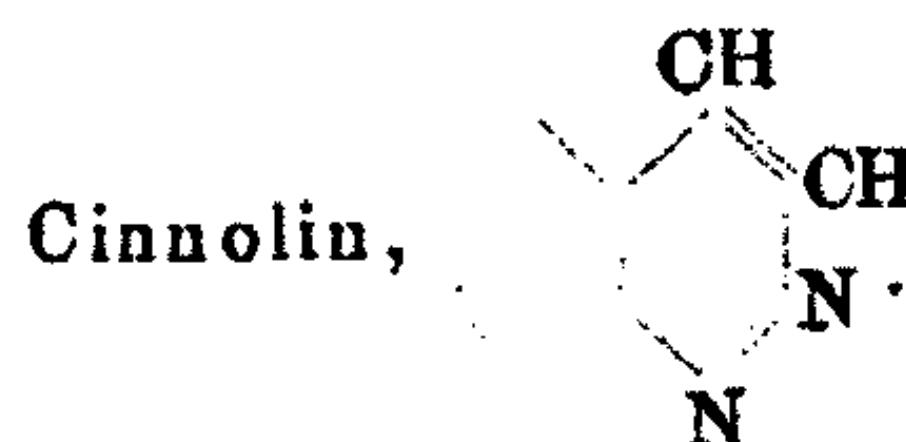
Das Chlorhydrat liefert mit Platinchlorid kein Doppelsalz.

Sulfat: Glasglänzende, farblose Nadeln, die gleich dem Chlorhydrat in Alkohol leicht löslich sind und in Wasser dissociiren; auch beim Schmelzen verhält sich das Sulfat ähnlich wie das salzsaure Salz. Der Analyse gemäss enthält das Salz ein Mol. Säure auf ein Mol. Base.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_2 \cdot H_2SO_4$ .

Procente:  $H_2SO_4$  42.60.

Gef. » » 41.81.



Behufs Oxydation wird das Dihydrocinnolin in Benzol gelöst und die Lösung bei Siedetemperatur mit frisch bereitetem Quecksilberoxyd behandelt, bis eine abfiltrirte Probe das Oxyd nicht mehr reducirt. Die Oxydation geht ziemlich schwer von statten; zur Vollendung



des Processes war dreistündiges Kochen erforderlich, während auf 1 g Base 20 g Quecksilberoxyd in Anwendung gebracht werden mussten. Nachdem die Oxydation beendet, werden die Oxyde des Quecksilbers abfiltrirt, mit Aether nachgewaschen und das braune Filtrat mit Thierkohle behandelt. Aus der nunmehr gelben Lösung fällt auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure das Cinnolinchlorhydrat als mehr oder weniger bräunlich gefärbte Krystallmasse aus. Zur Reinigung wurde das Salz in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Aether langsam zur Ausscheidung gebracht; man bekommt es auf diese Weise ganz rein in schwach grau bis bräunlich gefärbten, glänzenden Nadeln.

Uebergiesst man das Salz mit conc. Natronlauge, so scheidet sich das Cinnolin als Oel ab, welches bei niedriger Temperatur erstarrt. Die Base krystallisirt aus ätherischer Lösung bei Winterkälte in schneeweissen, seidenglänzenden Nadeln, die bereits bei Zimmertemperatur zu einem gelben Oel zusammenschmelzen. Diese Krystalle schmolzen bei 24–25° und zeigten beim Erhitzen auf 80° bis zur Gewichtsconstanz eine Abnahme, die einem Mol. Krystalläther entspricht.

Analyse: Ber. für  $C_8H_6N_2 + C_4H_{10}O$ .

Procente Aether: 35.92.

Gef. „ „ 35.85.

Dagegen erhält man aus niedrig siedendem Ligroin, worin die Base sich am schwersten löst, — ebenfalls nur bei niedriger Temperatur — schwach gelbliche Krystalldrusen, die unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von glänzenden, wasserhellen, derben Krystallen erscheinen. Dieses Product erweicht bei 38°, schmilzt bei 39° und besitzt die dem Cinnolin entsprechende Zusammensetzung.

Analyse: Ber. für  $C_8H_6N_2$ .

Procente: H 4.61, C 73.84.

Gef. „ 4.98, „ 73.59.

Das Cinnolin ist eine kräftige Base, die mit Mineralsäuren beständige Salze bildet; es löst sich in den gebräuchlichen Solventien — auch in Wasser — ausserordentlich leicht; beim Destilliren wurde eine geringe Zersetzung beobachtet. Die Base besitzt einen eigenthümlichen, nicht gerade unangenehmen Geruch, der etwas an den der Geranien erinnert; sie schmeckt gleich dem Chlorhydrat chininartig bitter und hinterlässt für kurze Zeit einen scharfen Reiz auf der Zunge.

Das Cinnolin ist giftig. Hr. Prof. Penzoldt, hierselbst, hatte die Güte, mir über einige mit dem salzsauren Salz angestellte Versuche Folgendes mitzutheilen: »Ein kleiner grüner Frosch wird auf Injection von 0.02 in ca. 10 Minuten gelähmt, erholt sich am andern Tag, stirbt aber nachträglich. Kaninchen werden durch 0.05 bis 0.1 g pro Kilo (subcutan) im Verlauf von ca. 12 Stunden getödtet. Bei der

Section fand sich starke Hyperämie der Lungen und leichte Extravasation von Blut an der Stichstelle. Gegenüber Bacterien besitzt das Cinnolin einen das Wachstum hemmenden Einfluss. Bei *Bacterium coli* war bei einer Verdünnung der Substanz von 1 : 500 kein Wachstum mehr bemerkbar<sup>1)</sup>.

**Cinnolinchlorhydrat:** Dieses Salz wird, wie bereits oben angegeben, in derben, glänzenden Nadeln gewonnen; bei längerem Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure werden sie trübe, jedoch findet dabei keine Gewichtsabnahme statt. Bei einem, infolge der oben erwähnten Erscheinung angestellten Trockenversuch beobachteten wir übrigens, dass das Salz sich bereits bei 100° verflüchtigt; es erweicht gegen 156° und ist bei 160° zu einer dunkelbraunen Masse geschmolzen. Sehr leicht löslich in Wasser wie in Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_8H_6N_2 \cdot HCl$ .  
 Procente: HCl 21.92.  
 Gef. 21.83.

Das Pikrat des Cinnolins krystallisirt aus absol. Alkohol in kleinen, bernsteingelben, wohl ausgebildeten Prismen, die gegen 190° zu einer schwarzen Masse zusammenschmelzen. Es ist schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_8H_6N_2 \cdot C_6H_2 \cdot (OH) \cdot (NO_2)_3$ .  
 Procente: N 19.50.  
 Gef. » » 19.57.

Das Platindoppelsalz fällt aus der heissen alkoholischen Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von alkoholischer Platinchlorid-Lösung als mikrokrySTALLINISCHER, gelber Niederschlag, bei reichlich Alkohol in wohl ausgebildeten, gelben Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in ganz verdünnter Salzsäure. Das Salz schmilzt bei 280° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $(C_8H_6N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ .  
 Procente: Pt 29.10.  
 Gef. » » 29.08.

**Golddoppelsalz:** Versetzt man die absolut alkoholische Lösung des salzsauren Cinnolins mit alkoholischer Goldchlorid-Lösung, so krystallisirt das Goldsalz nach kurzer Zeit in schönen, glänzenden Nadeln von dunkelgelber Farbe aus; dieselben lösen sich weit leichter in Alkohol, als die Platinverbindung; in Wasser sind sie unlöslich. Schmelzpunkt 146°.

Analyse: Ber. für  $(C_8H_6N_2 \cdot HCl)_2 AuCl_3$ .  
 Procente: Au 30.84.  
 Gef. » » 31.33.

<sup>1)</sup> Nach gütiger Mittheilung von Hrn. Prof. Hauser, hierselbst.

## Cinnolinjodmethylat.

Cinnolin vereinigt sich leicht mit Jodmethyl. Zur Darstellung des Jodmethylats wird die Base, gelöst in Methylalkohol, mit der entsprechenden Menge des Halogenalkyls kurze Zeit bei Wasserbad-Temperatur erwärmt. Die dunkelbraune Reaktionsflüssigkeit lieferte auf Zusatz von etwas Aether glänzende, rothbraune Nadelchen. Das Product lässt sich gut aus absolutem Alkohol umkrystallisiren und wird dadurch in glänzenden, spiessigen Krystallen von dunkel rothbrauner Farbe erhalten. Schmp. 168°. In Alkohol löst sich der Körper mit dunkelbrauner Farbe, in Wasser dagegen farblos. Diese wässrige Lösung giebt mit Alkali eine prächtig dunkelblaue Färbung, die durch Grünblau in Grün übergeht, wobei sich dunkel-grünblaue Flocken abscheiden. Auf eine weitere Untersuchung des übrigens leicht zersetzlichen Reactionsproductes haben wir aus Mangel an dem immerhin schwierig zu beschaffenden Material einstweilen verzichten müssen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_6N_2 \cdot CH_3J$

Procente: J 46.69.

Gef. „ „ 46.65.

94. C. Loring Jackson und H. A. Torrey: Ueber das Oxyd des Dichlordimethoxybenzoldibenzoats.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Vor einiger Zeit haben H. S. Grindley und der Eine von uns<sup>1)</sup> eine Substanz beschrieben, welche bei der Verseifung des Dichlordimethoxychinondibenzoyldimethylacetals mit Schwefelsäure entsteht und die Formel  $C_6Cl_2(OCH_3)_2(OCOC_6H_5)_2O$  besitzt; derselben wurde vorläufig der Name »Oxyd des Dichlordimethoxyhydrochinondibenzoats« zuertheilt, da noch nicht ausreichendes experimentelles Material zur Feststellung ihrer Constitution vorhanden war. In der vorliegenden Abhandlung unterbreiten wir der Gesellschaft die Resultate unseres weiter fortgesetzten Studiums dieses Körpers, durch welches die Zahl der möglichen Formeln für denselben sich auf zwei reducirt hat, doch sind wir noch nicht im stande, zu entscheiden, welche von diesen beiden Formeln die richtige ist. Wir hoffen jedoch, dass eine Fortsetzung unserer Arbeit in etwas anderer Richtung uns die für diese Entscheidung nothwendigen Anhaltspunkte liefern wird.

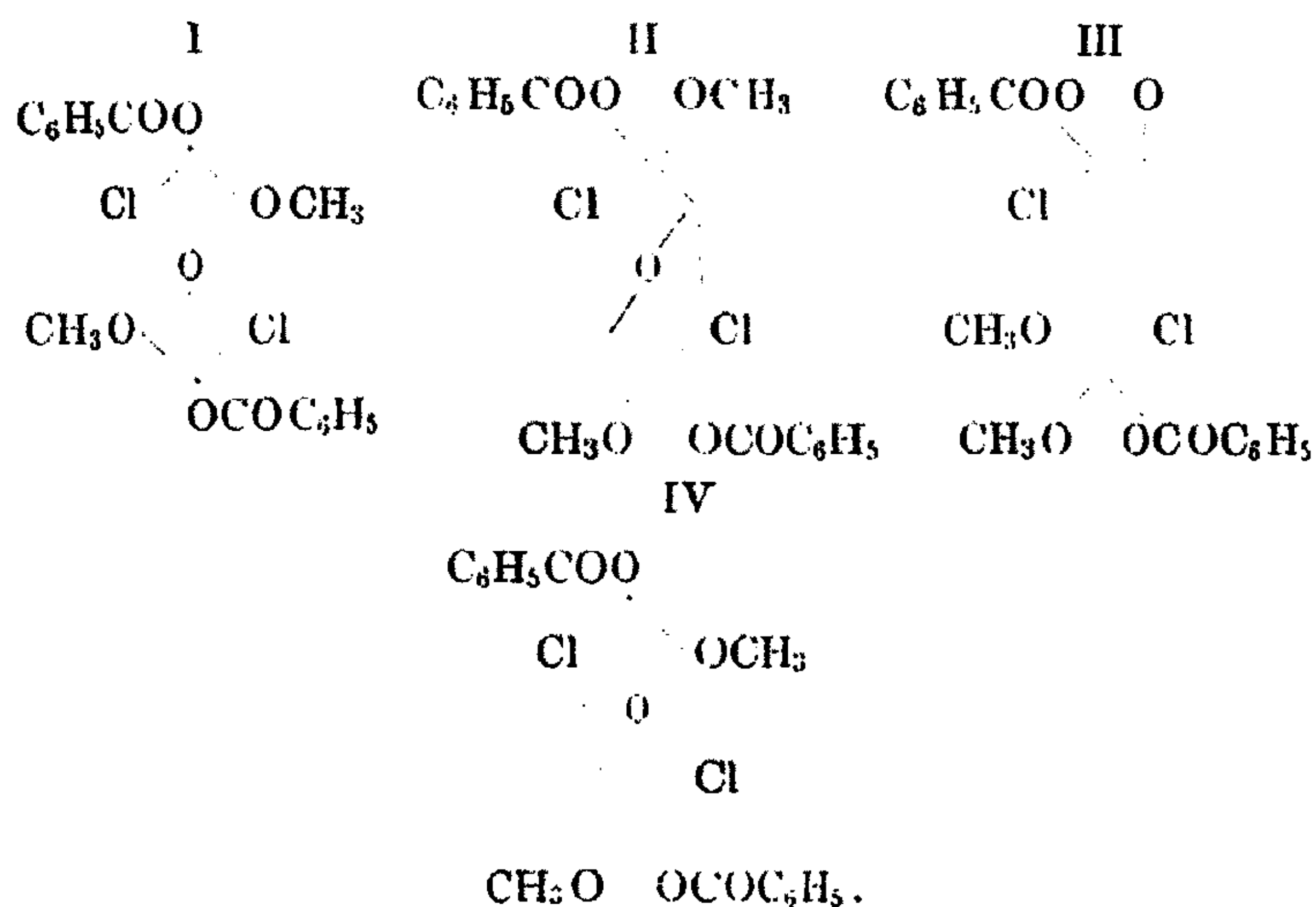
Das Oxyd wird offenbar gebildet durch Umwandlung der Verbindung  $C_6Cl_2(OCH_3)_4(OCOC_6H_5)_2$  bei der Verseifung in  $C_6Cl_2(OCH_3)_2(OH)_2(OCOC_6H_5)_2$ , welche letztere Substanz unter Abspaltung eines

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 17. 644.



Moleküls Wasser übergeht in  $C_6Cl_2(OCH_3)_2(OCOC_6H_5)_2O$ . Wenn man überlegt, in welcher Weise dieses Sauerstoffatom in dem Molekül gebunden sein könne, so ist eine ketonartige Bindung desselben durch die Schwierigkeit, bei einer solchen Annahme eine einleuchtende Formel für die Substanz aufzustellen, schon höchst unwahrscheinlich gemacht, sie wird aber vollkommen ausgeschlossen durch die Beobachtung; dass Hydroxylamin ohne Einwirkung auf die Verbindung ist. Dass dieses Sauerstoffatom einer Hydroxylgruppe angehören könne, ist gleichfalls unmöglich, da die Verbindung in einer kalten Natronlösung unlöslich ist. Dieses Reagens greift sie zwar an, wenn die Substanzen mit einander gekocht werden, doch ist die Reaction von einer Zersetzung begleitet, deren Product Chloranilsäure ist. Wir sind daher zu der Annahme gezwungen, dass der Sauerstoff an zwei Kohlenstoffatome oxydartig gebunden ist, und diese Anschauung wird durch alle Reactionen der Substanz, welche wir studirt haben, bestätigt.

Wenn das Sauerstoffatom an zwei Kohlenstoffatome gebunden ist, so muss seine Lage in Beziehung zum Benzolring in einer der folgenden Formeln ihren Ausdruck finden:



In den Formeln I und II verbindet der Sauerstoff zwei Parastellungen des Benzolkerns mit einander. Formel I würde das Anhydrid eines Hemiacetals darstellen. Formel II das Anhydrid einer substituirten Chloranilsäure. In Formel III greift der Sauerstoff in zwei Orthostellungen, in IV in zwei Metastellungen ein.

Um festzustellen, welche von diesen Formeln die richtige ist, haben wir die Einwirkung von Amylamin und von Natriummethylat auf das Oxyd studirt.

Bei der Behandlung des Oxyds mit Amylamin wurde eine purpurrothe Substanz vom Schmp. 181—182° erhalten, deren Analyse die folgenden Werthe ergab.

Analyse: Ber. für  $C_6Cl_2(C_5H_{11}NH)(C_5H_{11}NH_2HO)O_2$ .

Procente: C 52.60, H 7.12, Cl 19.45.

Gef. » » 52.22, » 7.29, » 19.70.

Um die Natur dieses Körpers genauer festzustellen, verwandelten wir ihn in das Silbersalz.

Analyse: Ber. für  $C_6Cl_2(C_5H_{11}NH)(AgO)O_2$ .

Procente: Cl 18.44, Ag 28.05.

Gef. » » 18.88, » 28.18.

Das Baryumsalz ergab:

Analyse: Ber. für  $(C_6Cl_2(C_5H_{11}NH)O_2O)_2Ba$ .

Procente: Ba 19.83.

Gef. » » 19.25.

Auch haben wir durch Einwirkung von Salzsäure auf das Amylaminosalz das freie Phenol dargestellt. Dasselbe ist schwarz gefärbt und schmilzt bei 186—187°.

Analyse: Ber. für  $C_6Cl_2(C_5H_{11}NH)(OH)O_2$ .

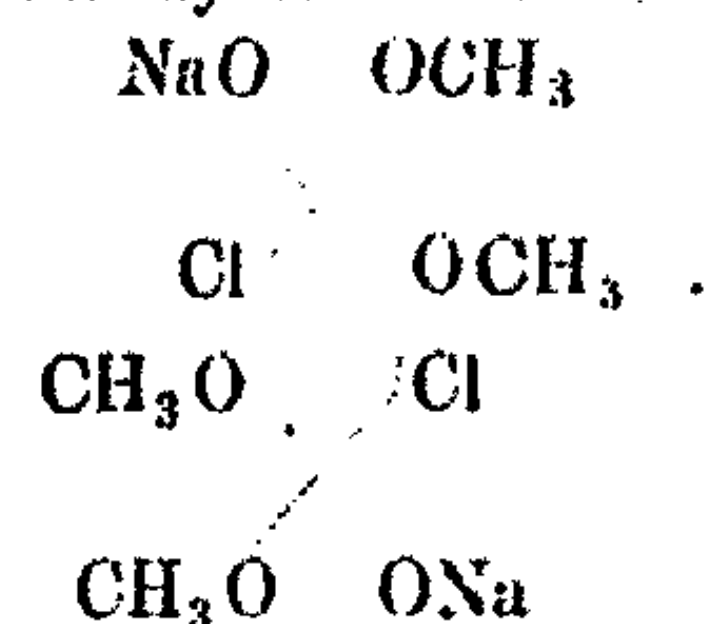
Procente: Cl 25.54.

Gef. » » 25.80.

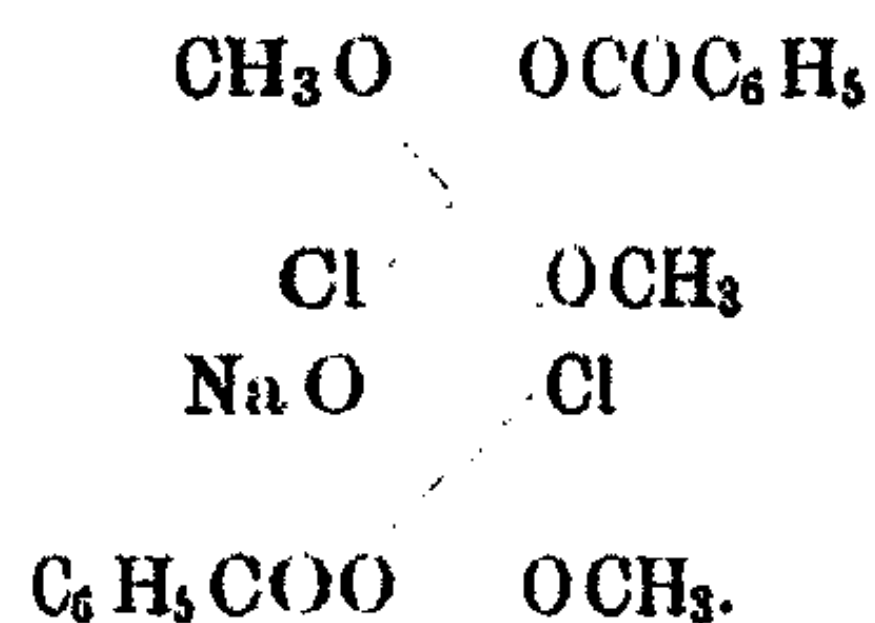
Diese letztere Substanz ist mithin Dichlor-amymino-oxychinon.

Die beschriebene Beobachtung lässt sich mit der obigen Formel I nicht in Einklang bringen, da nach dieser Formel der Sauerstoff des Oxyds bei einer solchen Reaction in eines der Chinonsauerstoffatome übergehen müsste und mithin nicht den zur Bildung der Hydroxylgruppe nothwendigen Sauerstoff liefern könnte. Um daher dieses Derivat aus einer nach Formel I zusammengesetzten Verbindung zu erhalten, wären wir genöthigt anzunehmen, dass eine der Methoxylgruppen durch das Amylamin in eine Hydroxylgruppe verwandelt werde. — eine zum mindesten unwahrscheinliche Annahme, welche aber vollständig ausgeschlossen wird durch unsere weiter unten beschriebene Beobachtung, dass unter ähnlichen Bedingungen der Amylaminrest  $C_5H_{11}NH$  die Methoxylgruppe ersetzt. Formel I muss also verworfen werden. dagegen steht diese Reaction im Einklang mit den Formeln II, III und IV.

Natriummethylat verwandelt das Oxyd in das Natriumsalz des Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetals.

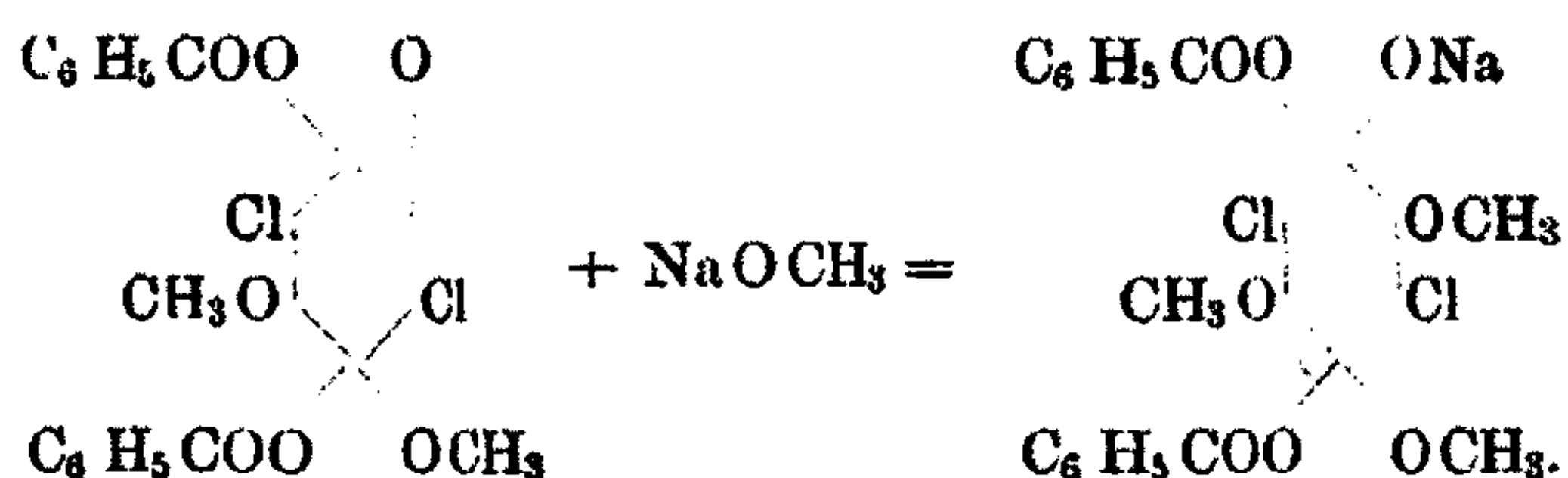


Wenn wir versuchen, diese Reaction durch Formel II zu erklären, so müssen wir die Annahme machen, dass der Sauerstoff des Oxyds in die Gruppen ONa und OCH<sub>3</sub> verwandelt wird und so in erster Phase die folgende Verbindung entsteht:



Darauf muss bei der Umwandlung dieser Substanz in das Hemiacetal die Gruppe ONa durch die Einwirkung des Natriummethylats in OCH<sub>3</sub> übergeführt werden. Dieser letztere Ersatz könnte nicht in irgend welcher einfachen Weise vor sich gehen, und obgleich wir eine complicirte Reihe von Reactionen aufgefunden haben, welche diese Umwandlung erklären, so haben dieselben immer die Bildung eines Zwischenproducts zur Voraussetzung, in welchem ein Sauerstoffatom an zwei Orthokohlenstoffatome gebunden ist, wie das in Formel III zum Ausdruck kommt. Die Reaction kann also nicht als Stütze für Formel II angesehen werden, und wir müssen diese Formel gleichfalls verwerfen.

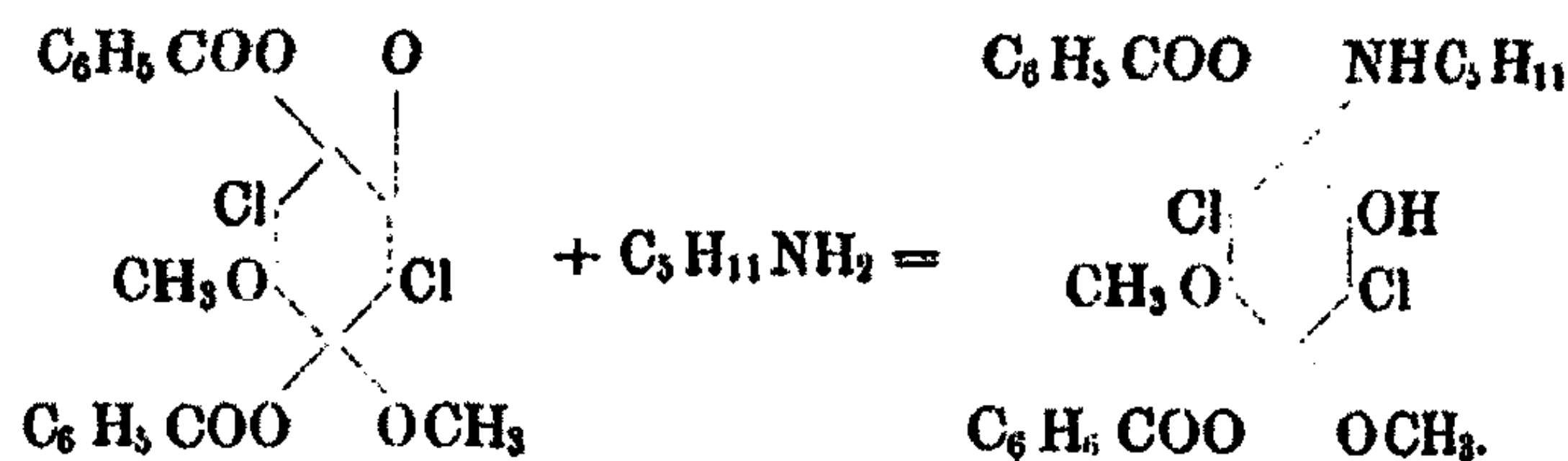
Die oben gegebene Erörterung unserer Arbeit zeigt, dass das fragliche Sauerstoffatom nicht an zwei Parastellungen des Moleküls gebunden sein kann; andererseits steht sowohl die Ortho- als auch die Meta-Bindung (Formel III und IV) im Einklang mit unseren experimentellen Resultaten, wie sich bei einer näheren Betrachtung der Formel III sogleich zeigen wird. Natriummethylat würde auf eine Verbindung von dieser Formel in der folgenden Weise reagiren:



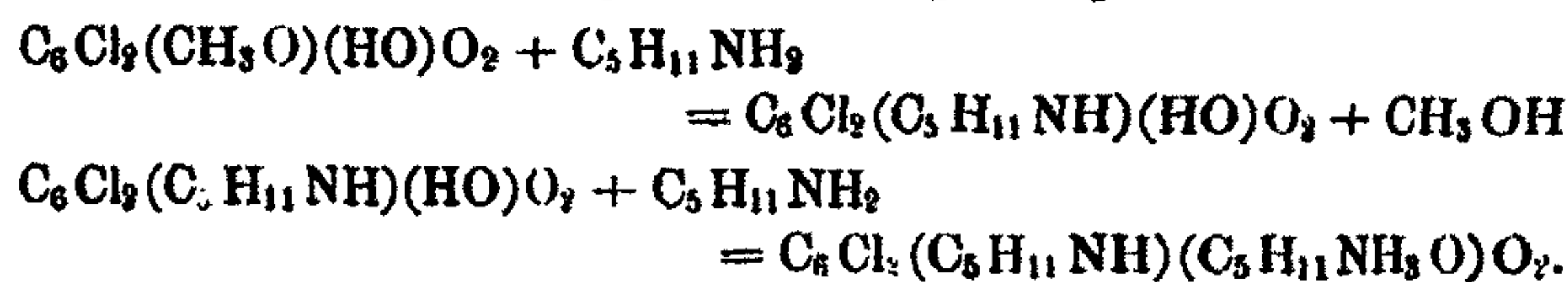
Der so entstandene Körper würde zunächst zum Dichlordimethoxychinon verseift werden, welches durch Vereinigung mit zwei Molekülen Natriummethylat das Salz des Hemiacetals liefern müsste.

Die erste Einwirkung des Amylamins würde in folgender Weise verlaufen:





Darauf würde durch Abspaltung von Benzoylamylamin und Benzoesäuremethylester diese Substanz in das Dichlormethoxyhydroxychinon,  $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{O})(\text{HO})\text{O}_2$ , übergeführt werden, welches dann beim Ersatz der Methoxylgruppe durch den Rest des Amylamins und weitere Addition eines Moleküls Amylamin in das tatsächlich erhaltene Salz übergehen könnte, wie folgende Gleichungen zeigen:



Zwei von diesen Reactionen könnten als zweifelhaft angesehen werden, nämlich die Umwandlung der Benzoylverbindung in das Chinon durch Amylamin und der Ersatz der Methoxylgruppe durch den Amylaminrest. Das Studium der Einwirkung von Amylamin auf Dichlor-dimethoxychinondimethyldibenzoylacetal hat aber gelehrt, dass derartige Reactionen in der That eintreten; wir haben nämlich gefunden, dass die genannte Verbindung durch Reactionen, die den beschriebenen genau analog sind, in Dichlordiamylaminochinon vom Schmp. 224° bis 225° umgewandelt wird.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH})_2\text{O}_2$ .

Procente: Cl 20.46.

Gef. " " 20.76.

Es sei noch hinzugefügt, dass Formel III die Bildung des von Grindley und dem Einen von uns bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Oxyd erhaltenen Reductionsproductes gleichfalls in befriedigender Weise erklärt.

Formel IV steht ebenso vollständig im Einklang mit unseren experimentellen Ergebnissen wie Formel III, wie sich durch eine analoge Betrachtung zeigen lässt; wir sind daher bis jetzt nicht im Stande zu entscheiden, welche von diesen beiden Formeln die richtige ist.

Die Untersuchung wird fortgesetzt werden.

Harvard University, Cambridge U. S. America, 25. Januar 1897.

95. Felix B. Ahrens und Georg Meissner: Ueber Dimethylpyrazin.

[Aus dem landw. technol. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. März.)

Wir haben das Dimethylpyrazin, Ketin,  $C_6H_8N_2$  durch Elektrolyse von Isonitrosoaceton dargestellt und verfahren dabei folgendermassen: 10 g Isonitrosoaceton wurden in 200 g 5-procentiger Schwefelsäure gelöst in eine Thonzelle als Kathodenraum gebracht, die von gleich starker Schwefelsäure umgeben war. Als Anode diente ein Platin-, als Kathode ein Blei-Blech. Die Kathodenstromdichte betrug 3–7 Amp. pro 100 qcm, die Spannung 4–6 Volt. Die Elektrolyse wurde bis zu sehr lebhafter Wasserstoffentwicklung fortgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug je nach der angewandten Stromdichte 3–5 Stunden. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die saure Flüssigkeit zur Entfernung unveränderten Isonitrosoacetons mit Aether ausgeschüttelt, darauf mit Alkali übersättigt und destillirt, so lange das Destillat noch stark alkalisch übergieng. Dann wurde das Destillat mit Salzsäure angesäuert und mit Quecksilberchloridlösung gefällt. Es krystallisirte ein schwer lösliches Salz in Blättchen aus, welches die charakteristische Zusammensetzung und die Eigenschaften des Dimethylpyrazin-quecksilberchlorides zeigte.

Analyse: Ber. für  $C_6H_8N_2 \cdot 2 HgCl_2$ .

Procente: C 11.07, H 1.23, Hg 61.54.

Gef.            11.63,    1.63,    61.9, 61.6.

Durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff wurde eine Lösung des Chlorhydrates erhalten, die sich beim Eindampfen indessen stark färbte. Sie wurde mit Kali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wurde aus der ätherischen Lösung die Base als narkotisch riechende Flüssigkeit von den bekannten Eigenschaften des Ketins erhalten.

Das Chlorhydrat  $C_6H_8N_2 \cdot HCl$  wurde durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine absolut ätherische Lösung der Base gewonnen. Es fällt dabei als weisses Pulver aus, welches sehr hygroskopisch ist und zur Zersetzung neigt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_8N_2 \cdot HCl$ .

Procente: Cl 24.65.

Gef.            »    » 25.57.

Schliesslich wurden zur Identificirung noch die Platinsalze dargestellt, und diese durch Kochen mit Wasser in die Verbindung  $(C_6H_8N_2)_2 \cdot PtCl_4$  übergeführt. Auch hier ergaben sich die bekannten Eigenschaften der entsprechenden Ketinsalze.

Der Verlauf der Reaction ist übrigens ein ziemlich schlechter, denn die Ausbeute an Dimethylpyrazin lässt nach dieser Methode viel zu wünschen übrig.

Wir hatten gehofft, bei der Elektrolyse des Isonitrosoacetons das Amidoaceton zu gewinnen, doch haben wir dasselbe im Reactionsproduct nicht einmal mit Sicherheit nachweisen können.

Breslau, im März 1897.

#### 96. Felix B. Ahrens: Synthesen in der Piperidinreihe.

(I. Abhandlung.)

[Aus dem landw. technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. März.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich über eine neue Base berichtet, welche durch Elektrolyse von Nitrosopiperidin an der Anode entsteht und welche nach den Elementaranalysen als Dipiperidyl  $C_{10}H_{20}N_2$  vorläufig angesprochen wurde. Ich habe das Studium derselben fortgesetzt und die Methode ihrer Darstellung etwas abgeändert. Man löst 5 g Nitrosopiperidin in 60 g 30-procentiger Schwefelsäure und elektrolysiert diese Lösung im Anodenraume — einer Thonzelle, die von 30-procentiger Schwefelsäure umgeben ist. Als Elektroden dienen Platinbleche. Die elektrischen Grössen können ziemlich stark variirt werden: eine geeignete Anodenstromdichte ist 12—15 Amp. auf 100 qcm bei 4—5 Volt Spannung. Die Temperatur steigt während des Versuchs auf ca 60°. Die Reactionszeit ist zwei Stunden. Dass die Reaction sehr energisch verläuft, geht daraus hervor, dass ein Theil der Substanz zu Kohlendioxyd verbrennt, und zwar wurden im Mittel mehrerer Versuche aus 5 g Nitrosopiperidin 0.75 g Kohlendioxyd erhalten.

Nach Beendigung der Elektrolyse wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt; es hinterbleiben nach dem Abdestilliren des letzteren kleine Mengen eines bald krystallisirenden Oeles, welches aus Benzol-Ligroin in farblosen Blättchen gewonnen werden kann. Ihre Menge ist noch zu klein, um Identificirungsversuche vornehmen zu können.

Die ausgeschüttelte wässrige Flüssigkeit wird mit Barythydrat von Schwefelsäure befreit und dann mit Barythydrat stark alkalisch gemacht, worauf mit Wasserdampf so lange destillirt wird, als die Flüssigkeit noch alkalisch übergeht. Der Destillationsrückstand wird

<sup>1)</sup> Z. f. Elektrochem. 1896, Heft 26.



mit Kohlendioxyd behandelt, filtrirt und eingedampft, wobei man ein harziges Barytsalz zurückbehält. Das Destillat wird mit Chloroform häufig ausgeschüttelt und die Chloroformlösung mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels restirt ein dickes Oel, welches bald Krystalle abscheidet, die mit kaltem Aceton gewaschen und aus kochendem Aceton umkrystallisirt werden. So erhält man prachtvolle, grosse, wasserhelle, schwach narkotisch riechende, bei 96–97° glatt schmelzende Krystalle, die in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind. Die Analyse dieser Krystalle ergab:

Analyse: Ber. für  $C_5H_9N$

Procente: C	72.23,	H	10.86,	N	16.86.
Gef. » »	72.5, 72.4, 71.9,	»	11.4, 11.2, 11.0	»	17.3.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol ergab im Mittel 178. Demnach kommt der Base die Formel eines Diperideins  $C_{10}H_{18}N_2$  zu<sup>1)</sup>.

Die Base ist völlig luftbeständig; sie zieht keine Kohlensäure an. Einfache oder Doppelsalze waren nicht zu erhalten. Bemerkenswerth ist ihre grosse Reductionsfähigkeit gegen Gold- und Silber-Lösungen. Ein Versuch, durch Kochen mit Goldchloridlösung, ein Oxydationsproduct zu erhalten, scheiterte. Wohl schieden sich grosse Mengen Gold ab, doch liess sich aus dem Filtrate davon nichts Brauchbares isoliren. Wird die Lösung der Base in Schwefelkohlenstoff mit einer ebensolchen Lösung von Brom versetzt, so tritt Entfärbung und Abscheidung eines öligen Bromproductes ein.

Giebt man zur trocknen ätherischen Lösung der Base eine Lösung von Benzoylchlorid in absolutem, über Natrium destillirtem Aether, so scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, der schleunigst mit Aether zu waschen und im Vacuum zu trocknen ist, weil die Verbindung, so lange sie feucht ist, sehr leicht verharzt. Das trockne Salz schmilzt bei 145–147° und stellt das Chlorhydrat einer Monobenzoylverbindung dar:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}N_2(C_7H_5O) \cdot HCl$ .

Procente: Cl 11.5.

Gef. » » 11.46.

Demnach ist das eine Stickstoffatom der Base jedenfalls secundärer Natur.

Die aus diesem Chlorhydrat abgeschiedene Benzoylverbindung war ein farbloser dicker Syrup; ein Versuch, hierauf nochmals Benzoylchlorid einwirken zu lassen, führte zu keinem Ergebnisse.

<sup>1)</sup> Die früheren Analysen, welche zur Formel  $C_{10}H_{20}N_2$  führten, waren mit Krystallen ausgeführt, welche durch Verdunsten des Lösungsmittels erhalten waren, da die Krystallisirbarkeit aus Aceton noch unbekannt war. Sie waren deshalb augenscheinlich nicht ganz rein.

Zur Aufklärung der Constitution der Base wurde dieselbe mit Zinn und Salzsäure bei Wasserbadtemperatur reducirt. Die Reduction verläuft schnell und glatt. Die mit Schwefelwasserstoff entzinnte Flüssigkeit wurde eingedampft, und so ein theils festes, theils syrupöses Chlorhydrat gewonnen. Diese Salze gehörten zweien verschiedenen Basen an, unter denen sich Piperidin nicht befand. Die Trennung derselben ist durch die Platindoppelsalze leicht zu vollführen. Die ziemlich stark verdünnte wässrige Lösung des Salzgemisches wird mit genügenden Mengen Platinchlorid versetzt und Alkohol zugegeben. Es fällt dann schnell und fast vollständig ein hell oranges Krystallpulver aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in mikroskopischen Nadelchen vom Schmp. 253—54° erhalten wird. Aus dem concentrirten Filtrate scheiden sich rothe, derbe Krystalle ab, die, nach dem Umkrystallisiren, bei 230° lebhaft aufschäumen. Die beiden Salze gehören isomeren Basen an. Das erstere Salz scheidet sich aus heissen wässrigen, concentrirten Lösungen in kleinen Blättchen und Schuppen ab, die bei 253—54° unter Zersetzung schmelzen und hat nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung  $(C_5H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ .

Analyse: Ber. für  $(C_5H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ .

Procente: C 19.5, H 4.56, Pt 31.6,  $H_2O$  5.86.

Gef. " " 19.5, " 4.8, " 32.0, " 5.83.

Durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff wird das Chlorhydrat als nicht krystallisirender Syrup erhalten. Auch Brom- und Jodhydrat konnten bislang nicht krystallisirt erhalten werden.

Das Golddoppelsalz  $C_5H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$  krystallisirt aus der wässrigen Lösung der Componenten schnell in Nadelchen aus, die nach vorherigem Sintern bei 195° unter Zersetzung schmelzen. Das Umkrystallisiren desselben macht Schwierigkeiten.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$ .

Procente: Au 44.43.

Gef. " " 44.44.

Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt nach dem Zusammengeben ziemlich verdünnter Lösungen des Chlorhydrates mit Sublimat allmählich in Nadeln heraus. Löst man es in heissem Wasser, so scheidet es sich beim Erkalten als Oel aus; löst man es in Alkohol, von dem es sehr leicht aufgenommen wird, so hinterbleibt es nach völligem Verdunsten des Lösungsmittels ebenfalls als Oel, das aber krystallisirt. Aus verdünntem Alkohol wurde es auch nur als Oel erhalten. Auf eine Analyse wurde deshalb verzichtet.

Aus dem Chlorhydrat wurde durch Kali die freie Base dargestellt und der Lösung durch Aether entzogen. Nach dem Trocknen über Kali und dem Abdestilliren des Aethers wurde die Base als farbloser Firniss erhalten, der noch nicht fest geworden ist. Leitet man



in die trockne Aetherlösung der Base Kohlendioxyd, so scheidet sich das Carbonat als weisses Pulver aus, welches sehr zerfliesslich ist. Die Base riecht kaum, erst beim Erwärmen zeigt sie angenehmen Fruchtäthergeruch. Sie scheint sich mit Acetanhydrid zu verbinden, doch ist das Product auch noch nicht fest erhalten worden. Mit salpetriger Säure liefert sie ein mit Aether ausschüttelbares dickes, gelbes Oel, wahrscheinlich eine Nitrosoverbindung.

Das oben erwähnte zweite Platindoppelsalz bildet schöne grosse Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisiren bei 220° sich zu schwärzen beginnen und bei 230° lebhaft aufschäumen.

Analyse: Ber. für  $(C_5H_{11}N \cdot HCl)_2 Pt Cl_4 + 2H_2O$ .

Procente: C 19.5 H 4.56, Pt 31.6, H<sub>2</sub>O 5.86.

Gef. „ 19.55, „ 4.5, „ 31.8 „ 6.00.

Das Golddoppelsalz  $C_5H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3 + \frac{1}{2}H_2O$  bildet schöne, grosse, spröde Nadeln und ist leicht umkrystallisiren. Es schmilzt bei 218–219° unter völliger Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3 + \frac{1}{2}H_2O$ .

Procente: Au 45.26, H<sub>2</sub>O 2.08.

Gef. „ „ 45.20, „ 2.10.

Das Quecksilberdoppelsalz scheidet sich allmählich in kleinen, unansehnlichen Warzen ab.

Aus dem Platinsalze wurde durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrates das

Chlorhydrat  $C_5H_{11}N \cdot HCl$  in luftbeständigen Nadeln erhalten. Sie wurden aus Aether-Alkohol unkrystallisirt und erwiesen sich beim Erhitzen als sehr beständig. Bei 280° zeigten sie kaum eine sichtbare Veränderung.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{11}N \cdot HCl$ .

Procente: C 49.58, Cl 29.12.

Gef. „ 49.60, „ 29.50.

Das Bromhydrat  $C_5H_{11}N \cdot HBr$  wird durch Neutralisation mit Bromwasserstoffsäure und Umkrystallisiren des Abdampfrückstandes aus Aether-Alkohol gewonnen. Es bildet luftbeständige Nadeln, die bis 270° nicht schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{11}N \cdot HBr$ .

Procente: C 36.74, H 7.23.

Gef. „ 36.64, „ 7.37.

Aus der Lösung des Chlorhydrates wurde durch Kali die Base in Freiheit gesetzt und mit Aether der Lösung entzogen. Nach dem Trocknen der Lösung über festem Kali und Abdestilliren des Aethers blieb die Base als Oel zurück, welches nach einiger Zeit krystallisirte; die Krystalle machten aber auch nach längerem Stehen im Schwefelsäure-Exsiccator keinen ganz festen Eindruck; sie waren weich und etwas feucht. Sie sind hygroskopisch. Beim Erwärmen zeigt auch



diese Base angenehmen Fruchtüthergeruch. Beim Einleiten von Kohlensäure in die absolut ätherische Lösung der Base scheidet sich ein weisses, pulveriges Carbonat ab, das sehr zerfliesslich ist.

Ein Versuch, die beiden Basen durch Erhitzen mit Salzsäure in einander überzuführen, schlug fehl.

Da das vorhandene Material aufgebraucht ist, und die Herstellung genügender Mengen neuen Materials einige Zeit in Anspruch nimmt, so habe ich schon vor Abschluss der Arbeit die bisherigen Resultate dieser Untersuchung der Gesellschaft mittheilen wollen. Die Fachgenossen bitte ich, mir die ungestörte Ausarbeitung dieser Reaction für einige Zeit überlassen zu wollen und füge hinzu, dass die Untersuchung homologer Nitrosopiperidine in gleicher Richtung in meinem Laboratorium bereits in Angriff genommen ist.

Breslau, im März 1897.

#### 97. J. Wetzel: Ueber eine neue Wasserstrahlluftpumpe.

(Eingegangen am 9. März.)

Die neue Wasserstrahlluftpumpe unterscheidet sich dadurch vortheilhaft von anderen Constructionen, dass bei derselben von der Eigenschaft der saugenden Wirkung des fallenden Strahles eine mehrfache Anwendung gemacht und demgemäss der Effect ein wesentlich grösserer wird.

Die Wirkung der neuen Luftpumpe ist nach zwei Seiten derjenigen der alten Constructionen überlegen, und zwar hinsichtlich des Wasserverbrauchs und der erforderlichen Zeit, wie folgende Versuchsergebnisse beweisen. Es wurde ein Gefäss von 3 L Raumgehalt evacuirt; Barometerstand 752 mm, Temperatur des Wassers 5°C.

Neues Modell			Altes, gut ausgeführtes Modell		
Zeit in Minuten	Höhe der Hg-Säule in mm	Wasserverbrauch in L	Zeit in Minuten	Höhe der Hg-Säule in mm	Wasserverbrauch in L
3	720	—	3	636	—
4	742	—	4	676	—
5	745	27 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	5	702	—
—	—	—	10	735	—
—	—	—	18	743	80

Die neue Pumpe ist besonders vorteilhaft:

- 1) bei Fractionirungen im luftverdünnten Raum,
- 2) bei Evacuierungen von grösseren Gefässen, z. B. Exsiccatoren, Nutschen etc.,
- 3) zum Absaugen auf dem Filter; für Zweck 3) wird die Pumpe behufs möglichst geringen Wasserverbrauchs mit einer etwa halb so engen Wasserzuflussröhre versehen.

Die Construction der neuen Pumpe erhellt aus Fig. 1. Unterhalb des ersten Injectors befindet sich eine kugelförmige Erweiterung, welche einen capillaren Ausfluss hat und dann in das Abflussrohr mündet. Das unter Druck fallende Wasser wird also beim Passiren der Pumpe einmal im oberen und sodann im unteren Injector seine Saugwirkung ausüben. Der Effect wird mithin ohne jedes Hinderniss verdoppelt. Es ist bei Anwendung der Pumpe speciell zu beachten, dass man den Wasserstrahl so zuleitet, dass sich die Kugel zwischen den beiden Einschnürungen im Wasserfallrohre nicht mit Wasser füllt, weil in diesem Falle die Wirkung der Pumpe derjenigen mit einem Injector gleich käme. Hat man Wasser, welches unter hohem Druck ausfliesst, zur Verfügung, so kann man noch eine weitere Saugvorrichtung etc. anbringen und so die Intensität der Wirkung weiter vermehren.

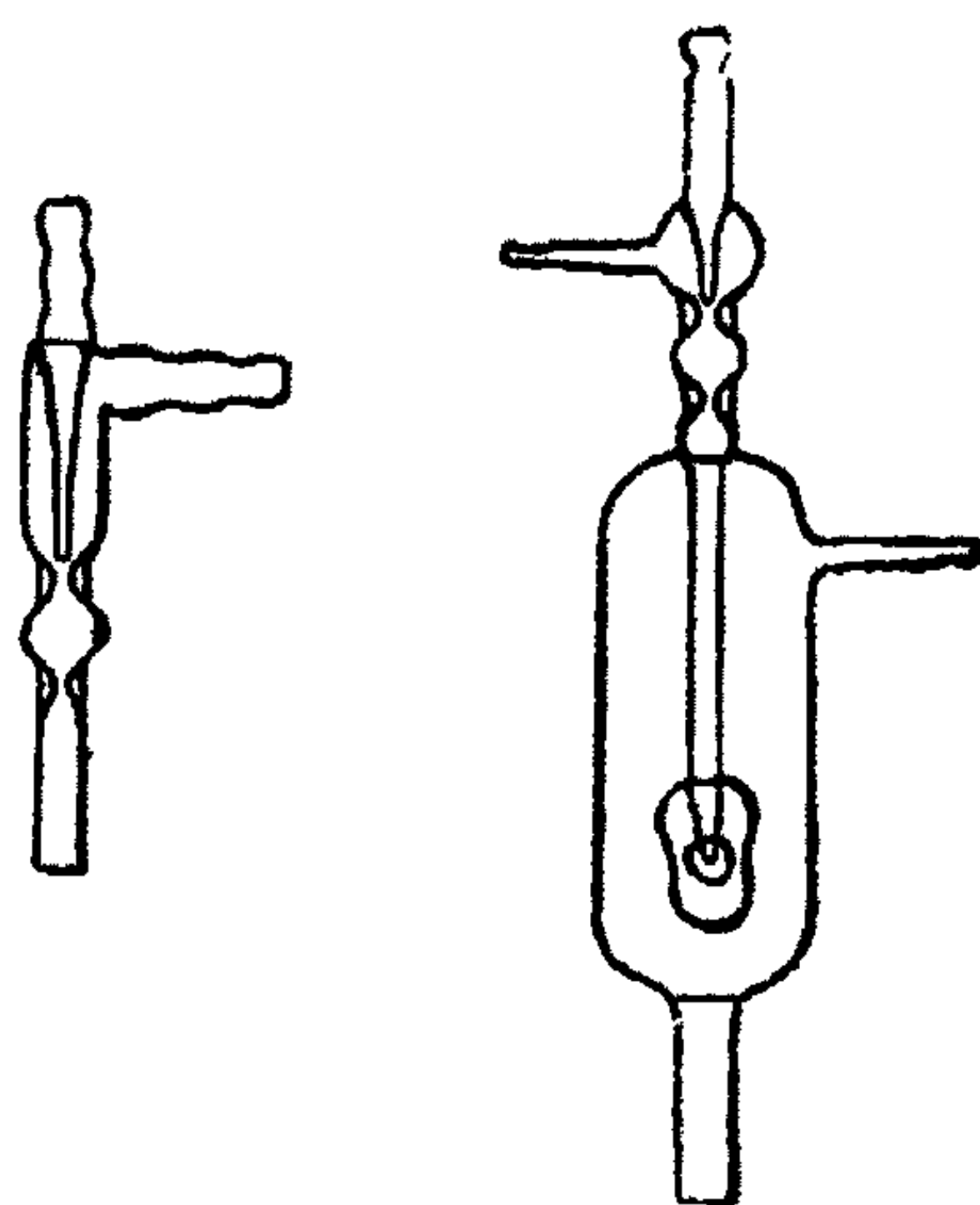


Fig. 1.

Fig. 2.

Selbstverständlich kann die neue Pumpe auch als Wasserstrahlgebläse Verwendung finden; es wird hierdurch an dem Letzteren sowohl die saugende Kraft vermehrt, als auch ein ausserordentlich stark gepresster Luftstrom erzeugt, Fig. 2.

Die neuen Wasserstrahl-Luftpumpen bzw. Wasserstrahlgebläse sind gesetzlich geschützt; die Anfertigung hat die Fabrik chemischer Apparate Max Kaehler & Martini, Berlin W., übernommen.

**98. R. Nietzki und Hans Hagenbach:  
Die Reduction des Pikramids.**

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

**1. Asymmetrisches Tetramidobenzol.**

Vor etwa 10 Jahren stellten R. Nietzki und Eduard Hagenbach das symmetrische Tetramidobenzol durch Reduction des Dinitro-*m*-phenylendiamins dar, während sie in analoger Weise durch Nitriren und Reduciren des acetylrten Paraphenylendiamins nur Anhydroderivate des benachbarten Tetramins erhalten konnten. Das benachbarte Tetramidobenzol selbst wurde einige Jahre später von R. Nietzki und L. Schmidt durch Reduction des benachbarten Dichinoyltetroxims erhalten. Bis dahin fehlte in der Reihe der Isomeren noch die asymmetrische Verbindung. Es liegt nun wohl sehr nahe, dieselbe durch Reduction des von Pisani entdeckten Pikramids darzustellen. Versuche zur Ausführung dieser Reduction sind von dem Einen von uns bereits vor 20 Jahren ohne Erfolg angestellt worden. Dass es andern Chemikern nicht besser gegangen ist, beweisen einige vorliegende Publicationen. So erhielt Salkowski<sup>1)</sup> bei der Reduction des Pikramids mit Zinn und Salzsäure ein Diamidodioxybenzol neben Ammoniak.

Hepp<sup>2)</sup> erhielt bei derselben Procedur unter Ammoniakabspaltung das bereits früher von Heintzel durch Reduction der Pikrinsäure erhaltene Triamidophenol und gelangte zu dem Schluss, dass der Austritt von Ammoniak eine Folge des Eindampfens der Lösung mit überschüssiger Salzsäure sei. Da in der Zwischenzeit die Technik der Zinnreduction erheblich vervollkommenet wurde, haben wir in letzter Zeit die diesbezüglichen Versuche wieder aufgenommen, die uns auch zum Ziele führten. Es hat sich, entgegen der Beobachtung von Hepp, gezeigt, dass einmal gebildetes Tetramidobenzol gegen die weitere Behandlung mit heisser Salzsäure ganz unempfindlich ist und dass die von Salkowski und von Hepp erhaltenen Amidophenole nur einer nicht genügend vorsichtig geleiteten Reduction ihr Dasein verdanken. Wir wandten für die Reduction des Pikramids folgendes Verfahren an:

In einen ziemlich geräumigen Kolben giebt man eine Lösung von ca. 20 g Zinnchlorür in 100 g concentrirter Salzsäure und fügt reichlich granulirtes Zinn hinzu. Man trägt nun in Portionen von ca. 1 g möglichst fein zertheiltes Pikramid ein und zertheilt dieses rasch durch Schütteln. Nach kurzer Zeit verwandeln sich die gelben Krystalle des Pikramids in farblose Nadeln des salzsauren Tetramido-

<sup>1)</sup> Salkowski, Ann. d. Chem. 174, 260.

<sup>2)</sup> Hepp, Ann. d. Chem. 215, 350.



benzols, während gleichzeitig Erwärmung eintritt. Man wiederholt das Eintragen von Pikramid und regulirt durch Köhlen in Eiswasser die Temperatur so, dass dieselbe nicht über 35—40° steigt. Man sorgt dafür, dass stets überschüssiges Zinn vorhanden ist und fügt, sobald die Reaction anfängt träge zu werden, neue Salzsäure hinzu. Die Reaction darf niemals stürmisch verlaufen, ebenso ist eine Anhäufung von nicht reducirtem Pikramid zu vermeiden. Die Reduction von 50 g Pikramid erfordert 2—3 Stunden Zeit, die Menge der Reduktionsflüssigkeit betrug am Schluss ca. 1½ L.

Es hat sich herausgestellt, dass die ausgeschiedene Verbindung ein zinnfreies Chlorhydrat ist, wenn man dafür sorgt, dass alles vorhandene Zinnchlorid durch überschüssiges Zinn reducirt wird, während im anderen Fall ein Tetrachlorid-Doppelsalz entsteht.

Man saugt schliesslich den entstandenen Krystallbrei ab und wäscht mit concentrirter Salzsäure aus. Durch Auflösen in Wasser und Ausfällen mit concentrirter Salzsäure erhält man das Chlorhydrat in völlig farblosen Nadeln.

Da dasselbe bei höherer Temperatur Salzsäure verliert, wurde es nur im Exsiccator über Kalk getrocknet.

Die Analyse zeigte, dass hier ein dreisäuriges Chlorhydrat vorlag, welches noch ein Molekül Wasser zurückbehält.

Analyse: Ber. für  $C_6H_2(NH_2)_4(HCl)_3 + H_2O$ .

Procente: C 27.17, H 5.66, N 21.13, Cl 40.02.

Gef. " 27.26, 5.79, " 21.09, " 40.06, 40.26.

Löst man das Salz in wenig Wasser, so fällt auf Zusatz von Weingeist ein zweisäuriges, wasserfreies Chlorhydrat aus, welches sich durch Oxydation an der Luft leicht gelb färbt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_2(NH_2)_4(HCl)_2$ .

Procente: N 26.54, Cl 33.65.

Gef. " " 27.05, " 33.22.

Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit überschüssiger Schwefelsäure, so scheiden sich auf Zusatz von Alkohol farblose, sechsseitige Blättchen eines Sulfats ab. Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der Formel:  $C_6H_2(NH_2)_4(H_2SO_4)_2$ , dasselbe ist das einzige bisher bekannte viersäurige Salz der Base.

Analyse: Ber. für  $C_6H_2(NH_2)_4(H_2SO_4)_2$ .

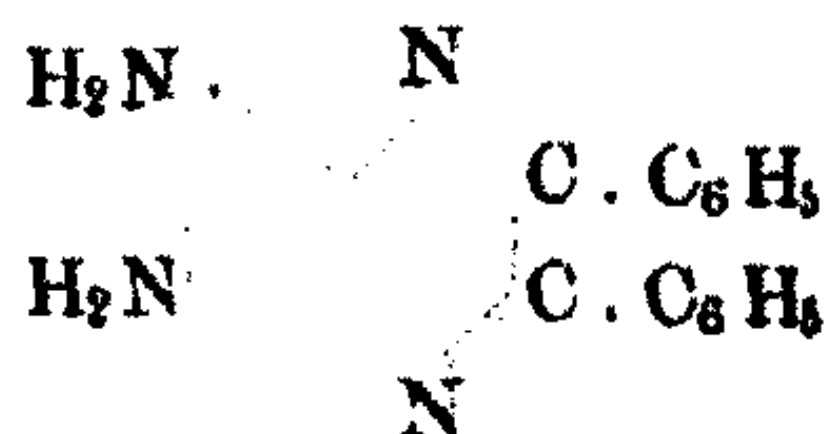
Procente:  $H_2SO_4$  58.68, N 16.76.

Gef. " " 58.55, " 16.86.

Bei Behandlung mit Diketonen liefert das unsymmetrische Tetramidobenzol primäre Chinoxaline, welche noch zwei freie Amidogruppen enthalten.

Als Diamidodiphenylchinoxalin kann das mit Benzil entstehende Condensationsproduct bezeichnet werden. Man erhält dasselbe leicht durch Erwärmen molekularer Mengen von Benzil und

salzsaurem Tetramidobenzol und etwas Ammoniak in alkoholischer Lösung. Es bildet bei 260° schmelzende gelbe Blättchen, welche sich in mässig starker Salzsäure mit rother Farbe lösen. Die Formel:



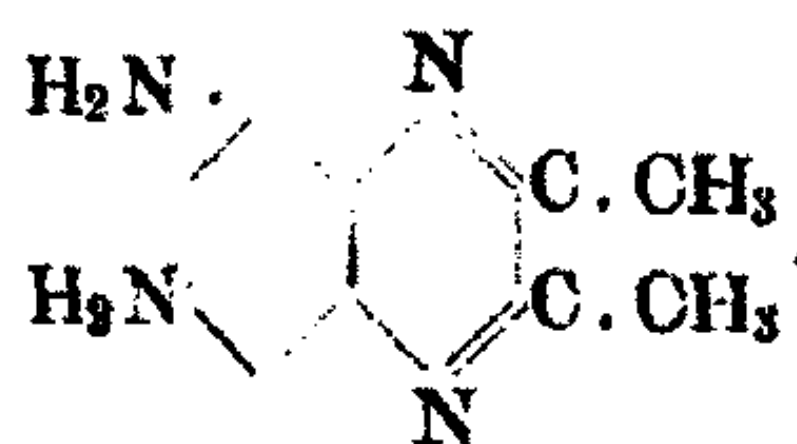
wurde durch die Analyse bestätigt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ .

Procente: C 76.92, H 5.12, N 17.92.

Gef. » » 76.71, » 5.52, » 17.93.

Durch Einwirkung von Diacetyl entsteht das Monochlorhydrat eines bei 228° schmelzenden Diamidodimethylchinoxalin:



Die Base bildet hellgelbe, das Chlorhydrat dunkelrothe Nadeln.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4$ .

Procente: N 29.79.

Gef. » » 30.09.

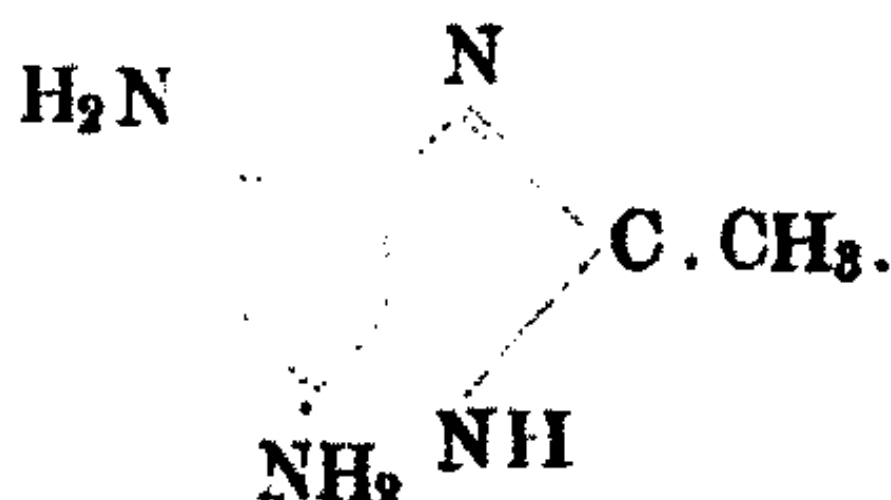
Durch Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid geht das Tetramidobenzolsalz in ein Tetracetylderivat über, ohne dass vorher eine Anhydrobase entsteht. Dasselbe hat einen Schmelzpunkt von 245° und krystallisiert aus Wasser oder Eisessig in farblosen Nadeln.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NHCOCH}_3)_4$ .

Procente: C 54.90, H 5.88, N 18.30.

Gef. » » 54.65, » 6.09, » 18.70.

Erwärmt man dieses Tetracetylderivat mit verdünnter Schwefelsäure (von ca. 50 pCt.) auf dem Wasserbade, so entsteht unter Austritt dreier Acetylreste eine Anhydrobase von der Constitution:



Durch Zusatz von Alkohol zu der schwefelsauren Lösung fällt das Sulfat von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  in farblosen Krystallen aus.

Ber. Proc.: N 21.53,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  37.69.

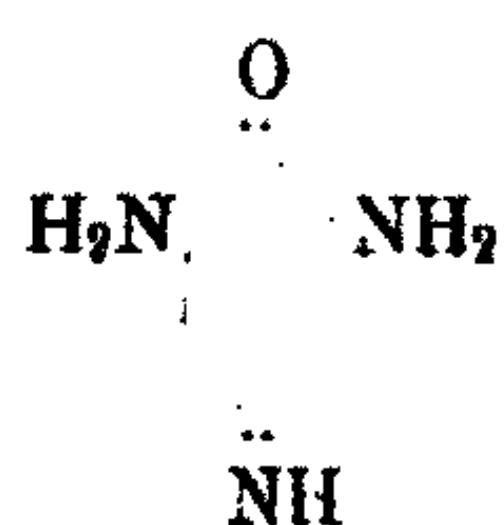
Gef. » » 21.70, » 37.66.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid wird das Tetramidobenzol in das Chlorhydrat eines Diamidochinonimids,  $C_6H_4(NH)_2NH \cdot O \cdot HCl$ , übergeführt.

Dieses Chlorhydrat bildet schön stahlblaue Nadeln; die im durchfallenden Lichte braun erscheinen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 20.46, H 24.20.  
Gef. » » 20.68, » 24.37.

Der Körper ist identisch mit dem Oxydationsproduct des gewöhnlichen Triamidophenols und lässt sich durch Reduction mit Zinnchlorür in dieses überführen. Diese Thatsache, sowie der Umstand, dass das Triamidophenol mit Diacetyl keine Chinoxalinreaction giebt, beweist, dass hier die mittelständige Amidogruppe ausgetreten ist, dem Diamidochinonimid mithin die Formel:



zukommt.

Oxydirt man mit Eisenchlorid in der Wärme, so entsteht das gleichfalls aus Triamidophenol erhaltene Diamidochinon.

## II. Partielle Reduction des Pikramids.

Norton und Elliot<sup>1)</sup> erhielten durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Pikramid, ein Diamidodinitrobenzol, von welchem sie ein leicht zersetzliches Salz und ein Acetylproduct darstellten.

Wir haben den Körper ebenfalls erhalten, stellten aber ausserdem durch energischere Reduction in der Wärme ein Triamidonitrobenzol dar.

Zur Darstellung der Körper, welche sich stets neben einander bilden, trägt man Pikrylchlorid allmählich in eine verdünnte wässrige Schwefelammonium-Lösung ein und leitet dann, unter Erwärmen auf dem Wasserbade, Schwefelwasserstoff bis zum Vorhandensein eines Ueberschusses ein.

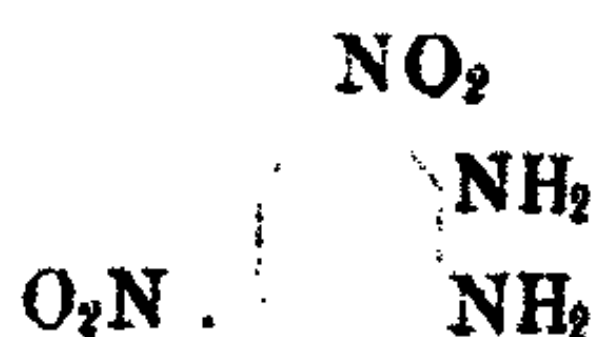
Die entstandenen dunkelrothen Krystalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und die Masse in einer Schale mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne gedampft. Beim Ausziehen mit siedendem Wasser geht nun das Chlorhydrat des Triamidonitrobenzols in Lösung und krystallisirt daraus durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure in gelbgrauen Nadeln.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11. 327.



Der Rückstand wurde nun mit etwa 15—20-procentiger Salzsäure ausgekocht. Aus dem Filtrat wird durch Zusatz von Wasser das Dinitro-Diamidobenzol gefällt. Es krystallisirt aus Eisessig in rothen Nadeln, welche einen bläulichen Reflex besitzen und im Uebrigen alle Eigenschaften der von Norton und Elliot beschriebenen Base zeigen (Schmp. 215°).

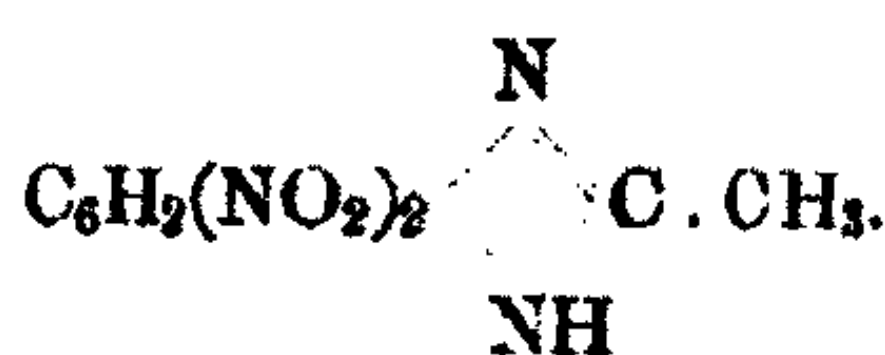
Da die Constitution dieses Körpers bis zur Zeit unbekannt war, schien es uns von Interesse, dieselbe festzustellen. Durch die Bildung einer Acetanhydrobase und eines Azimids wurde erwiesen, dass der Körper beide Amidgruppen in Orthostellung enthält, mithin die folgende Constitution besitzt:



Die Formel  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2(\text{NO}_2)_2$  wurde nochmals durch die Analyse bestätigt:

Analyse: Ber. Procente: C 36.36, H 3.03, N 28.28.  
Gef. » » 36.38, » 3.47, » 28.39.

Verseift man das oben erwähnte Acetylderivat der Base mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht eine bei 242° schmelzende, in gelben Nadeln krystallisirende Anhydroverbindung. Der Körper zeigt nur schwach basische, ausserdem aber deutlich saure Eigenschaften. Mit Ammoniak bildet er ein krystallinisches Salz, welches jedoch über 100° sein Ammoniak völlig verliert.



Fügt man zu der sauren Lösung des Dinitrodiamidobenzols Natriumnitrit, so scheidet sich ein Azimid in farblosen Nadeln ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt, schmilzt es bei 198°.



Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{N}_3$ .

Procente: C 34.45, H 1.44, N 33.49.  
Gef. » » 34.25, » 1.65, » 33.89.

Das Azimid bildet ebenfalls mit Ammoniak ein in Nadeln krystallisirendes Salz.

Das Triamidonitrobenzol, dessen Bildung durch Anwendung concentrirterer Schwefelammonium-Lösung begünstigt wird, krystalli-

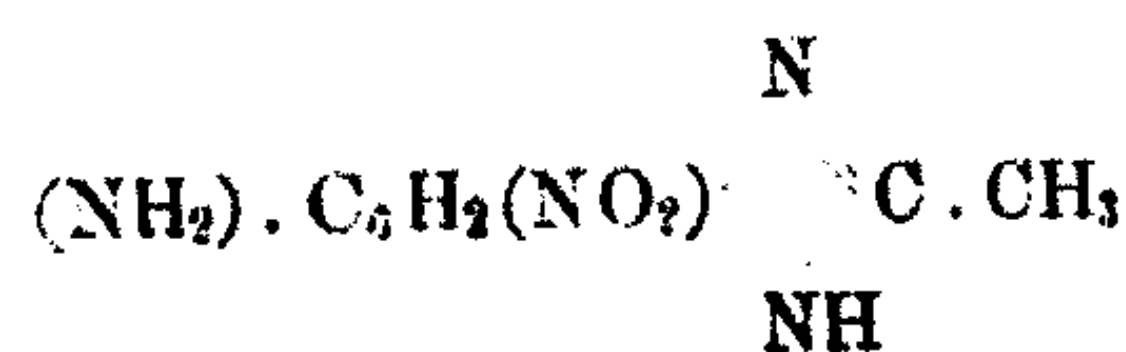
sirt aus Alkohol in goldschimmernden rothen Schuppen, welche sich bei 260° zersetzen ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_2(NO_2)(NH_2)_3$ .  
 Procente: C 42.86, H 4.77.  
 Gef. » » 43.26, 5.18.

Es bildet ein bei 243° schmelzendes Triacetylderivat.

Analyse: Ber. für  $C_6H_2(NO_2)(C_2H_3ONH)_3$ .  
 Procente: N 19.05.  
 Gef. » » 19.32.

Durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure wird aus diesem Triacetylderivat eine in schön rothen Nadeln krystallisirende Anhydrobase,



erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 50.00, H 4.17, N 29.16.  
 Gef. » » 50.61, 4.75, 29.61.

Das Nitrotriamidobenzol liefert mit Diacetyl ein schwach basisches Chinoxalin. Acetylirt man das Nitrotriamidobenzol in Eisessiglösung mit wenig Essigsäureanhydrid, so entsteht ein Monacetylderivat, welches durch salpetrige Säure in ein Azimid verwandelt wird, mithin zwei freie Amidogruppen in Orthostellung zu einander enthält. Mit Hilfe dieses Azimids gelang es, die Constitution des Triamidonitrobenzols festzustellen.

Das Acetylderivat wurde verseift, und so das Amidonitroazimid in dunkelgelben unschmelzbaren Nadeln erhalten.

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{Analyse: Ber. für } C_6H_2(NO_2)(NH_2)_2 \cdot \text{N} \\ | \\ \text{NH} \\ \text{Procente: N } 39.10. \\ \text{Gef. } \text{ » } \text{ » } 39.26. \end{array}$$

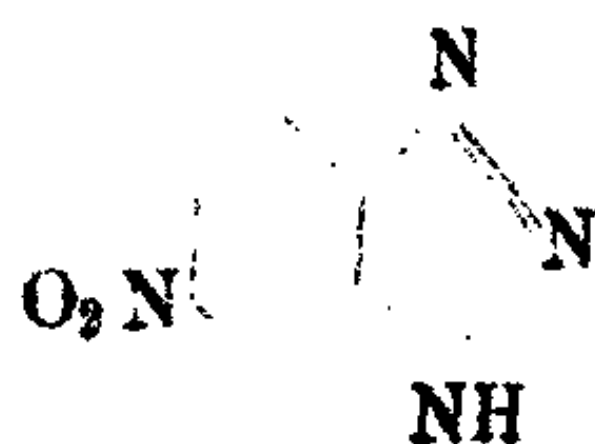
Verwandelt man das Amidoazimid in die Diazoverbindung und kocht diese mit Alkohol, so entsteht ein Nitroazimid, welches mit dem von Hofmann aus Dinitroanilin dargestellten Körper gleicher Zusammensetzung identisch ist.

Analyse: Ber. Procente: N 34.14.  
 Gef. » » 34.47.

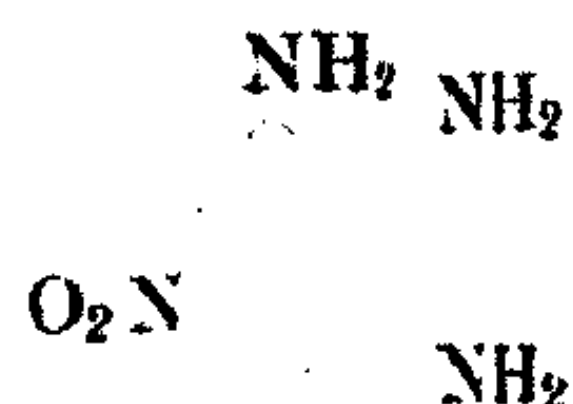
Hofmann giebt den Schmelzpunkt zu 211° an.

Nach beiden Methoden dargestellte Präparate schmolzen nach unserem Thermometer bei 209°.

Da dem Nitroazimid von Hofmann zweifellos die Constitutionsformel:



zukommt, müssen im Triamidonitrobenzol die drei Amidogruppen benachbart sein, entsprechend der Formel:



Es erstreckt sich demnach die Reduction zunächst auf die benachbart stehenden Nitrogruppen, welche nach einander reducirt werden, während die vereinzelt stehende Gruppe bis zuletzt übrig bleibt. Die Regel, welche für zwei benachbarte Gruppen gilt, scheint demnach auch für drei zu gelten.

Nietzki's Laborat. für organ. Chemie an der Universität Basel.

#### 99. Curtis C. Howard; Ueber *p*-Amidophenoxylessigsäure und Derivate derselben.

(Eingegangen am 11. März.)

Vor längerer Zeit hat P. Fritzsche<sup>1)</sup> die *p*-Nitrophenoxylessigsäure dargestellt und auch versucht, dieselbe in die *p*-Amidophenoxylessigsäure überzuführen. Die Isolirung und Reindarstellung der letzteren ist Fritzsche indessen nicht gelungen. Da nun die *p*-Amidophenoxylessigsäure wegen ihrer nahen Beziehungen zum *p*-Phenetidin ein gewisses Interesse besitzt, so sind vor etwa einem Jahre im hiesigen Laboratorium erneute Versuche zu ihrer Gewinnung gemacht worden, und es ist auch gelungen, dieselbe auf zwei verschiedenen Wegen in reinem Zustande zu erhalten. In beiden Fällen wurde zunächst *p*-Acetamidophenoxylessigsäure dargestellt, und zwar einerseits durch Reduction der *p*-Nitrophenoxylessigsäure mit Zinn und Eisessig, andererseits durch Umsetzung von *p*-Acetamidophenolnatrium mit monochloressigsäurem Natrium; die auf die eine oder die andere Weise erhaltene *p*-Acetamidophenoxylessigsäure wurde sodann durch Kochen mit Salzsäure verseift.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (neue Folge) 20, 290 ff.



Ich habe nun seit einigen Wochen damit begonnen, Derivate der *p*-Amidophenoxylessigsäure darzustellen, um dieselben mit den entsprechenden Derivaten des *p*-Phenetidins zu vergleichen.

Eine soeben erschienene Mittheilung von C. Kym<sup>1)</sup> über den gleichen Gegenstand veranlasst mich, meine bisher erhaltenen Resultate schon jetzt zu veröffentlichen.

*p*-Acetamidophenoxylessigsäure,  
 $C_9H_9O.NH.C_6H_4.O.CH_3.CO_2H.$

a) Darstellung aus *p*-Nitrophenoxylessigsäure.

20 g *p*-Nitrophenoxylessigsäure wurden in 150 g Eisessig gelöst und 36 g granulirtes Zinn zu der Lösung hinzugefügt. Die Mischung erwärmt sich von selbst, und das Zinn ging grösstentheils in Lösung. Dann wurde etwa die Hälfte des Eisessigs abdestillirt, und der Rückstand mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt. Ohne von dem entstandenen Niederschlage abzufiltriren, wurde sodann Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Zinn ausgefallen war, und das Filtrat vom Schwefelzinn zur Trockne eingedampft. Die im Rückstand befindliche rohe *p*-Acetamidophenoxylessigsäure wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt.

b) Darstellung aus *p*-Acetamidophenol.

15 g *p*-Acetamidophenol wurden mit 10 g Monochloressigsäure gemischt und mit einer Lösung von 8 g Aetznatron in circa 100 ccm Wasser übergossen. Die erhaltene Lösung wurde im offenen Kolben gekocht, bis die Ausscheidung fester Substanz begann. Dann wurde soviel heisses Wasser zugefügt, dass eben Lösung eintrat, und die Flüssigkeit noch einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die abgekühlte, mit Wasser verdünnte Reactionsmischung wurde nun mit Salzsäure angesäuert, wodurch die rohe *p*-Acetamidophenoxylessigsäure krystallinisch ausgeschieden wurde.

Die aus heissem Wasser umkrystallisirte Verbindung bildet lange, weisse, feine Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. (Gef. Procente  $H_2O$  7.79; ber. für  $C_{10}H_{11}NO_4 + H_2O$  7.96.) Durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure oder im Luftbad bei  $100^\circ$  wird die wasserfreie Substanz erhalten, deren Schmp. bei  $174^\circ$  liegt. Sie löst sich leicht in heissem Wasser und in Alkohol, schwerer in Aether.

Analyse der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz: Ber. für  $C_{10}H_{11}NO_4$ .  
 Procente: C 57.42, H 5.26.  
 Gef. » » 57.28, » 5.53.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (neue Folge) 55, 113 ff.

Die Löslichkeit der Säure selbst, wie auch besonders die grosse Löslichkeit des Natriumsalzes liessen, in Anbetracht der chemischen Beziehungen der Verbindung zum Phenacetin, hoffen, dass sie die Wirkungen des letzteren in verstärktem Maasse besitzen werde, was aber nach Untersuchungen von Herrn Dr. R. Heinz in München nicht der Fall ist.

*p*-Amidophenoxylessigsäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Durch mehrstündiges Kochen der *p*-Acetamidophenoxylessigsäure mit der 5-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure am Rückflusskühler wurde die Acetylgruppe abgespalten, und beim Abkühlen die salzsaure *p*-Amidophenoxylessigsäure in feinen, weissen Nadeln erhalten. Das Salz ist in Wasser sehr leicht, in wässriger Salzsäure ziemlich schwer löslich. Die freie *p*-Amidophenoxylessigsäure wurde aus der Lösung ihres salzsauren Salzes durch Fällung mit Natriumacetat in krystallinischer Form abgeschieden. Sie wurde aus siedendem Wasser, in dem sie nur schwer löslich ist, unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisirt, und dabei in prismatischen Krystallen erhalten, die 1 Molekül Krystallwasser einschliessen und dasselbe bei  $100^\circ$  abgeben. (Gef. Procente  $\text{H}_2\text{O}$  9.57; ber. für  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  9.74).

Analyse der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz. Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$ .

Procente: C 57.49, H 5.39.

Gef. » » 57.47, » 5.55

Der Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung liegt höher als  $300^\circ$ .

*p*-Phenoxylessigsäurecarbamid,  
 $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Das Carbamid der Phenoxylessigsäure wurde aus dem salzsauren Salz der Amidosäure und cyansaurem Kalium in bekannter Weise bereitet, hauptsächlich um festzustellen, ob die dem *p*-Phenetolcarbamid (Dulcin) analoge Verbindung auch den süssen Geschmack desselben besitze. Wider Erwarten erwies sie sich indessen nicht süss, sondern zeigte nur einen ihrer chemischen Natur entsprechenden, schwach sauren Geschmack. Das *p*-Phenoxylessigsäurecarbamid wurde aus heissem Wasser in flachen Prismen vom Schmp.  $195^\circ$  erhalten. Dieselben schliessen 2 Mol. Krystallwasser ein. (Gef. Procente  $\text{H}_2\text{O}$  14.85; ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$  14.63)

Analyse der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ .

Procente: C 51.43, H 4.76.

Gef. » » 51.25, » 5.01.

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser und noch leichter in siedendem Alkohol.

*p*-Phenoxylessigsäureäthylestercarbamid,  
 $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

Der Aethylester der vorstehend beschriebenen Säure wurde in der Weise dargestellt, dass die Säure in fein gepulvertem Zustande mit der fünffachen Menge absoluten Alkohols übergossen und die Mischung, nach dem Einleiten einer 20 pCt. der Säure entsprechenden Menge Chlorwasserstoffs einige Stunden am Rückflusskühler gekocht wurde. Die Verarbeitung des Reactionsgemisches geschah in bekannter Weise und lieferte den Ester in kleinen, weissen, wasserfreien Nadeln vom Schmp. 148°. Der Ester ist in kaltem Wasser und kaltem Alkohol wenig, in siedendem Wasser und Alkohol dagegen ziemlich reichlich löslich.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ .

Procente C 55.46, H 5.88.

Gef. » » 55.45, » 6.13.

Auch der Ester besitzt keinen süssen Geschmack.

*p*-Phenoxylessigsäurehydrazin,  
 $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Die Darstellung des *p*-Phenoxylessigsäurehydrazins geschah nach der Methode von V. Meyer u. Lecco. Das salzsaure Salz des Hydrazins wurde als weisse, krystallinische Masse erhalten, die in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Durch Lösen desselben in möglichst wenig Wasser und Zusatz einer gesättigten Lösung von Natriumacetat zur filtrirten Lösung wurde das freie Hydrazin in krystallisirter Form abgeschieden. Es wurde abgesaugt und dadurch weiter gereinigt, dass es in wenig heissem Wasser unter Zufügung einer geringen Menge Schwefelwasserstoffwassers gelöst und durch Zusatz von absolutem Alkohol zur Abscheidung gebracht wurde. Es wurde in kleinen, weissen Krystallen erhalten, die aber bald eine gelbliche Färbung annahmen. Schmp. 146°. Die Analyse, der in Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz deutet darauf hin, dass auch hier eine Krystallwasser enthaltende Verbindung vorliegt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 48.00, H 6.00.

Gef. » » 48.30, » 5.72.

Das Hydrazin ist in Wasser reichlich, in Alkohol fast gar nicht löslich.

Die Untersuchung soll, soweit sie mit den Arbeiten des Hrn. Kym nicht collidirt, weiter fortgesetzt werden.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

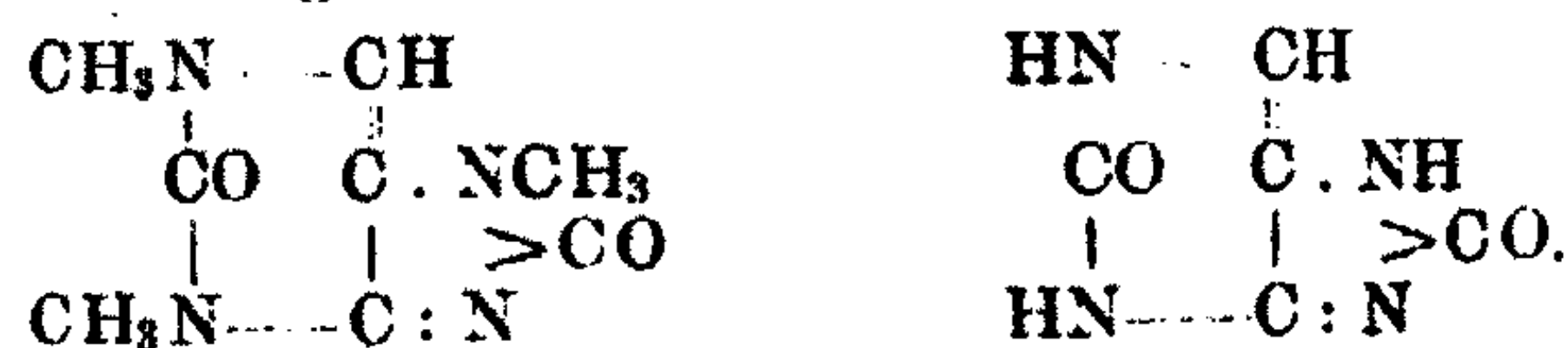


100. Emil Fischer: Ueber die Constitution des Caffeins, Xanthins, Hypoxanthins und verwandter Basen<sup>1)</sup>.

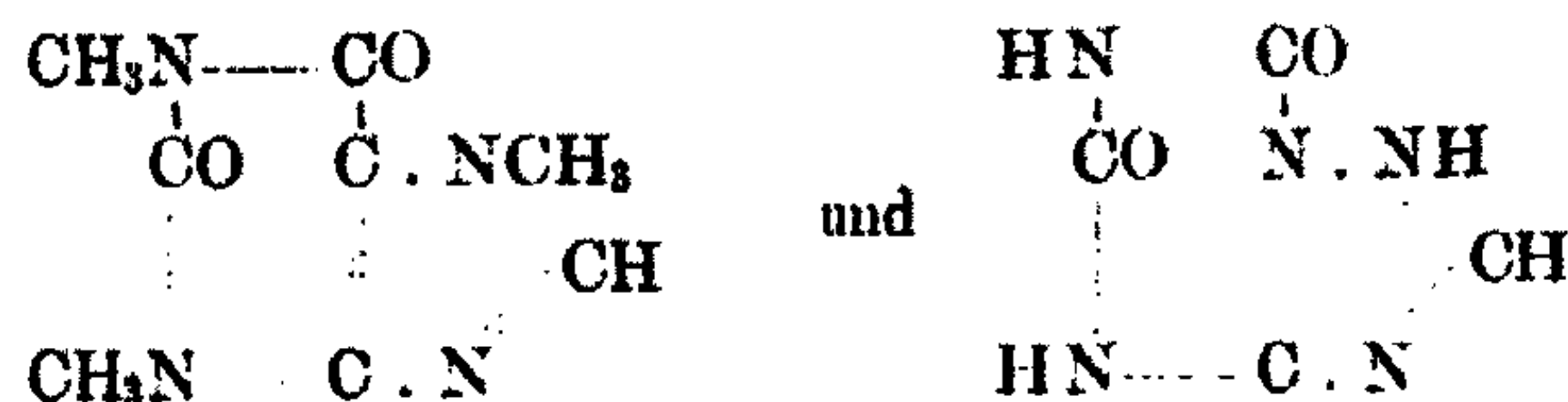
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 8. März.)

Für das Caffein und Xanthin habe ich vor nunmehr 14 Jahren aus den Resultaten einer grösseren Experimental-Untersuchung folgende Strukturformeln abgeleitet<sup>2)</sup>:

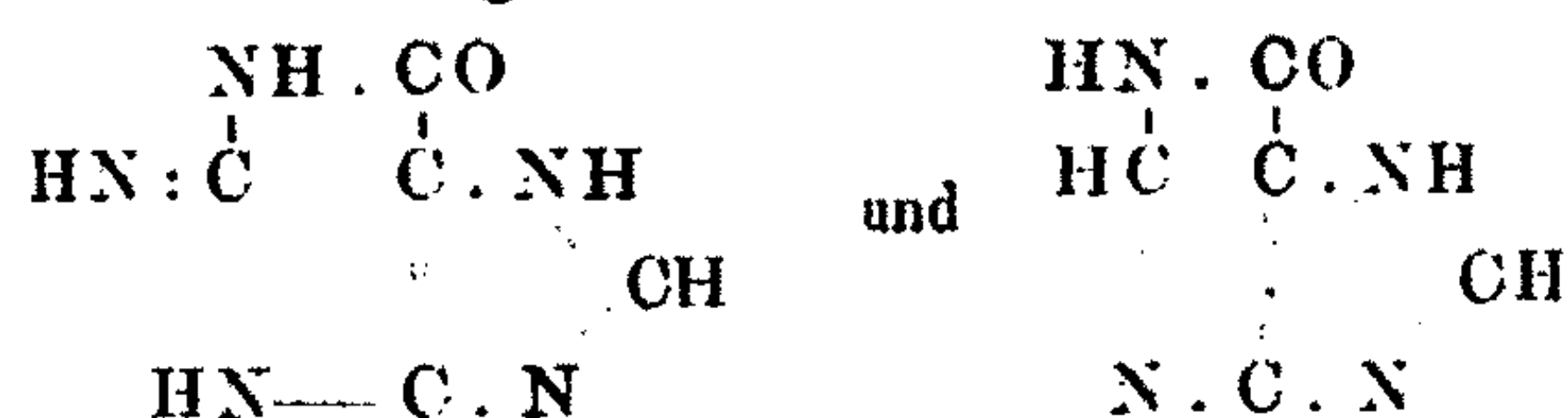


Dieselben standen mit allen damals bekannten Verwandlungen beider Basen in bestem Einklang und sind auch trotz zahlreicher neuer Beobachtungen in der Gruppe der Harnsäure und des Xanthins bisher von keiner Seite bestritten worden. Schon 7 Jahre früher, als die Kenntniss des Caffeins und Xanthins noch ausserordentlich lückenhaft war, hatte Medicus<sup>3)</sup> auf speculativem Wege die recht ähnlichen Formeln



entwickelt.

Er war dabei von der durch ihn aufgestellten Formel der Harnsäure ausgegangen und hatte sich von der damals allgemein verbreiteten Ansicht leiten lassen, dass Harnsäure und Xanthin als gleichzeitige Producte der regressiven Stoffmetamorphose ähnlich constituirt sein müssten. In dieselbe Betrachtung verflocht er noch das Guanin und Hypoxanthin, welche folgende Formeln von ihm erhielten



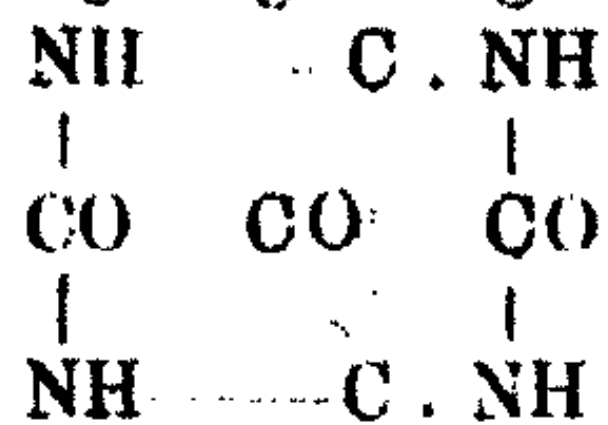
Wie schwach die experimentelle Grundlage für diese Speculationen war, habe ich schon bei einer früheren Gelegenheit hervorgehoben.

<sup>1)</sup> Eine vorläufige Mittheilung über diese Arbeit habe ich im vorigen Jahre auf der Naturforscher-Versammlung zu Frankfurt a. M. gemacht (Verhandlungen derselben und Chemiker-Zeitung 1896, S. 781.) Vergl. ferner Sitzungsberichte der Berliner Akademie 1897, S. 2.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 215, 313.

<sup>3)</sup> Ebenda 175, 243—250.

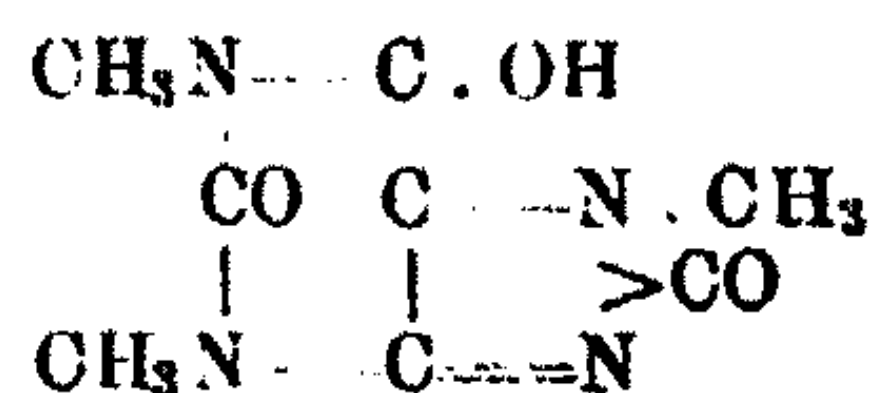
Die von Strecker vermuthete Homologie von Xanthin und Caffein war durch seine Versuche nicht bestätigt worden; sie konnte erst viel später von mir <sup>1)</sup> bewiesen werden. Ferner sind die damals geltenden Angaben über die Bildung von Xanthin einerseits aus Harnsäure, andererseits aus Hypoxanthin in der Folge als unrichtig erkannt worden <sup>2)</sup>. Endlich war die von Medicus gebrauchte Formel der Harnsäure zu jener Zeit so wenig sicher gestellt, dass andere Formeln, insbesondere die von Fittig vorgeschlagene



noch viele Jahre hindurch als mindestens gleichberechtigt angesehen wurden. Durch eine ausführliche Untersuchung der Methylharnsäuren kam ich <sup>1)</sup> später allerdings zu der Ueberzeugung, dass die Formel von Medicus den Vorzug verdiene, und dieselbe hat sich auch bei allen von mir neuerdings studirten Verwandlungen der Harnsäure bewährt. Trotzdem glaubte ich bis vor Kurzem an meinen Formeln des Xanthins und Caffeins festhalten zu müssen, weil mir ein principieller Unterschied zwischen der Structur dieser Basen und der Harnsäure zu bestehen schien. Meine Ansicht gründete sich hauptsächlich auf das verschiedene Verhalten des Hydroxycaffeins und der isomeren Trimethylharnsäuren. Während die letzteren bei weiterer Methylierung sehr leicht in Tetramethylharnsäure übergehen, lieferte das Hydroxycaffein bei der Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl ausschliesslich Aethoxycaffein, und ebenso konnte bei derselben Operation mit Jodmethyl früher nur die entsprechende Methoxyverbindung isolirt werden. Da nach allen älteren Erfahrungen bei Anwendung des Silbersalzes das Alkyl mit Vorliebe an den Stickstoff geht, so schien der Schluss wohl berechtigt, dass im Hydroxycaffein nicht die Atomgruppe



sondern ein an Kohlenstoff gebundenes Hydroxyl wie in der von mir gebrauchten Formel



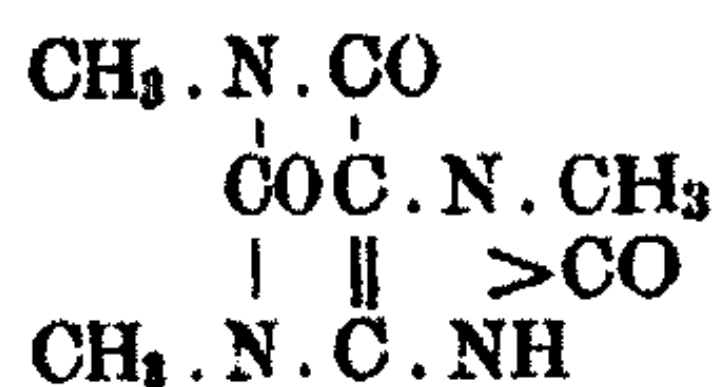
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 215, 311.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 329 und Zeitschr. für physiol. Chem. 6, 428.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 1776.

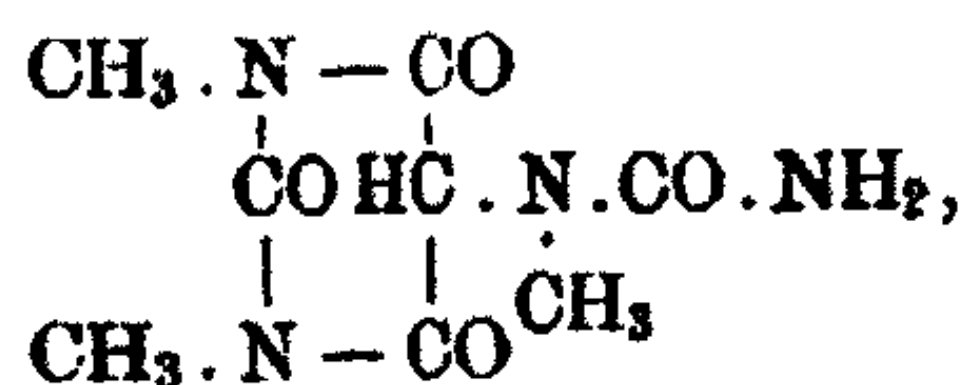
anzunehmen sei. Ferner wird das Hydroxycaffeïn überaus leicht durch Brom und Alkohol in Diäthoxyhydroxycaffeïn verwandelt, während die gleiche Operation bisher weder bei der Trimethyl- noch bei der Tetramethyl-Harnsäure zu einem greifbaren Resultate geführt hat. Dazu kam endlich noch die Schwierigkeit, die Harnsäure durch Behandlung mit Chlorphosphor in Xanthin oder seine Derivate zu verwandeln; denn die auf diesem Wege gewonnenen sogenannten Purine<sup>1)</sup> waren zwar zum Theil mit den Xanthinkörpern gleich zusammengesetzt, aber mit total anderen Eigenschaften ausgestattet. So schienen alle thatsächlichen Beobachtungen auf eine Verschiedenheit des Kohlenstoffstickstoffgerüsts in der Harnsäure und im Xanthin hinzuweisen.

Die ersten Zweifel an der Richtigkeit dieser Auffassung entstanden bei mir erst, als mit der Verwandlung der  $\gamma$ -Dimethylharnsäure in Chlortheophyllin<sup>2)</sup> der erste Uebergang von einem Derivat der Harnsäure zu einem Xanthinkörper gefunden war, und sie wurden noch erheblich verstärkt, als auch die Umkehrung dieser Reaction mit der Ueberführung des Bromtheobromins in  $\delta$ -Dimethylharnsäure durch Erwärmen mit verdünntem Alkali gelang<sup>3)</sup>; denn in beiden Fällen musste man nach meiner Formulirung der Xanthinbasen eine Verschiebung der doppelten Bindung an der mittleren, aus 3 Kohlenstoffatomen bestehenden Gruppe annehmen. Ich wurde dadurch veranlasst, die Structur des Hydroxycaffeïns durch einen abermaligen Vergleich mit den Methylharnsäuren von Neuem zu prüfen, und Dank den inzwischen aufgefundenen besseren Untersuchungsmethoden bin ich jetzt zu dem Resultate gekommen, dass die Verbindung in der That nichts Anderes als eine Trimethylharnsäure von der Formel



ist. Den Beweis dafür liefern folgende Beobachtungen.

Das Hydroxycaffeïn entsteht ausserordentlich leicht, ähnlich der Harnsäure, aus der entsprechenden Pseudoharnsäure



welche synthetisch aus dem bisher unbekanntem Trimethyluramil erhalten wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 328.

<sup>2)</sup> E. Fischer und L. Ach, diese Berichte 28, 3135.

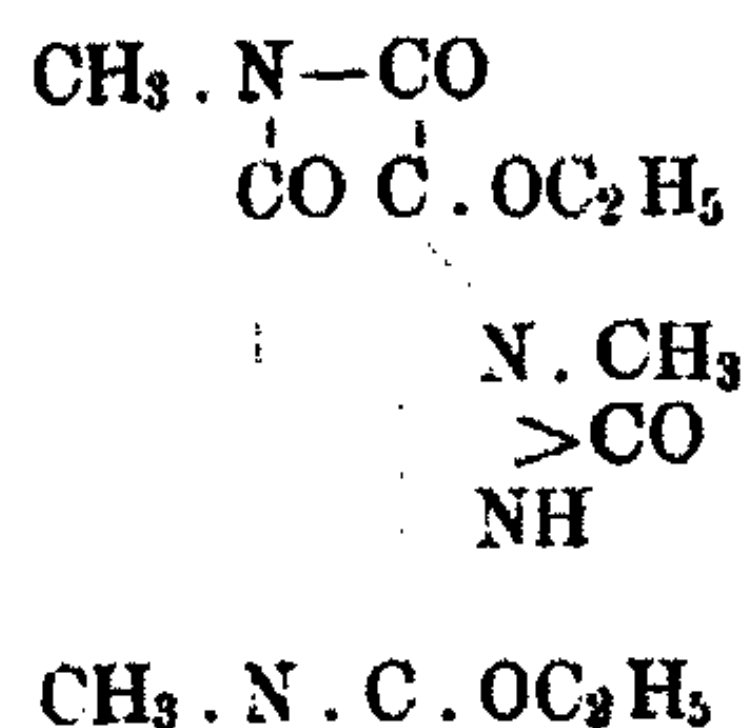
<sup>3)</sup> E. Fischer, diese Berichte 28, 2480.



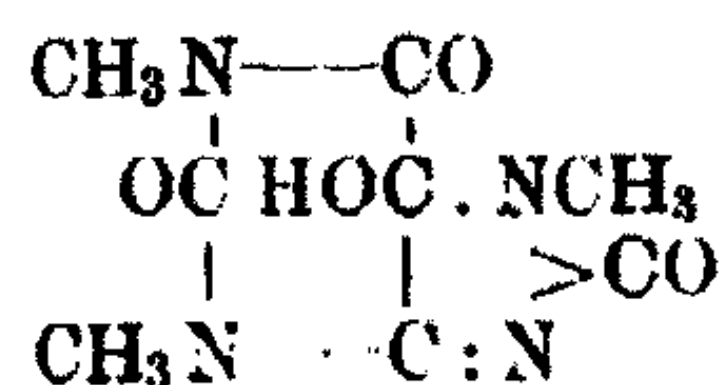
Noch überzeugender ist die Methylierung des Hydroxycaffeins. Bewirkt man dieselbe nicht mit Hülfe des Silbersalzes, sondern nach einem neuen Verfahren, welches auch für die Alkylierung der Harnsäure vortreffliche Dienste leistet, d. h. durch Schütteln der wässrig-alkalischen Lösung mit Jodmethyl, so verwandelt es sich fast vollständig in Tetramethylharnsäure. In Folge dessen wurde auch der ältere Versuch der Alkylierung mit dem Silbersalz wiederholt, und es zeigte sich, dass hier neben Methoxycaffein ebenfalls in kleinerer Menge Tetramethylharnsäure gebildet wird, welche früher wegen ihrer grossen Löslichkeit in Wasser übersehen worden war.

Endlich lässt sich das Hydroxycaffein auch direct aus der Harnsäure durch Methylierung in wässrig-alkalischer Lösung leicht gewinnen, wie ich später in Gemeinschaft mit Hrn. Friedrich Ach zeigen werde.

Die neue Formulierung des Hydroxycaffeins lässt sich auch mit seinen Verwandlungen ohne Schwierigkeit in Einklang bringen. Das Diäthoxyhydroxycaffein erhält jetzt die Formel



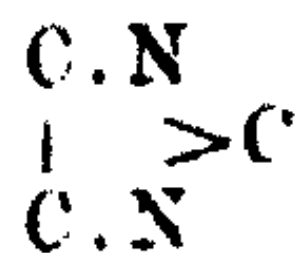
Beim Uebergang des letzteren in Apo- und Hypo-Caffein, welcher unter dem Einfluss von starker Salzsäure stattfindet, werden die beiden Aethoxyle abgespalten, wobei vielleicht vorübergehend die Form



entsteht, um sofort weiter unter Verlust von Methylamin in Apo- und Hypocaffein überzugehen. Die früheren Betrachtungen<sup>1)</sup> über die Natur dieser beiden letzten Verbindungen werden demnach durch die veränderte Auffassung des Hydroxycaffeins nicht mehr berührt. Aber aus anderen Gründen muss ich jetzt daran zweifeln, dass ihre Bildung von mir richtig interpretirt worden ist. Die neueren Erfahrungen über Oeffnung und Schliessung von Ringen bei den Verbindungen der Harnsäurereihe lassen nämlich die Deutung zu, dass der

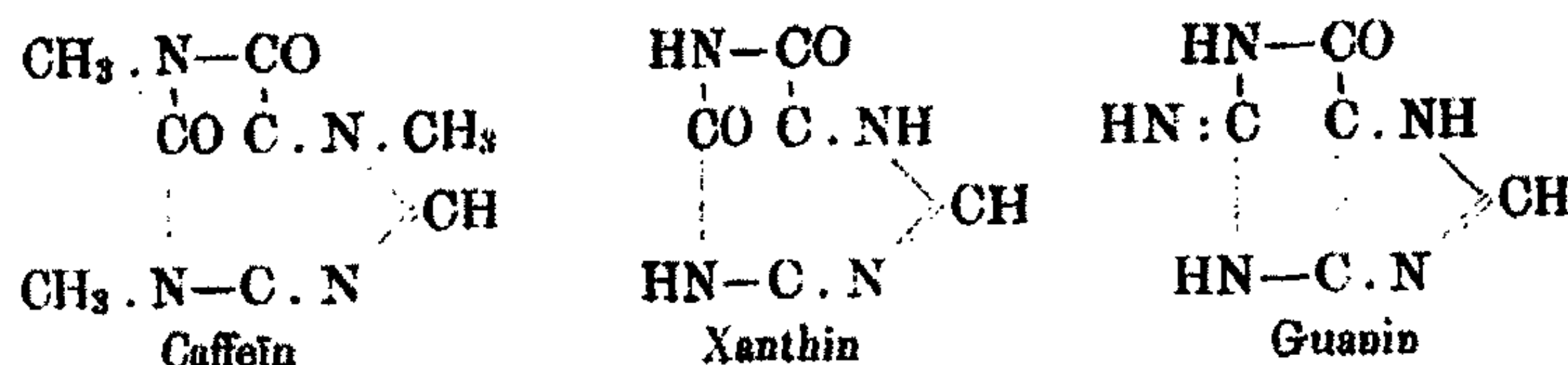
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 215, 315.

in dem Caffolin und der Hydrocaffursäure angenommene 5-gliedrige Atomcomplex

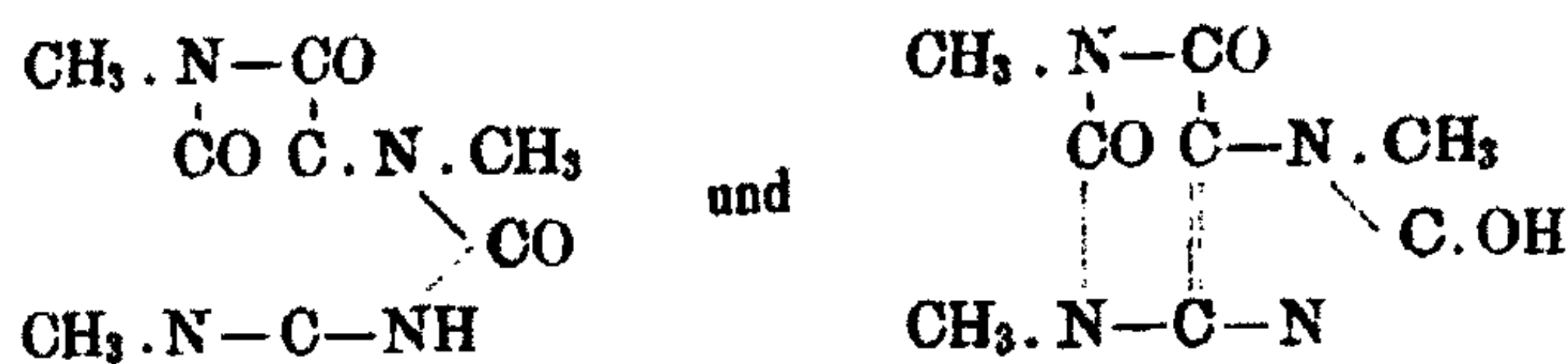


nicht mit dem ursprünglichen Ring des Caffeins identisch ist, sondern erst nachträglich entsteht. In Folge dessen ist es wieder zweifelhaft geworden, welcher von den beiden im Alloxankern des Caffeins befindlichen Methylaminresten beim Uebergang des Diäthoxyhydroxycaffeins in Apo- und Hypocaffein abgespalten wird. Damit verliert insbesondere der ältere Beweis für die Stellung des einen Methyls im Theobromin seine Grundlage.

Die Erkenntniss, dass Hydroxycaffein eine Trimethylharnsäure ist, nöthigt mich auch, die früher benutzten Formeln für Caffein und die verwandten Basen aufzugeben und an ihre Stelle die schon von Medicus vorgeschlagenen Formeln zu setzen.

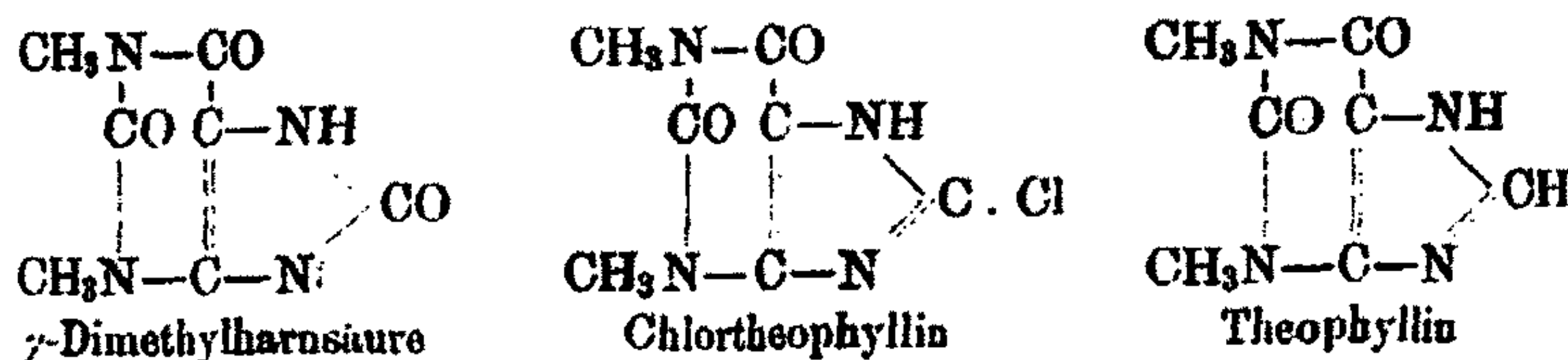


Die Verwandlung des Caffeins in Chlor-, Aethoxy- und Hydroxycaffein, sowie die Rückverwandlung des letzteren in Chlorcaffein und Caffein ist dann ebenso leicht zu interpretiren wie beim Gebrauch der früheren Formeln. Selbst der Name Hydroxycaffein lässt sich beibehalten, da seine Reactionen die Annahme der beiden tautomeren Formen



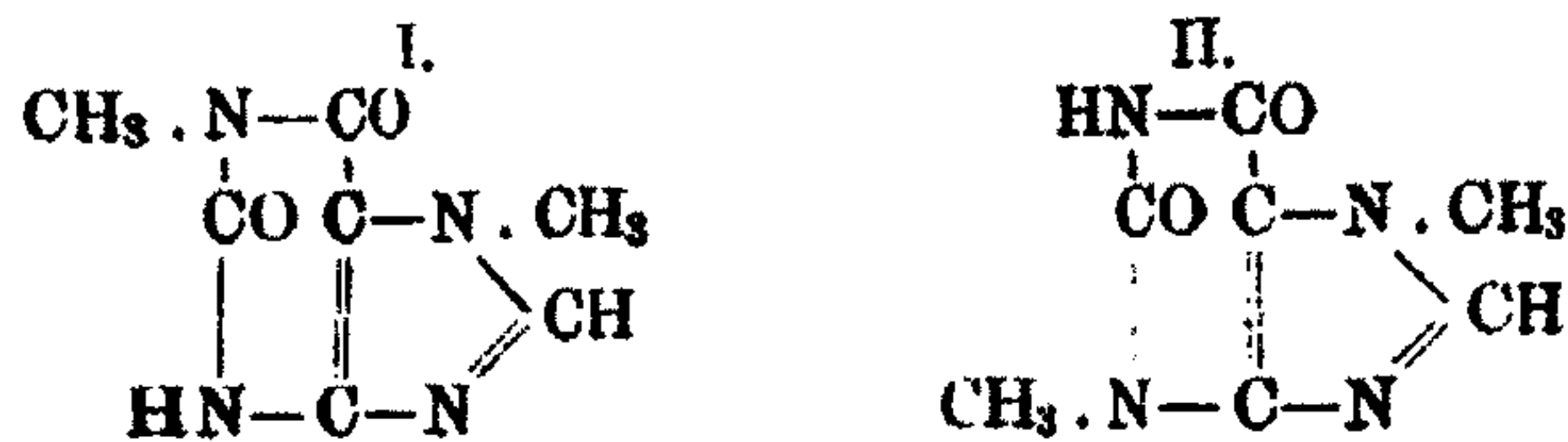
rechtfertigen. Die übrigen Xanthinderivate sind natürlich in ähnlicher Weise zu formuliren.

Für die Synthese des Theophyllins ergibt sich jetzt folgendes einfache Schema

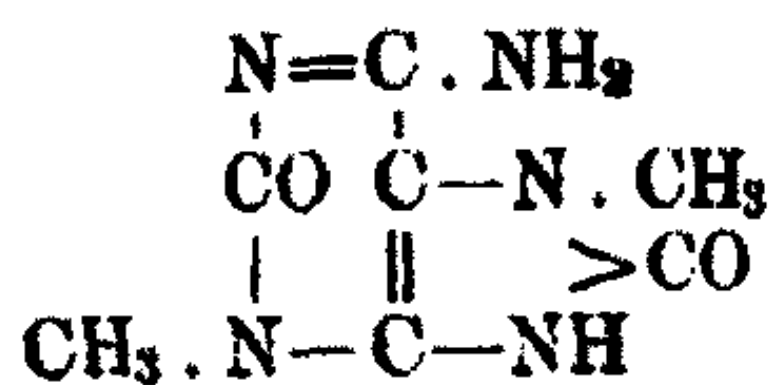


Beim Theobromin, dessen Synthese mir ebenfalls gelungen ist, bleiben die Schlüsse, welche ich bezüglich der Vertheilung der zwei Methylgruppen auf die beiden Ringe früher gezogen habe, zu Recht bestehen.

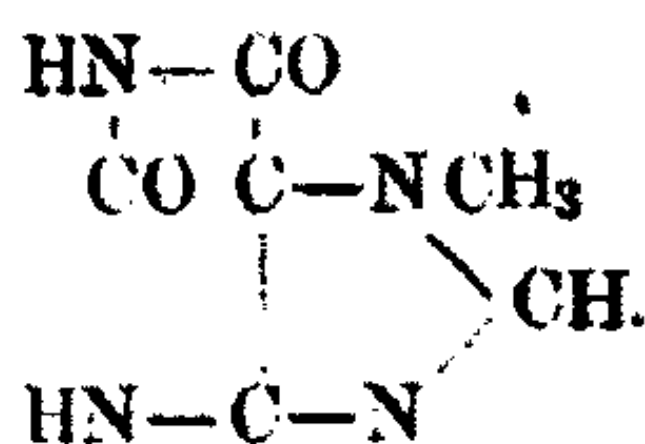
Dagegen ist die Stellung des Methyls im Alloxankern, wie zuvor erwähnt, durch den Abbau der Base nicht sicher zu ermitteln. Es bleibt also zunächst die Wahl zwischen folgenden Formeln



Ich gebe Formel II den Vorzug; denn die Synthese des Theobromins aus der  $\delta$ -Dimethylharnsäure führt über ein Dimethylamindioxyurin, welches im Gegensatz zum Guanin, Dimethylguanin und den entsprechenden Aminodioxyurinen bei der Spaltung durch Chlor kein Methylguanidin liefert und deshalb aller Wahrscheinlichkeit nach die Structur



hat. Obige Formel I würde also nicht dem Theobromin, sondern dem Paraxanthin gehören, in welchem man schon lange ein Dimethylxanthin vermuthet hat, ohne aber den directen Beweis dafür zu besitzen. Ich habe diese Lücke ausgefüllt, einerseits durch Ueberführung der Base in Caffein, andererseits durch ihre künstliche Bereitung aus dem Theobromin. Aus dem letzteren lässt sich nämlich ein Methyl sehr leicht abspalten und an anderer Stelle wieder einfügen, wobei Paraxanthin resultirt. Als Zwischenproduct erhält man auf diesem Wege das einzige bisher bekannte Monomethylxanthin, das sogenannte Heteroxanthin, für welches die Stellung des Methyls durch die Versuche von Krüger und Salomon<sup>1)</sup> bereits festgestellt ist, und welches demnach die Structur hat



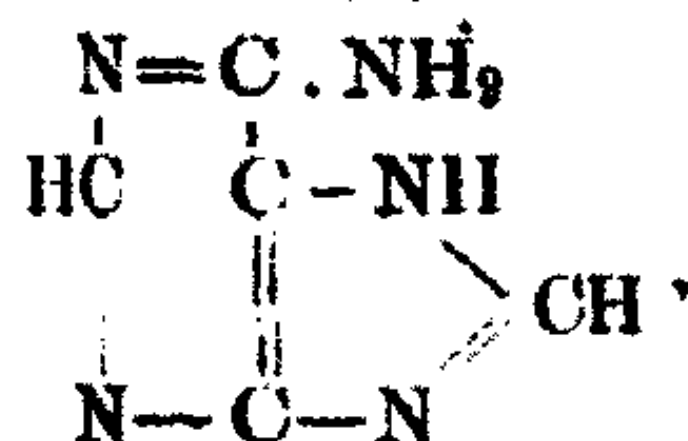
Mit dem Xanthin, welches ich auch synthetisch gewinnen konnte, und dem Guanin nahe verwandt sind Hypoxanthin und das von Kossel entdeckte Adenin. Durch die Untersuchung von Krüger<sup>2)</sup> weiss man, dass sie in Alloxan übergeführt werden können, dass sie

<sup>1)</sup> Z. physiolog. Chem. 21, 169.

<sup>2)</sup> Ebenda 18, 423.

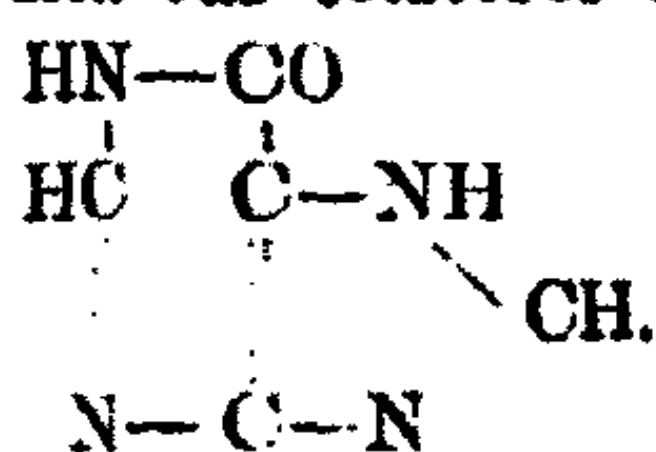


durch Salzsäure bei höherer Temperatur in ähnlicher Weise wie Xanthin und Harnsäure gespalten werden, und dass endlich das Hypoxanthin zwei durch Alkyl vertretbare Imidwasserstoffe enthält. Trotzdem ist ihre Structur keineswegs klar und vor allen Dingen fehlt bisher die experimentelle Brücke, welche sie mit der Harnsäure direct verbindet. Diese Lücke wird ausgefüllt durch eine Synthese des Adenins aus der Harnsäure, welche ich demnächst ausführlich beschreiben werde, und welche mich zu dem Schlusse führt, dass die Aminogruppe im Alloxankern steht. Anfangs glaubte ich, dass dieselbe ähnlich wie im Guanin als Guanidinrest vorhanden sei, worauf ja auch das gleichzeitige Auftreten der beiden Basen im Organismus hinzudeuten schien. Die nähere Untersuchung hat aber ergeben, dass dem Adenin folgende Formel zukommt



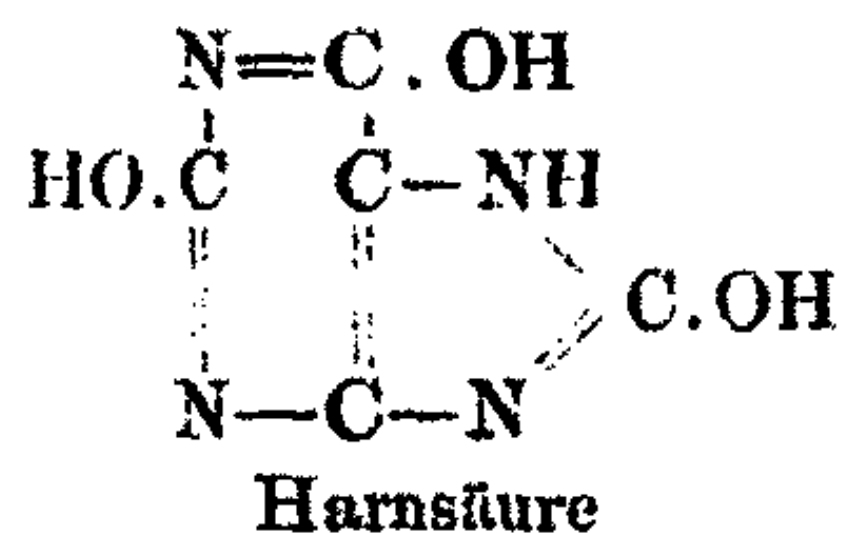
denn das aus dem Dichloradenin entstehende Aminodioxypurin ist total verschieden von der isomeren aus Bromguanin gewonnenen Verbindung (vgl. folgende Mittheil.) und giebt bei der Spaltung durch Chlor kein Guanidin.

Da das Adenin durch salpetrige Säure in Hypoxanthin verwandelt wird, so ergiebt sich für letzteres die Formel



Mithin hat auch hier Medicus — aber ich glaube wieder sagen zu dürfen, mehr aus Zufall, als aus bewussten Gründen — das Richtige getroffen.

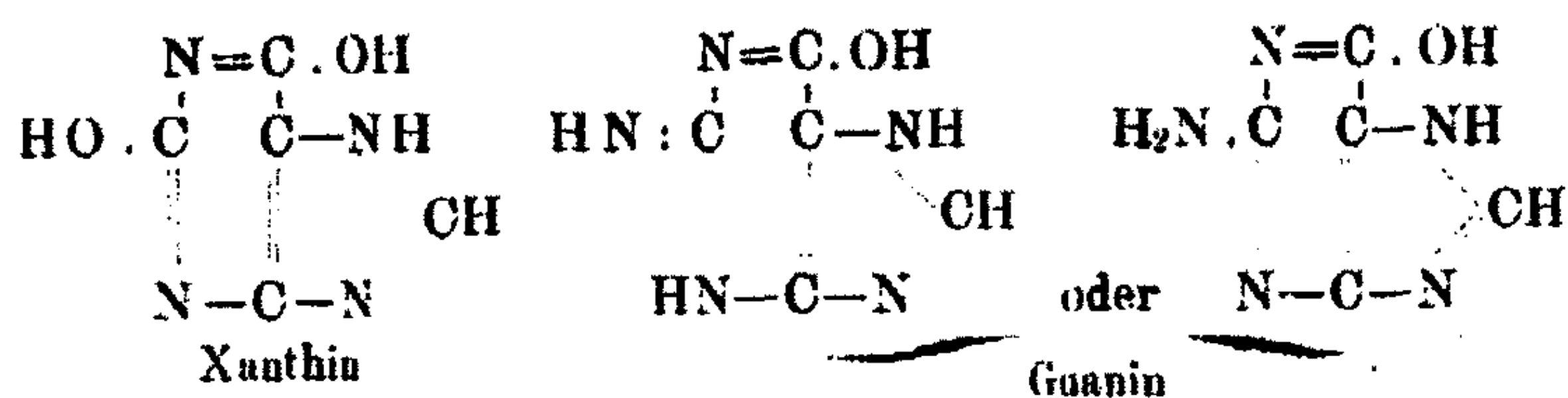
Für alle diese Formeln, soweit sie bewegliche, d. h. durch Metalle substituierbare Wasserstoffatome enthalten, gilt aber dasselbe, was ich zuvor beim Hydroxycaffein oder bei einer früheren Gelegenheit<sup>1)</sup> auch für die Harnsäure gesagt habe; soweit unsere jetzigen Kenntnisse reichen, können sie durch die tautomeren Formen ersetzt werden, z. B.



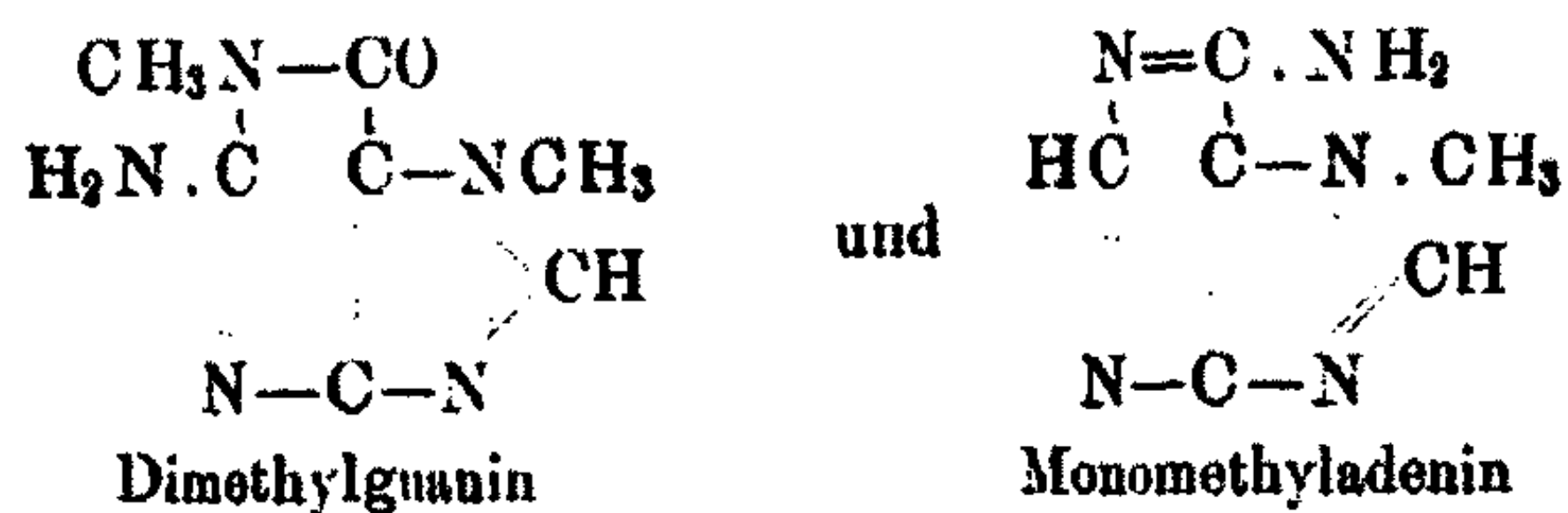
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 288, 166.

oder eine der verschiedenen Zwischenstufen zwischen dieser und der Formel von Medicus.

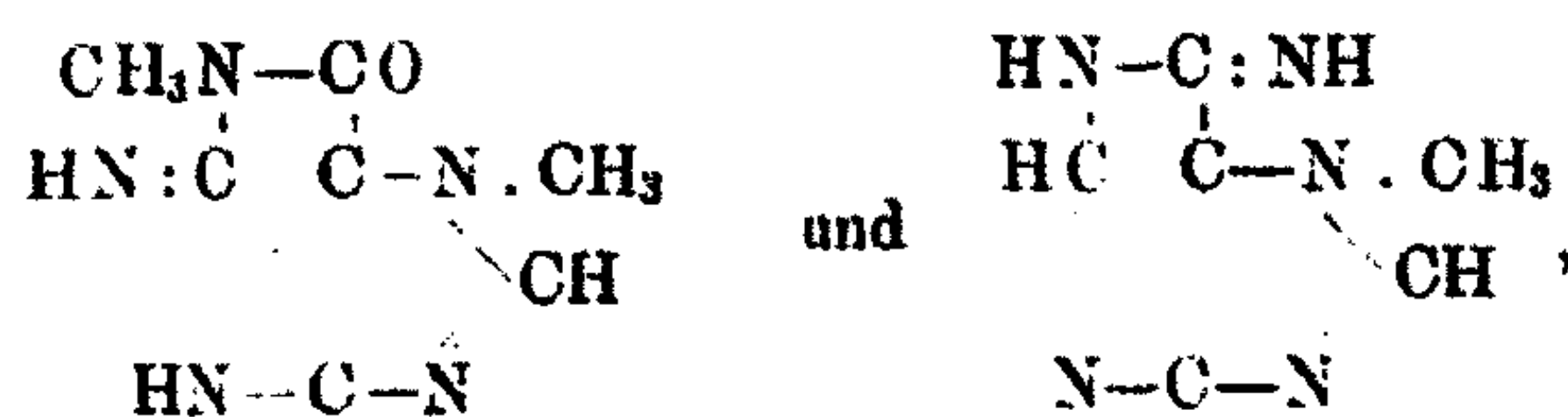
Ferner



Dass die Alkylierung über diesen Punkt nicht entscheiden kann, weiss man aus zahlreichen analogen Fällen und beweist hier speciell noch das Beispiel des Hydroxycaffeins. Dagegen fällt diese Unsicherheit bei den Alkylderivaten selbstverständlich fort, weil man durch Spaltung mit Säuren entscheiden kann, ob das Alkyl an Stickstoff oder Sauerstoff gebunden ist. Der Einfachheit halber werde ich in Zukunft bei den sauerstoffhaltigen Producten stets die Imidformel, dagegen bei den Basen vom Typus des Guanins und Adenins nicht die bisher gebräuchlichen, sondern die tautomeren Formeln mit einer  $\text{NH}_2$ -Gruppe benutzen. Ich thue das einerseits, um dieselben nach der später gebrauchten Nomenclatur bequemer benennen zu können, andererseits aber auch wegen der Beobachtung, dass die auf synthetischem Wege gewonnenen beiden Basen



in Alkalien unlöslich sind; denn man müsste nach allen Erfahrungen in dieser Gruppe das Gegentheil annehmen, wenn die tautomeren Formeln



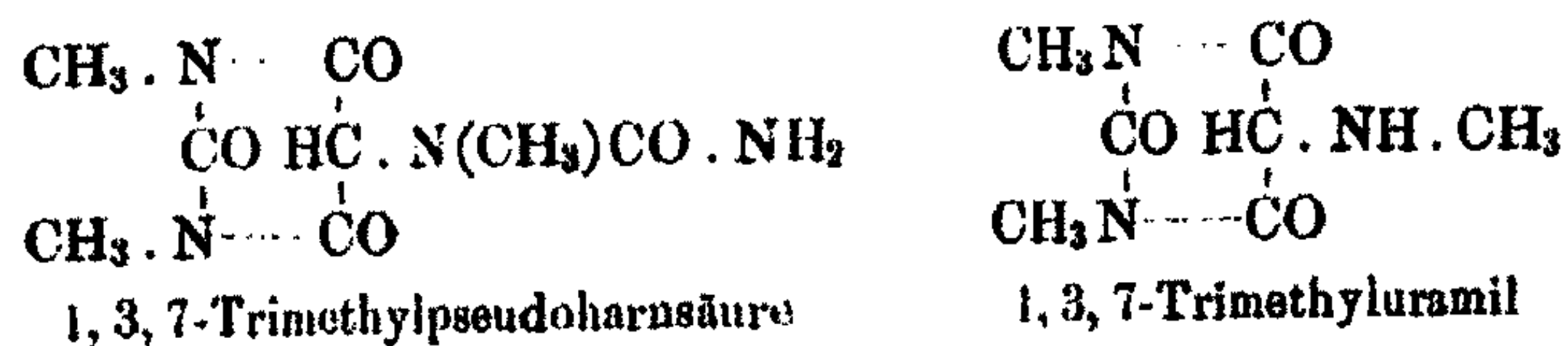
welche eine  $\text{NH}$ -Gruppe enthalten, richtig wären.

Durch die synthetische Erschliessung der Xanthin- und Hypoxanthin-Reihe ist die Zahl der hierhin gehörigen Verbindungen so ausserordentlich gestiegen, dass die ältere Systematik nicht mehr ausreicht. Ich halte es deshalb für zweckmässig, alle diese Körper ebenso wie

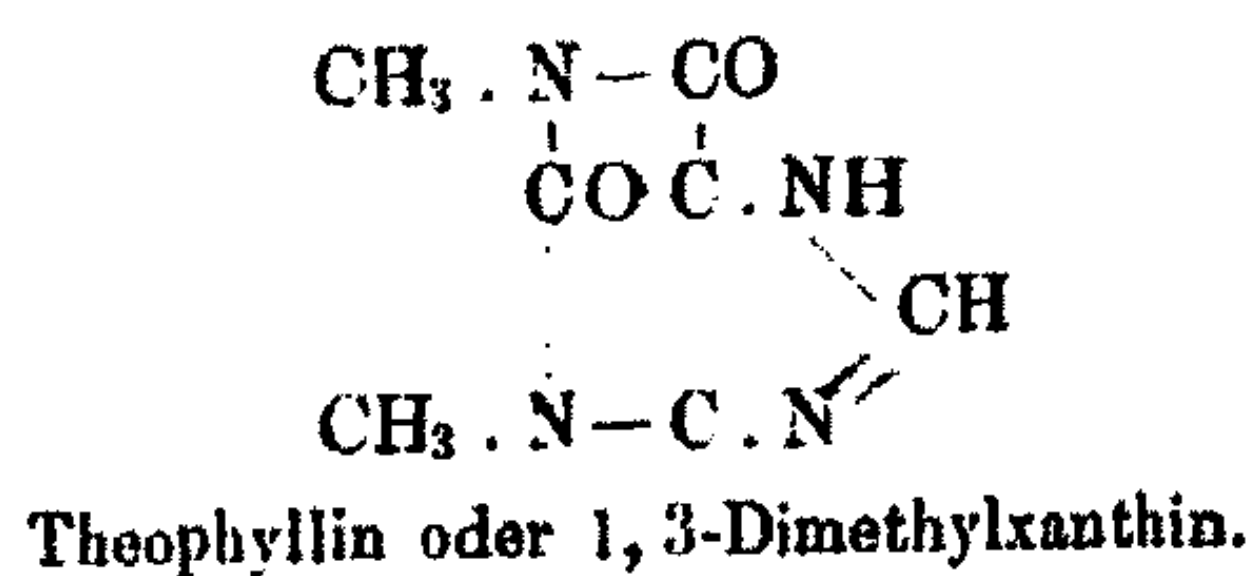




Dieselbe würde jetzt heissen 3,7-Dimethyl-6-amino-2,8-dioxyapurin.  
 Dieselbe Art der Numerirung lässt sich auch auf die Pseudo-  
 harnsäuren und die einfachen Derivate des Alloxans ausdehnen, z. B.



Da die alt eingebürgerten Namen Harnsäure, Xanthin, Guanin, Adenin auch in Zukunft gewiss bleiben werden, so scheint es mir nicht überflüssig zu sein, darauf hinzuweisen, dass ihre Derivate nach demselben Princip benannt werden können, z. B.



Besonders nützlich erweist sich diese Nomenclatur bei den zahlreichen Methylharnsäuren, welche bisher durch die nichtssagenden griechischen Buchstaben  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  unterschieden werden mussten.

Die im Vorstehenden kurz dargelegte thatsächliche Erkenntniss, dass Harnsäure, Xanthin, Hypoxanthin und Adenin als nah verwandte Abkömmlinge derselben Grundsubstanz zu betrachten sind, bietet auch für die physiologische Forschung neue Gesichtspunkte dar.

Während die Harnsäure für die meisten Lebewesen ein werthloses Auswurfsproduct ist, hat sich die Ansicht über die Bedeutung der drei übrigen Verbindungen für den Organismus sehr geändert. Durch die ausgezeichneten Versuche von Kossel wissen wir jetzt, dass sie als Bestandtheile der Nucleine höchst wahrscheinlich im Chemismus der Zelle eine wichtige Rolle spielen. Wie sie dort entstehen, ist allerdings noch ganz unklar, aber dass sie, wie man längst vermuthet hat, das Material sind, aus welchem die Harnsäure des Thierleibes entsteht, wird jetzt noch viel wahrscheinlicher, als früher. Wichtiger aber noch erscheint mir der Umstand, dass durch die Synthese diese Producte leicht zugängliche Materialien werden; denn die Methoden sind so einfach, dass sie auch in grösserem Maassstab angewandt werden können. Die physiologische Chemie wird deshalb in nicht allzu ferner Zeit ein reiches Material von Verbindungen dieser Gruppe zu ihrer Verfügung finden und durch das Studium ihrer Verwandlungen im Organismus vielleicht die Möglichkeit gewinnen, Rückschlüsse auf die normale Bildung und Meta-



Das führte mich zuerst zu der Annahme, dass Hydroxycaffein eine Trimethylharnsäure sei. Durch die Ueberführung der Verbindung in Tetramethylharnsäure wurde diese Vermuthung dann zur Gewissheit erhoben.

#### Harnsäure aus Pseudoharnsäure.

Feingepulverte Pseudoharnsäure löst sich in der 500-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure beim Kochen nach 15–20 Minuten auf. Verdampft man dann die Flüssigkeit über freiem Feuer bis auf etwa  $\frac{1}{16}$  ihres Volumens, so scheidet sich die gebildete Harnsäure schon in der Wärme zum allergrössten Theil krystallinisch ab. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und filtrirt. Die Ausbeute an Harnsäure betrug 80 pCt. der angewandten Pseudoverbindung und das Product ist, wenn man reines Material angewandt hat, völlig farblos. Zur Analyse wurde dasselbe nochmals in warmer verdünnter Natronlauge gelöst, mit Salzsäure gefüllt und bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_5H_4N_4O_3$ .

Procente: C 35.71, H 2.38, N 33.33.

Gef. » » 35.72, » 2.56, » 33.12.

Die so gewonnene Harnsäure krystallisirt sofort in den mikroskopischen rechtwinkligen Täfelchen, welche nach der Beobachtung von Behrend<sup>1)</sup> für die reine Verbindung charakteristisch sind. Zur weiteren Identificirung diente ihre Verwandlung in Allantoïn, welche bekanntlich das sicherste Unterscheidungsmittel für Harnsäure und Pseudoharnsäure ist. Bei Anwendung der früher gegebenen Vorschrift<sup>2)</sup> lieferten wieder 1.5 g der synthetischen Harnsäure 1.05 g reines Allantoïn, dessen Analyse folgendes Resultat gab:

Analyse: Ber. für  $C_4N_4H_6O_3$ .

Procente: N 35.44.

Gef. » » 35.36.

#### Darstellung der 1,3-Dimethylharnsäure ( $\gamma$ -Dimethylharnsäure)<sup>3)</sup>.

3 g der von Techow beschriebenen Dimethylpseudoharnsäure werden mit 20 g Salzsäure von 20 Procent auf dem Wasserbade erhitzt. Die Verbindung geht bald in Lösung und nach etwa 15 Minuten beginnt die Krystallisation der 1,3-Dimethylharnsäure. Nach einstündigem Erwärmen lässt man erkalten, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser. Die Ausbeute betrug auch hier fast 80 pCt. der angewandten Pseudoverbindung. Für die Analyse wurde das Product aus heissem Wasser umkrystallisirt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 251, 250.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28. 2474.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28. 2475.



Analyse: Ber. für  $C_7H_9N_4O_3$ .

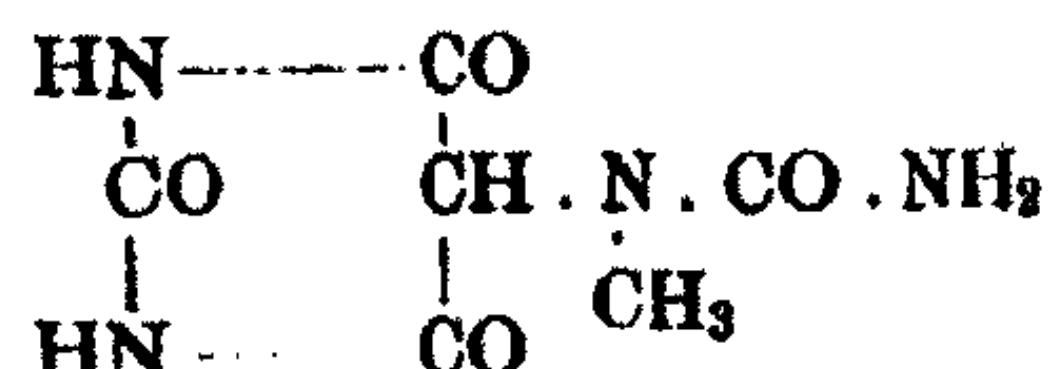
Procenta: C 42.85, H 4.08.

Gef. » » 42.58, » 4.16.

Dasselbe zeigte auch die übrigen Eigenschaften der früher beschriebenen  $\gamma$ -Dimethylharnsäure.

Synthese der 7-Methylharnsäure ( $\gamma$ -Methylharnsäure)<sup>1)</sup> und der 3,7-Dimethylharnsäure ( $\delta$ -Dimethylharnsäure)<sup>2)</sup>.

Die hierfür erforderliche und bisher unbekannte Monomethylpseudoharnsäure von der Structur:



lässt sich nach denselben Reactionen, wie die Pseudoharnsäure selbst gewinnen. Man combinirt zu dem Zwecke das Alloxan zuerst mit Methylamin nach dem alten Verfahren von Liebig und Wöhler zum Monomethyluramil und behandelt letzteres mit Kaliumcyanat. Leider verlaufen diese Vorgänge nicht ganz glatt und in Folge von Nebenreactionen entstehen neben den methylyrten Producten in kleinerer Menge gewöhnliches Uramil und gewöhnliche Pseudoharnsäure. Die Scheidung dieser verschiedenen Producte erfordert deshalb besondere Operationen, welche die sonst so einfache Synthese etwas compliciren.

#### 7-Methylpseudoharnsäure.

5 Theile käufliche 33-procentige Methylaminlösung werden unter Eiskühlung mit Schwefeldioxyd gesättigt und dann die Flüssigkeit mit derselben Methylaminlösung neutralisirt. Hierzu fügt man eine Lösung von 3 Theilen Alloxan in der doppelten Menge Wasser und erwärmt die Mischung 3 Stunden auf  $70^\circ$ – $75^\circ$ . Dabei entsteht zunächst methylthionursaures Methylamin, welches erst in der Kälte sehr langsam krystallisirt. Man kann aber die methylyrte Thionursäure durch Zusatz von Ammoniumcarbonat als ziemlich schwer lösliches Ammoniak Salz fällen. Für die Darstellung des Methyluramils ist diese Operation jedoch überflüssig. Man sättigt vielmehr die Flüssigkeit sofort unter guter Kühlung mit gasförmiger Salzsäure, wobei anfangs ein Niederschlag entsteht, der bald wieder verschwindet, und lässt die salzsaure Lösung 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Man verdampft dann den grössten Theil der Salzsäure im Vacuum bei etwa  $40^\circ$  und verdünnt den Rückstand mit Wasser, wobei das Methyluramil als farblose Krystallmasse zurückbleibt. Dasselbe wird filtrirt, mit kaltem Wasser und dann mit Alkohol und

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

<sup>2)</sup> Diese Berichte 8, 2482.

Aether gewaschen. Die Ausbeute betrug ungefähr 70 pCt. des angewandten Alloxans. Dieses Product ist nicht rein, sondern bildet ein Gemenge von viel Methyluramil wahrscheinlich mit gewöhnlichem Uramil, wie die Analysen und auch die später beschriebene Wirkung des Kaliumcyanats anzeigen. Bei mangelhaft geleiteter Operation kann dem Product auch noch Alloxanthin beigemischt sein, welches sich übrigens durch Auskochen mit etwa 10 Theilen Wasser leicht entfernen lässt. Die Reinigung des Monomethyluramils ist recht schwierig, ich habe deshalb darauf verzichtet und das Rohproduct direct mit Kaliumcyanat behandelt.

6 g desselben werden mit 25 ccm Wasser und 4.6 g reinem Kaliumcyanat  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren erwärmt. Die Lösung färbt sich anfangs namentlich dort, wo sie mit Luft in Berührung kommt, tief purpurroth, aber zum Schluss verschwindet die Farbe. Der grössere Theil des Niederschlages geht bei dieser Operation in Lösung und der Rest verwandelt sich in ein gelbliches krystallinisches Pulver. Man lässt erkalten und ultrirt. Der unlösliche Theil ist gewöhnliches pseudoharnsaurer Kali, dessen Menge nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser 1.5 g betrug. Die daraus durch Salzsäure freigemachte Pseudoharnsäure gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_5H_6N_4O_4$ .  
 Procente: C 32.25, H 3.23.  
 Gef. » » 31.82, » 3.54.

Die Mutterlauge enthält das leicht lösliche Kaliumsalz der Methylpseudoharnsäure. Dieselbe scheidet sich beim Uebersättigen der Lösung mit Salzsäure sofort als farbloses krystallinisches Pulver aus. Ihre Menge betrug 4.2 g. Dieselbe wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und analysirt. Die lufttrockne Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei  $105^\circ$  völlig entweicht, wobei nur schwache Rosafärbung stattfindet.

Analyse: Ber. für  $C_6H_8N_4O_4 + H_2O$ .  
 Procente:  $H_2O$  8.26.  
 Gef. » » 8.73.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_5H_6N_4O_4$ .  
 Procente: C 36.00, H 4.00, N 28.00.  
 Gef. » » 35.79, » 4.18, » 27.92.

Die Methylpseudoharnsäure unterscheidet sich von der Pseudoharnsäure durch die viel grössere Löslichkeit in heissem Wasser. Nach einer approximativen Bestimmung bedarf sie davon ungefähr 23 Theile. Sie scheidet sich daraus beim Erkalten in kleinen glänzenden, aber undeutlich ausgebildeten Krystallen ab.

Ein charakteristischer Unterschied der Verbindung von der Pseudoharnsäure ist ferner die leichte Löslichkeit des sauren Kaliumsalzes. Die freie Säure wird in Folge dessen auch schon von Kaliumcarbonat leicht gelöst.

Ueberführung der Monomethylpseudoharnsäure in 7-Methylharnsäure.

Dieselbe erfolgt viel rascher als bei der Pseudoharnsäure selbst oder bei der im Alloxankern zweifach methylierten Verbindung. Die Reaction wird also offenbar hier durch die Stellung des Methyls stark beeinflusst. Erwärmt man die Monomethylverbindung mit der 20-fachen Menge 12-procentiger Salzsäure bis zum Sieden, so findet bald klare Lösung statt, und nach wenigen Minuten beginnt schon die Krystallisation der Methylharnsäure. Nach weiterem halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist der Vorgang beendet. Man lässt dann erkalten und filtrirt. Die Ausbeute beträgt etwa 90 pCt. der Theorie, und das Product ist fast chemisch rein. Zur Analyse wurde dasselbe noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_8N_4O_3 + H_2O$ .  
 Procente:  $H_2O$  9.00,  
 Gef. » » 9.13.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_8N_4O_3$ .  
 Procente: C 39.55, H 3.29, N 30.78.  
 Gef. » » 39.38, » 3.48, » 30.67.

Da auch das Aussehen der Krystalle und die Löslichkeit in heissem Wasser genau mit dem Verhalten der  $\gamma$ -Monomethylharnsäure übereinstimmen, so ist die Identität beider Producte nicht zweifelhaft.

Für die Anhydrisirung der Methylpseudoharnsäure genügt auch eine viel schwächere Mineralsäure, nur geht der Process dann erheblich langsamer von statten. Als der obige Versuch mit 1-procentiger Salzsäure angestellt wurde, begann die Krystallisation der Methylharnsäure nach ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde und nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden betrug ihre Menge erst  $\frac{2}{3}$  der angewandten Pseudoverbindung. Ja die Mitwirkung der Mineralsäure ist hier nicht unbedingt nothwendig; denn die Reaction erfolgt auch beim Erwärmen der reinen wässrigen Lösung auf  $100^\circ$ , wobei die Anhydridbildung wohl durch Autokatalyse veranlasst wird. Nur geht der Process dann viel langsamer von Statten. Aus einer fast gesättigten wässrigen Lösung der Pseudoverbindung schieden sich erst nach  $\frac{3}{4}$  stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade die ersten Krystalle von Methylharnsäure ab. Aber ihre Menge betrug selbst nach 3 Stunden noch nicht  $\frac{1}{3}$  der angewandten Pseudoverbindung. Für die practische Ausführung der Reaction ist deshalb der Zusatz von Mineralsäure vorzuziehen.



Ueberführung der 7-Methylharnsäure in 3,7-Dimethylharnsäure.

Dieselbe wurde auf trockenem Wege mit Hilfe des Bleisalzes ausgeführt. Zur Bereitung desselben wurden 10 g der krystallwasserhaltigen Monomethylharnsäure in 100 ccm Normal-Kalilauge und 100 ccm Wasser gelöst und in der Siedehitze mit einer Lösung von 5 g Bleinitrat gefällt, dann das feinkörnige krystallinische Bleisalz abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und schliesslich bei 130° scharf getrocknet. Das Bleisalz wurde mit der je gleichen Menge Jodmethyl und Aether 12 Stunden auf 170—175° erhitzt und die trockne gelbe Masse mit 2 Litern Wasser ausgekocht. Nachdem das Blei in der Hitze durch Schwefelwasserstoff gefällt war, schied sich aus dem Filtrat beim Erkalten der grössere Theil der Dimethylharnsäure krystallinisch ab.

Die eingedampfte Mutterlauge gab eine zweite Krystallisation. Die Ausbeute betrug 75 pCt. der angewandten Monomethylverbindung. Für die Analyse wurde das Rohproduct in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Thierkohle gekocht, mit Salzsäure gefällt und bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9N_3O_3$ .

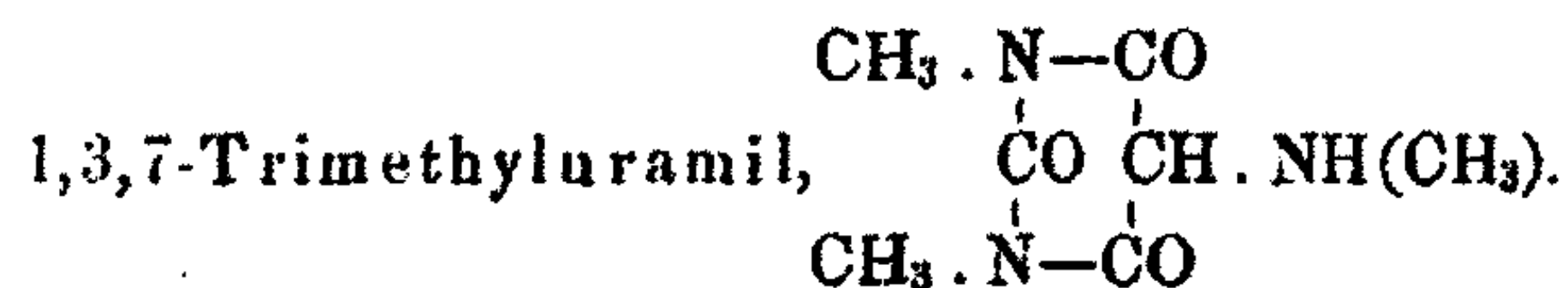
Procente: C 42.85, H 4.08, N 28.57.

Gef.        »        » 42.71,    » 4.32,    » 28.38.

Die Substanz zeigte in dem Aeussern der Krystalle und in der Löslichkeit in heissem Wasser völlige Uebereinstimmung mit der 3,7-Dimethylharnsäure. Für die völlige Identificirung diente dann endlich die Verwandlung in das  $\beta$ -Dioxydimethylpurin, dessen Schmelzpunkt ebenso wie früher bei ungefähr 370° gefunden wurde.

Synthese des Hydroxycaffeins.

Dasselbe Verfahren, welches die Synthese der 7-Methylharnsäure ermöglichte, lässt sich auch auf das Dimethylalloxan anwenden und führt dann über das Trimethyluramil und die Trimethylpseudoharnsäure zum Hydroxycaffein.



Bei der Einwirkung von neutralem schwelligsaurem Methylamin auf Dimethylalloxan bildet sich zunächst ein Additionsproduct, welches den Verbindungen der Ketone mit den Bisulfiten entspricht<sup>1)</sup>. Dasselbe ist in der Kälte beständig und lässt sich auf folgende Art krystallisirt erhalten. Man sättigt 5 g der käuflichen Lösung von Methyl-

<sup>1)</sup> Aehnliche Verbindungen des Alloxans sind von Pellizzari in grösserer Zahl dargestellt. Diese Berichte 19, 619.

amin, welche 38 pCt. Base enthält, mit Schwefeldioxyd, fügt dann ungefähr die gleiche Menge Methylamin wieder zu, bis der Geruch der Base wahrnehmbar ist, neutralisirt mit gasförmiger Kohlensäure und fügt zu der Flüssigkeit eine Lösung von 5 g Dimethylalloxan in 5 g Wasser. Dabei tritt eine schwache Rothfärbung ein. Bleibt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich bald farblose Nadeln in reichlicher Menge ab, welche aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt werden. Die so erhaltenen ziemlich derben prismatischen Krystalle sind die oben erwähnte Verbindung mit Methylaminbisulfit. Sie wurden für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_6N_9O_4H_6 + NH_2CH_3 \cdot H_2SO_3$ .

Procente: S 11.30, N 14.84.

Gef. \* \* 11.12, \* 14.75.

Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren entwickelt die Substanz sehr bald schweflige Säure, aber keine Schwefelsäure.

Lässt man die oben erwähnte Mischung von Dimethylalloxan und Methylaminsulfit mit den abgeschiedenen Krystallen zusammen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so gehen die Krystalle ungefähr im Laufe von 24 Stunden wieder in Lösung und die Flüssigkeit enthält jetzt offenbar thionursaures Salz, denn sie bildet beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure reichliche Mengen von Schwefelsäure. Rasch erfolgt die gleiche Umwandlung in thionursaures Salz beim einstündigen Erwärmen der Lösung auf 60–70°. Dabei findet aber schon in geringerem Maasse eine secundäre Reaction statt, welche zur Bildung von Trimethyluramil hinführt. Das Letztere scheidet sich beim Abkühlen der Flüssigkeit krystallinisch ab.

Als 50 g Dimethylalloxan in dem oben angegebenen Verhältniss mit schwefligsaurem Methylamin eine Stunde auf 65–70° erwärmt waren, betrug die Menge des in der Kälte auskrystallisirten Trimethyluramils 4 g. Auf die Isolirung des thionursauren Salzes, welches in der Mutterlauge blieb, habe ich verzichtet und dasselbe auf folgendem Wege in Trimethyluramil verwandelt. Die Flüssigkeit wurde zunächst im Vacuum aus einem Wasserbade bei 40° möglichst stark eingedampft, dann der Krystallbrei mit 50 ccm rauchender Salzsäure übergossen und das Gemisch noch bei 0° mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Die klare Lösung blieb 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wurde jetzt wiederum im Vacuum bei 40° bis zur Abscheidung eines Krystallbreies verdampft. Letzterer wurde in wenig kaltem Wasser gelöst und die Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat neutralisirt. Ein Ueberschuss der Base muss sofort durch Essigsäure wieder abgestumpft werden. Bei dieser Operation schied sich das Trimethyluramil als schwach röthlich gefärbte, dicke krystallinische Masse ab. Seine Menge betrug 40 pCt. des an-



gewandten Dimethylalloxans, so dass die Gesamtausbeute auf ungefähr 50 pCt. des Ausgangsmaterials stieg. Das sorgfältig gewaschene Product kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden und bildet dann feine farblose Nadeln. Man verliert aber immerhin bei dieser Operation ungefähr die Hälfte des Materials. Sehr viel grösser sind die Verluste, wenn das Rohproduct noch Ammoniumsalze enthält. Für die Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

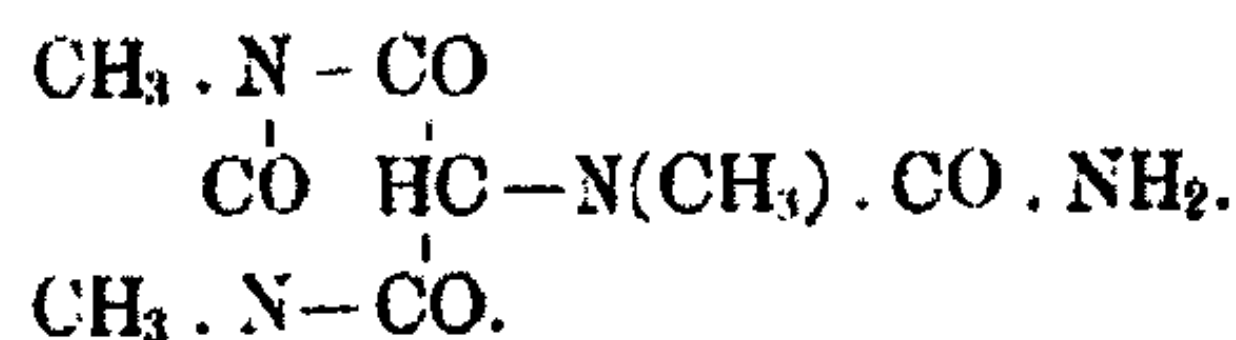
Analyse: Ber. für  $C_7H_{11}N_3O_3$ .

Procente: C 45.41, H 5.94, N 22.71.

Gef. » » 45.39, » 6.07, » 22.58.

Das reine Trimethyluramil hält sich bei gewöhnlicher Temperatur auch bei Berührung mit der Luft wochenlang unverändert. Im feuchten Zustand oder in wässriger Lösung färbt es sich dagegen bei Luftzutritt sehr bald purpurroth. Im Capillarrohr erhitzt, färbt es sich über  $100^\circ$  ebenfalls roth und erleidet ohne scharfe Schmelzung beim raschen Erhitzen gegen  $200^\circ$  eine totale Zersetzung. In heissem Wasser ist es verhältnissmässig leicht löslich und krystallisirt daraus wie erwähnt in farblosen Nadeln. Beim längeren Kochen der wässrigen Lösung an der Luft wird es grösstenteils zerstört. Beständiger ist es gegen kochenden Alkohol, wovon es übrigens erheblich schwerer gelöst wird. Es krystallisirt daraus ebenfalls in sehr feinen farblosen Nadeln. Es besitzt noch basische Eigenschaften, denn es wird von verdünnter Salzsäure sehr viel leichter, als von Wasser gelöst. Von verdünnten Alkalien wird es ebenfalls sehr leicht aufgenommen, kann aber daraus durch sofortige Neutralisation mit Essigsäure wieder abgeschieden werden. Beim Kochen mit Alkalien wird es dagegen zerstört. Die ammoniakalische Silberlösung reducirt es bereits in der Kälte.

1,3,7-Trimethylpseudoharnsäure,



Dieselbe entsteht sehr leicht beim Erwärmen des Trimethyluramils mit einer wässrigen Lösung von Kaliumcyanat. Man kann dafür das Rohproduct, welches durch sorgfältiges Waschen mit kaltem Wasser von Ammoniumsalzen befreit ist, direct verwenden. 3 g Trimethyluramil werden mit 2 g reinem Kaliumcyanat, welches in 5 ccm Wasser gelöst ist, auf dem Wasserbade erwärmt; dabei tritt bald klare Lösung ein, und nach halbstündigem Erwärmen ist die Umwandlung beendet. Versetzt man nach dem Erkalten die farblose Flüssigkeit vorsichtig mit Salzsäure, so fällt die Trimethylpseudoharnsäure als krystallinisches Pulver aus. Dieselbe lässt sich aus wenig heissem Wasser



leicht umkrystallisiren und wird so in schönen farblosen Prismen erhalten. Die Ausbeute an reinem Product betrug nur 40 pCt. des angewandten Uramils; in Wirklichkeit beträgt aber die Ausbeute über 85 pCt., wie durch die Verwandlung in das schwer lösliche Hydroxycaffein bewiesen werden konnte. Der Verlust ist durch die leichte Löslichkeit der Verbindung in Wasser verursacht.

Die Trimethylpseudoharnsäure krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, welches bei mehrstündigem Erwärmen auf 110° völlig entweicht:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}N_4O_4 + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  7.31.

Gef. » » 7.45.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}N_4O_4$ .

Procente: C 42.10, H 5.26, N 24.56.

Gef. » » 42.02, » 5.37, » 24.46.

Die Säure hat keinen constanten Schmelzpunkt. Bei sehr schnellem Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung gegen 195°. Bei langsamem Erwärmen findet zwischen 180° und 190° partielle Schmelzung statt, und es entsteht dann ein Zersetzungsproduct, welches bei 300° nicht schmilzt.

Die Säure löst sich in etwas weniger als 4 Theilen heissen Wassers auf und scheidet sich beim Erkalten bald in farblosen, manchmal recht grossen, schief abgeschnittenen Prismen aus. In Alkohol ist sie dagegen selbst in der Hitze sehr schwer löslich. In rauchender Salzsäure (vom spec. Gew. 1.19) löst sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht auf. Die wässrige Lösung reagirt und schmeckt sauer. Sie reducirt die ammoniakalische Silberlösung beim Kochen stark, wenn kein Ueberschuss von Ammoniak angewandt oder wenn derselbe durch Kochen entfernt ist. Sie reducirt die Fehling'sche Lösung beim kurzen Kochen garnicht.

#### Verwandlung der Trimethylpseudoharnsäure in Hydroxycaffein.

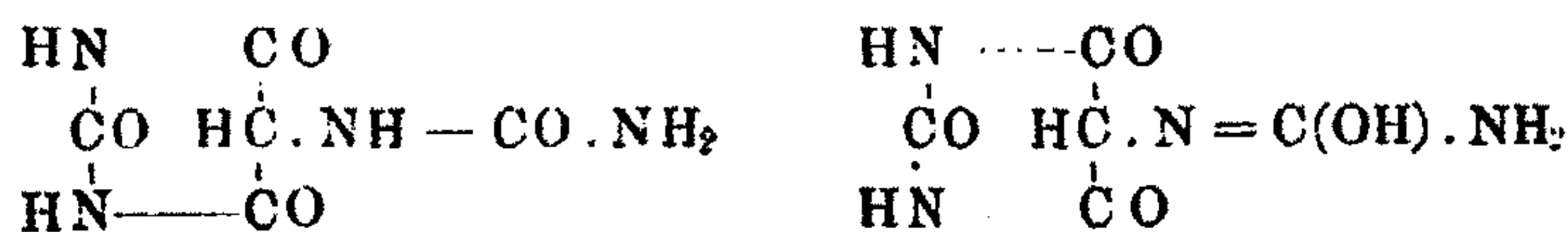
Dieselbe findet ausserordentlich leicht beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure statt, wie folgender Versuch beweist. Ein Theil krystallwasserhaltige Trimethylpseudoharnsäure wurde mit 10 Theilen 1-procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sehr bald klare Lösung eintrat. Nach 25 Minuten erfolgte schon die Krystallisation des Hydroxycaffeins, nach 1½ Stunden wurde die Flüssigkeit abgekühlt und das ausgeschiedene Hydroxycaffein filtrirt. Dasselbe zeigte den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften, welche für diese schöne Verbindung bekannt sind. Die Ausbeute betrug 88 pCt. der Theorie. Da noch ein kleiner Theil Hydroxycaffein in der Mutterlauge gelöst war, so kann man sagen, dass der Vorgang quantitativ verläuft. Verwendet man an Stelle der 1-procentigen eine

5-procentige Salzsäure, so geht die Umwandlung ebenso glatt und viel rascher von statten.

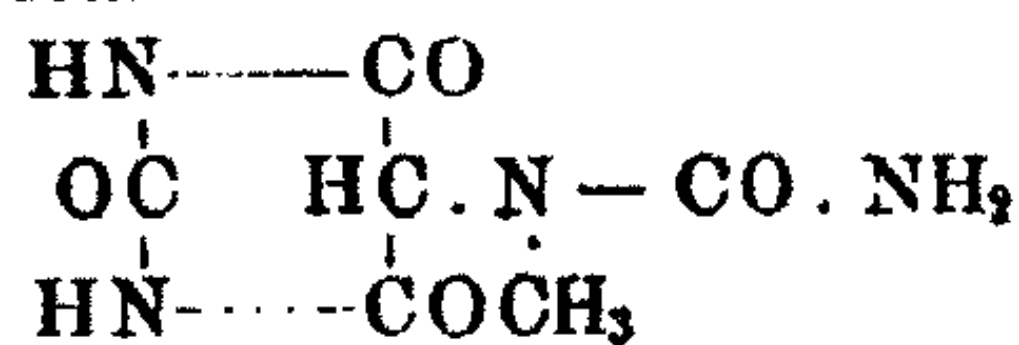
Für die Gewinnung des Hydroxycaffeins nach diesem Verfahren ist die Isolirung der Trimethylpseudoharnsäure nicht einmal nöthig. Man kann dafür vielmehr die Lösung direct verwenden, welche beim Erwärmen von Trimethyluramil mit Kaliumcyanat in dem oben angegebenen Mengenverhältniss resultirt. Dieselbe wird mit soviel Salzsäure versetzt, dass sie etwa 5 pCt. freie Säure enthält und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Schon in der Wärme erfolgt die Krystallisation des Hydroxycaffeins, welches nach dem Erkalten filtrirt wird. Den in der Mutterlauge verbleibenden Rest gewinnt man durch Verdampfen und Auslaugen des Rückstandes mit kaltem Wasser.

Die Bildung des Hydroxycaffeins aus der Trimethylpseudoharnsäure erfolgt übrigens auch bei Abwesenheit von Mineralsäure gerade so wie bei der vorher beschriebenen Synthese der 7-Methylharnsäure. Nur erfordert sie viel längeres Erhitzen. Beim Erwärmen einer 10-procentigen wässrigen Lösung der Trimethylpseudoharnsäure auf dem Wasserbade trat nämlich die Krystallisation des Hydroxycaffeins erst nach mehreren Stunden ein, und selbst nach 5 Stunden betrug die Ausbeute nur 45 pCt. der Theorie.

Das übereinstimmende Verhalten der Trimethylpseudoharnsäure und der an der Aminogruppe methylylirten Monomethylverbindung, bei welchen die Anhydridbildung so viel leichter und rascher stattfindet, als bei den übrigen Pseudoharnsäuren zeigt deutlich, dass die Wasserabspaltung durch die Anwesenheit des in Stellung 7 befindlichen Methyls sehr befördert wird. Diese Beobachtung erinnert an den bekannten Einfluss, welchen der Eintritt von Methyl in die Bernsteinsäure auf die Anhydridbildung ausübt, und man könnte versuchen, die Erscheinung bei den Pseudoharnsäuren ebenfalls auf räumliche Ursachen zurückzuführen. Ich halte es aber auch für möglich, dass bei der Pseudoharnsäure verschiedene sogenannte tautomere Formen folgender Art existiren:



welche verschieden grosse Neigung zur Wasserabspaltung besitzen, und dass mit dem Eintritt des Methyls nur die eine, zur Anhydridbildung geneigte Form



übrig bleibt.



### Verwandlung des Hydroxycaffeins in Tetramethylharnsäure.

Diese für die Beurtheilung der Structur des Hydroxycaffeins entscheidende Reaction gelingt am besten durch Methylierung in wässrig-alkalischer Lösung<sup>1)</sup>.

Hydroxycaffein wurde in der für 1 Mol. berechneten Menge Normalkalilauge gelöst und mit der gleichen Gewichtsmenge Jodmethyl unter Schütteln 1 Stunde auf 100° erwärmt, dann die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Chloroform ausgekocht. Letzteres hinterliess beim Verdampfen die rohe Tetramethylharnsäure, deren Menge etwa 90 pCt. des angewandten Hydroxycaffeins betrug. Zur Reinigung wurde das Product mit verdünnter Salzsäure abgedampft, der Rückstand mit etwas Alkali behandelt und die ungelöste Tetramethylharnsäure abermals mit Chloroform ausgelugt und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Das Präparat zeigte dann den Schmp. 223° (corr. 228°) und die sonstigen Eigenschaften der Tetramethylharnsäure. Der für diese früher<sup>2)</sup> angegebene Schmp. 218° ist hiernach zu berichtigen.

Da nun die Behandlung des Hydroxycaffeins mit Jodäthyl früher nur Aethoxycaffein gegeben hatte<sup>3)</sup>, so schien es mit Rücksicht auf das ganz abweichende Resultat der nassen Methylierung interessant, auch die Wechselwirkung zwischen dem Silbersalz und dem Jodmethyl zu prüfen. Der Versuch hat ergeben, dass hier Tetramethylharnsäure und Methoxycaffein<sup>4)</sup> gleichzeitig entstehen.

7 g feingepulvertes und bei 110° getrocknetes Hydroxycaffeinsilber wurden mit der äquimolekularen Menge Jodmethyl im geschlossenen Rohr 20 Stunden auf 100° erhitzt und dann die trockene Masse mit 100 ccm. Alkohol ausgekocht. Beim Verdampfen des Alkohols blieben 3.3 g eines krystallinischen Productes. Dasselbe war ein Gemenge von regenerirtem Hydroxycaffein, Tetramethylharnsäure und Methoxycaffein. Beim Auskochen mit 100 ccm Benzol lösten sich die beiden letzteren. Aus der Benzollösung schieden sich in der Kälte 0.75 g Tetramethylharnsäure aus, welche sofort den richtigen Schmelzpunkt zeigte, und welche aus Wasser in den grossen charakteristischen Krystallen ausfiel.

Die Benzolmutterlauge hinterliess beim Verdampfen das Methoxycaffein gemischt mit wenig Tetramethylharnsäure. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser konnte das erstere jetzt leicht gereinigt werden; seine Menge betrug ungefähr 1 g. Es schmolz bei

<sup>1)</sup> Wie ich später ausführlich mittheilen werde, lässt sich die Harnsäure auf dieselbe Art leicht in Mono-, Di-, Tri- und Tetra-Methylverbindungen überführen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 1784.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 215, 271.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 17, 1785.



175°, verlangte zur Lösung etwas mehr als 30 Theile heisses Wasser und wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Hydroxycaffeïn verwandelt.

Analyse: Ber für  $C_9H_{13}N_4O_2$ .

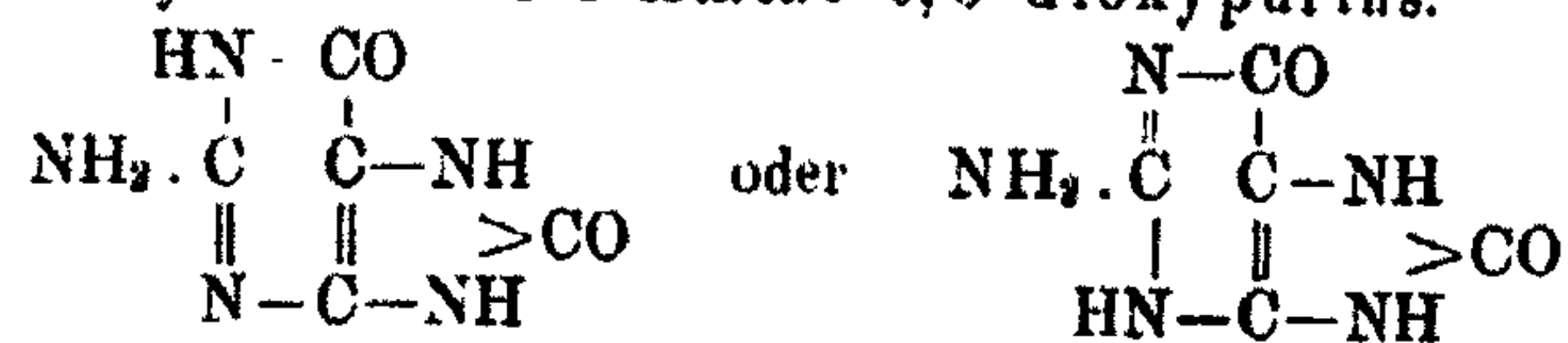
Procente: N 25.0.

Gef. „ „ 25.0.

Die wässrigen Mutterlaugen gaben beim Verdampfen den Rest der Tetramethylharnsäure, die durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt wurde. Die Gesamtmenge der Säure betrug ebenfalls 1 g.

Bemerkenswerth ist die Beobachtung, dass Methoxycaffeïn bei Gegenwart von Tetramethylharnsäure sich in heissem Wasser viel leichter löst und aus dieser Lösung auch verhältnissmässig schwer krystallisirt. Dadurch wird die Trennung beider Verbindungen sehr erschwert.

Synthese des 2-Amino-6,8-dioxyapurins.



Die Verbindung entsteht ganz analog den Harnsäuren aus der durch die schöne Synthese von W. Traube<sup>1)</sup> bekannt gewordenen Imidopseudoharnsäure. Die Reaction erfolgt schon beim mehrstündigen Erhitzen mit 20-procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade, aber die Ausbeute wird besser, wenn man noch concentrirtere Säure anwendet und die Temperatur auf 120° steigert.

1 Theil feingepulverte Imidopseudoharnsäure wird mit 3.5 Theilen Salzsäure von 1.19 spec. Gew. im geschlossenen Rohr gut gemischt und dann rasch in einem Bade auf 120° erhitzt. Beim wiederholten Umschütteln tritt klare Lösung ein, aber schon nach 10–15 Minuten beginnt die Krystallisation des salzsauren Aminodioxyapurins. War deshalb die Pseudoharnsäure nicht zuvor gelöst, so kann sie von den ausfallenden Krystallen umhüllt werden und dann unverändert bleiben. Nach zweistündigem Erwärmen auf 120° lässt man erkalten. Beim Oeffnen des Rohres entweicht viel Gas. Man erwärmt dann wieder auf 100°, filtrirt das ungelöst bleibende salzsaure Aminodioxyapurin ab und wäscht mit verdünnter Salzsäure. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. der angewandten Imidopseudoharnsäure. Der Rest der letzteren wird bei dem Prozess total zerstört, worauf auch die Gasentwicklung und die reichliche Bildung von Chlorammonium hinweisen. Das gelbliche Rohproduct wird in etwa 30 Theilen Wasser unter Zusatz von wenig Natronlauge heiss gelöst, mit Thierkohle

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2558.

entfärbt und durch Zusatz von Salzsäure in der Hitze wieder gefällt. Dabei scheidet sich das freie Aminodioxypurin als farbloses Pulver ab. Für die Analyse wurde es bei 100° getrocknet, wobei es aber kaum an Gewicht verlor.

Analyse: Ber. für  $C_5H_5N_5O_2$ .

Procente: C 35.9, H 3.0 N 41.9.

Gef. » » 35.6, » 3.8 » 41.5.

Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen über 380° allmählich, ohne zu schmelzen. In Wasser ist sie ausserordentlich schwer löslich. Desgleichen wird sie von heisser Salzsäure nur in geringer Menge aufgenommen. In starker Schwefelsäure, welche aus gleichen Volumen Wasser und concentrirter Säure hergestellt ist, löst sie sich beim Erwärmen ziemlich leicht, und beim Erkalten scheidet sich dann eine krystallinische Masse aus, welche aus mikroskopisch kleinen, öfters zu complicirten Aggregaten vereinigten 4-seitigen Täfelchen besteht. Die Krystalle sind wahrscheinlich ein Sulfat, welches aber schon beim Waschen mit kaltem Wasser die Schwefelsäure verliert. Auch in heissem Ammoniak ist die Verbindung sehr schwer löslich; sie erfordert davon wenigstens fünfmal so viel, als das isomere 6-Amino-2,8-dioxypurin, welches ich aus der Harnsäure gewonnen habe und später beschreiben werde. Beim Wegkochen des Ammoniaks fällt sie aus dieser Lösung als undeutlich krystallinisches Pulver. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Natriumsalz scheidet sich beim raschen Einkochen der Lösung in überschüssiger Natronlauge schon in der Hitze in farblosen mikroskopisch feinen, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln ab. Das Barytsalz ist auch in heissem Wasser recht schwer löslich. Durch längeres Erhitzen mit starkem Alkali auf 100° wird viel Ammoniak gebildet. Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird die Verbindung rasch zerstört, und die hierbei entstehende Lösung giebt beim Verdampfen nur schwach die Murexidreaction. Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit wenig Silbernitrat, so entsteht ein amorpher, nur schwach gefärbter Niederschlag, welcher beim Kochen schwarz wird. Ueberschüssiges Silbernitrat erzeugt auch schon in der kalten ammoniakalischen Lösung eine schwarze Fällung. Ebenso empfindlich ist die Verbindung gegen Chlor, wie folgender Versuch zeigt:

2 g wurden mit 20 g Salzsäure (spec. Gew. 1.10) übergossen, und im Laufe von 2 Stunden in die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur 0.5 g Kaliumchlorat in kleinen Portionen eingetragen. Zur Beförderung der Einwirkung diente häufiges Umschütteln. Zum Schluss entstand eine klare Lösung, welche im Vacuum bei 50° stark concentrirt wurde. Der mit wenig warmem Wasser aufgenommene Rückstand schied beim Abkühlen in geringer Menge ein krystallinisches Product

aus, das nicht näher untersucht wurde. Die Lösung, welche nur schwache Murexidreaction zeigte, enthielt eine beträchtliche Menge von salzsaurem Guanidin. Zum Nachweis desselben wurde die Flüssigkeit verdampft, der Rückstand mit warmem Alkohol aufgenommen, wobei der grösste Theil des Chlorkaliums zurückblieb, das Filtrat abermals verdampft, und dann die wässrige Lösung des Rückstandes wenn nöthig durch Natronlauge neutralisirt und mit einer kalten Lösung von Natriumpikrat gefällt. Der Niederschlag gab beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser die von Emich<sup>1)</sup> beschriebenen charakteristischen Krystalle des Guanidinpikrats und zeigte auch den Stickstoffgehalt desselben.

Analyse: Ber. für  $\text{CN}_3\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ .  
 Procente: N 29.2.  
 Gef. > > 29.1.

Diese Beobachtung beweist in Uebereinstimmung mit der Synthese, dass das vorliegende Aminodioxypurin eine Guanidin-Gruppe enthält.

#### Bildung des 2-Amino-6,8-dioxypurins aus Bromguanin.

Der Austausch des Halogens gegen Hydroxyl bot bei dem Bromguanin grössere Schwierigkeiten, als in analogen Fällen dar. Beim Erhitzen der Verbindung mit rauchender Salzsäure auf  $120^\circ$  wird zwar etwas Aminodioxypurin gebildet, aber der grösste Theil der Substanz geht durch tiefergreifende Spaltungen verloren. Bessere Resultate erhält man bei  $100^\circ$ , aber die Reaction verläuft dann ausserordentlich langsam, wie folgender Versuch zeigt. Feingepulvertes Bromguanin wurde mit der 20-fachen Menge Salzsäure (spec. Gew. 1.19) im geschlossenen Rohr zunächst auf  $130^\circ$  erhitzt. Beim Umschütteln erfolgte rasch klare Lösung. Jetzt wurde das Rohr, ohne zuvor abzukühlen, 96 Stunden auf  $100^\circ$  gehalten. Während der Operation schied sich das Aminodioxypurin als schwach gelbe, krystallinische Masse ab. Die Ausbeute an Rohproduct betrug ungefähr die Hälfte des verwandten Bromguanins. Dasselbe wurde filtrirt, gepulvert und dann zur Entfernung kleiner Mengen einer halogenhaltigen Beimengung mit verdünntem Ammoniak, worin das Aminodioxypurin ausserordentlich schwer löslich ist, ausgekocht. Zur weiteren Reinigung diente Lösen in verdünnter Natronlauge, Kochen mit Thierkohle und Fällen der heissen Flüssigkeit mit Salzsäure.

Analyse. Ber. Procente: C 35.9, H 3.0, N 41.9.  
 Gef. > > 35.5, > 3.3, < 41.5.

Beim genauen Vergleich dieses Präparates mit dem synthetischen Aminodioxypurin konnte ich keinen Unterschied bemerken.

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie 12, 23.



Allerdings ist der Beweis der Gleichheit hier nicht so scharf zu führen, wie bei Verbindungen mit festem Schmelzpunkt und deutlicher Krystallform. Trotzdem halte ich die Uebereinstimmung beider Producte in einer ganzen Reihe von Merkmalen für so vollkommen, dass man ihre Identität behaupten kann.

Bei diesen Versuchen bin ich von den Herren Dr. L. Beensch und Dr. G. Pinkus und ganz besonders von Herrn Dr. P. Hunsalz aufs Eifrigste unterstützt worden. Ich sage denselben für die werthvolle Hülfe auch hier besten Dank.

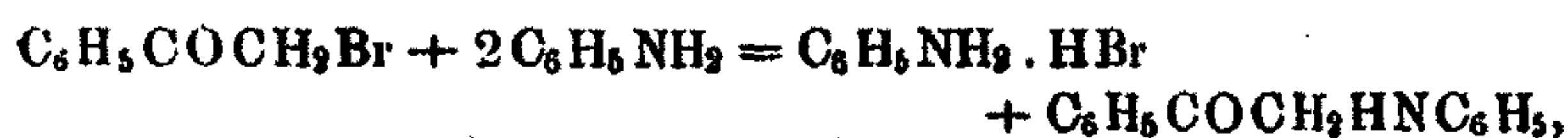
#### 102. Franz Kunckell: Ueber einige Phenacylverbindungen.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.)

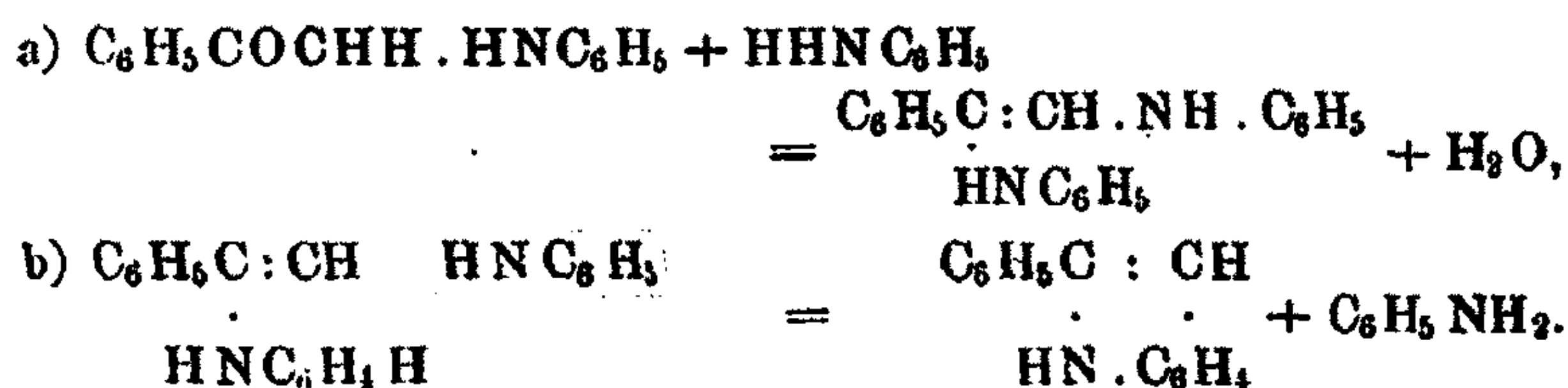
(Eingegangen am 9. März.)

Möhlau<sup>1)</sup>, Donner<sup>2)</sup>, Bischler<sup>3)</sup> und einige andere Chemiker berichten sehr eingehend über die Reactionsfähigkeit von Bromacetophenon. Alle diese fanden, dass das Bromatom leicht, sowohl durch Einwirken primärer, wie secundärer Amine der aromatischen Reihe den Phenacylrest verlässt unter Bildung eines Moleküls bromwasserstoffsäuren Salzes und eines Phenacylamins. Weiter theilen Möhlau und Bischler mit, dass beim Eintragen von Bromacetophenon in siedende, primäre aromatische Amine nicht nur das Brom, sondern auch der Ketonsauerstoff, unter Bildung von Phenylindolen, in die Reaction eingreift.

Den ersten Vorgang erklärt die Formel:



den zweiten zeigt folgendes Schema:



Ich habe die erste Reaction noch auf einige Amine ausgedehnt und berichte hierüber kurz.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 171 und 15, 2464.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 169.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2860.

Phenacyl-*m*-Bromanilin,  $C_6H_5COCH_2HNBrC_6H_4$ .

Bringt man 2 Moleküle *m*-Bromanilin und 1 Molekül Bromacetophenon in einer Schale durch Umrühren zusammen, so verflüssigt sich unter lebhafter Wärmeentwicklung, die durch Kühlen gemässigt wird, die ganze Masse. Nach kurzer Zeit erstarrt alles krystallinisch. Mit Wasser und wenig Salzsäure entfernt man das bromwasserstoffsäure Salz und das intactgebliebene Amin. Der Rückstand besteht aus Phenacyl-*m*-bromanilin, welches durch Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol in weissen Blättchen erhalten wird.

Dieses *m*-Bromanilinderivat löst sich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol und schmilzt bei 137°.

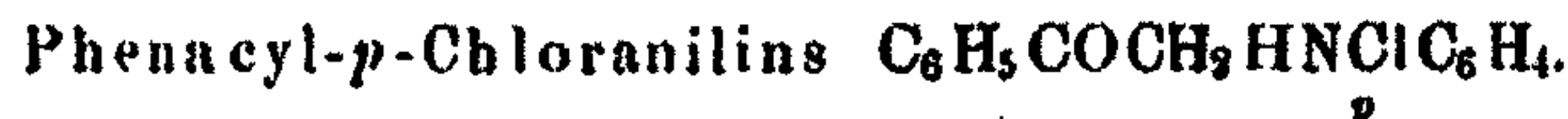
Analyse: Ber. Procente: N 4.83, Br. 27.58,  
Gef. » » 4.96, » 26.93.

Leitet man trockenes Salzsäuregas in eine ätherische Lösung vorgenannter Verbindung, so scheidet sich das salzsaure Salz



in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Schmp. 163°.

Ebenso leicht, wie mit *m*-Bromanilin reagiert Phenacylbromid mit *p*-Chloranilin unter Bildung eines



Erhitzt man eine alkoholische Lösung von 1 Molekül Phenacylbromid und 2 Molekülen *p*-Chloranilin einige Zeit auf dem Wasserbad, so scheidet sich beim Erkalten eine reichliche Krystallmenge aus. Diese Krystalle wäscht man mit Alkohol ab und krystallisirt aus Chloroform-Alkohol um. Das Phenacyl-*p*-Chloranilin bildet weisse Blätter, schmilzt bei 167° und löst sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: N 5.73,  
Gef. » » 5.76.

Verwendet man anstatt des Phenacylbromides das *m*-Nitrophenacylbromid zu obiger Reaction, so erhält man leicht das



welches bei 197° schmilzt, in gelben Nadelchen krystallisirt und leicht in Chloroform löslich ist.

Analyse: Ber. Procente: N 9.64,  
Gef. » » 9.83.

Eine mit der letztgenannten isomere Verbindung erhält man, indem man zu fein zerriebenem Phenacyl-*p*-Chloranilin starke Salpetersäure (spec. Gew. 1.41) giebt. Die intensiv gelbgefärbte Lösung scheidet, in Wasser gegossen, nach mehrstündigem Stehen gelbrothe Flocken aus, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 181° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 9.64,  
Gef. " " 9.58.

Dieses Nitroderivat löst sich leicht in Chloroform, weniger in Alkohol und krystallisirt in rothgelben Nadeln.

Phenacyl-*as-m*-Xylidin,  $C_6H_5COCH_2HN.C_6H_3(CH_3)_2$ .

Auch *as-m*-Xylidin wirkt, wie beim Phenacyl-*m*-Bromanilin angegeben, auf Phenacylbromid ein. Das erhaltene Product stellt gelbe Nadeln dar, schmilzt bei 98° und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

Analyse: Ber. Procente: N 5.85,  
Gef. " " 6.18.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung letzterer Verbindung scheidet sich das salzsaure Salz in weissen Blättern aus. Schmp. 147°. Wasser zerlegt dieses Salz vollkommen in seine Componenten.

Analyse: Ber. Procente: Cl 12.88,  
Gef. " " 12.80.

*m*-Nitrophenacyl-*as-m*-Xylidin,  
 $C_6H_4(NO_2)COCH_2HN.C_6H_3(CH_3)_2$ .

2 Moleküle *as-m*-Xylidin mit 1 Molekül *m*-Nitrophenacylbromid in Alkohol erwärmt, liefern ein Nitroproduct, welches aus Alkohol umkrystallisirt ziegelrothe Nadelchen bildet und bei 153° schmilzt. Es ist leicht löslich in Chloroform, Aether und Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: N 9.86,  
Gef. " " 9.73.

Phenacyl- $\alpha$ -Naphthylamin,  $C_6H_5COCH_2HNC_{10}H_7(\alpha)$ .

Erwärmt man eine alkoholische (96-procentige) Lösung von  $\alpha$ -Naphthylamin mit Phenacylbromid, in oben öfters angegebenen Mengenverhältnissen einige Stunden auf dem Wasserbad, so scheiden sich beim Erkalten kurze, kleine, büschelförmige Krystalle aus, die durch Abwaschen mit Alkohol gereinigt werden. Das Phenacyl- $\alpha$ -Naphthylamin löst sich leicht in kaltem Chloroform und heissem Alkohol und schmilzt bei 125°.

Analyse: Ber. Procente: C 82.76, H 5.74,  
Gef. " " 82.43 " 5.54

Gerade so leicht, wie die  $\alpha$ -Verbindung entsteht die isomere, das Phenacyl- $\beta$ -Naphthylamin.

Diese Substanz bildet kurze, gelbe Nadeln, die bei 150° schmelzen und leicht in Benzol, schwerer in Alkohol und Aether löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: N 5.36,  
Gef. " " 5.34.

Verwendet man *m*-Nitrophenacylbromid, so bildet sich das *m*-Nitrophenacyl- $\beta$ -Naphthylamin,  $C_6H_4(NO_2)COCH_2HNC_{10}H_7(\beta)$  in Form goldgelber, in Chloroform und Alkohol leicht löslicher Blättchen, die bei 179° schmelzen.



Analyse: Ber. Procents: N 9.15.  
Gef. » » 9.35.

**Phenacyl-*n*-Tetrahydrochinolin,  $C_9H_{10}NCH_2COC_6H_5$ .**

Auch Tetrahydrochinolin wirkt energisch auf Phenacylbromid ein. Bringt man beide Ingredienzien zusammen, so bildet sich bald eine krystallinische Masse, die wie oben ausgewaschen wurde. Während der Reaction muss man kühlen. Das aus dem Rückstande gewonnene, aus Alkohol umkrystallisirte Phenacyl-*n*-Tetrahydrochinolin bildet gelbe Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform lösen und bei 104° schmelzen.

Analyse: Ber. Procents C 81.27, H 6.77, N 5.57.  
Gef. » » 81.38, » 7.34, » 5.58.

Bei der Einwirkung von *m*-Nitrophenacylbromid auf Tetrahydrochinolin (in Alkohol) entsteht das

***m*-Nitrophenacyl-*n*-Tetrahydrochinolin,  
 $C_6H_4(NO_2)COCH_2NC_9H_{10}$ ,**

welches in goldgelben Blättchen krystallisirt, bei 145° schmilzt und leicht in Alkohol und Chloroform löslich ist.

Analyse: Ber. Procents: N 9.46.  
Gef. » » 9.61.

**Phenacyl-*p*-Phenetidin,  $C_6H_5COCH_2HNC_6H_4OC_2H_5$ .**

2 Moleküle *p*-Phenetidin lösen 1 Molekül Phenacylbromid unter Wärmeentwicklung auf; bald erstarrt die ganze Masse. Auch hier muss man, um die Reaction zu mässigen, kühlen. Aus der gelbgrauen Masse erhält man, nach Auswaschen mit Wasser und Salzsäure, durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol die *p*-Phenetidinverbindung in gelben, langen Nadeln, die bei 102° schmelzen und leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind.

Analyse: Ber. Procents: N 5.49.  
Gef. » » 5.86.

Im Anschluss hieran stellte ich einige Benzoylmethyläther her. Zuerst berichtet Möhlan über die Einwirkung von Phenolnatrium auf Bromacetophenon. Auf diese Weise gelangte genannter Chemiker zu dem Benzoylmethylphenyläther,  $C_6H_5OCH_2COC_6H_5$ . Später stellte Donner<sup>1)</sup> den *o*-Nitrophenylbenzoylmethyläther her, durch Einwirkung von *o*-Nitrophenolkalium auf Bromacetophenon. Fritz<sup>2)</sup> erhielt vor ungefähr Jahresfrist den Benzoylmethyl- $\beta$ -Naphthyläther und stellte durch Hydrazon und Oxim den Ketoucharakter genannten Aethers fest.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 169.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 3033.

Benzoylmethyl-*p*-Kresyläther,  $C_6H_5COCH_2OC_6H_4CH_3$ .

Löst man *p*-Kresol in Alkohol und giebt die molekulare Menge Aetzkali und dann die berechnete Menge Bromacetophenon hinzu, so scheidet sich nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbad etwas Bromkalium aus. Giesst man nun die intensiv roth gefärbte Alkohol-lösung in viel Wasser, so scheidet sich nach längerem Stehen aus der milchig-gelben Flüssigkeit eine zähe, rothgelbe Masse aus, die nach öfterem Lösen in Alkohol und Klären mit Zuckerkohle kleine, weisse Nadelchen darstellt. Der Benzoylmethyl-*p*-Kresyläther löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform und schmilzt bei 68°.

Analyse: Ber. Procente: C 79.64, H 6.19.  
Gef. » » 79.46, 6.22, » 79.46, 6.30.

Auf dieselbe Weise gelangt man auch zu dem

Benzoylmethyl-*m*-Kresyläther,  $C_6H_5COCH_2OC_6H_4CH_3$ .

Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man diesen Aether in Form weisser, langer Nadeln, die bei 84° schmelzen und leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: C 79.64, H 6.19.  
Gef. » » 79.32, « 6.40.

Die Ausbeute an beiden genannten Aethern war gering. Weder der *p*- noch der *m*-Aether reducirt Fehling'sche Lösung; dasselbe hat auch Fritz von dem Phenyl- und Naphtyl-Aether mitgetheilt.

103. Franz Kunckell: Ueber einige halogenisirte Ketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock].

(Eingegangen am 9. März.)

Michaelis<sup>1)</sup> und Gleichmann erhielten bei der Einwirkung von Brom auf *p*-Methyltolylketon stets ein zweifach substituirtes Brom-product, in welchem beide Bromatome in die Seitenketten eingetreten waren. Dasselbe bestätigen Widman<sup>2)</sup> und Bladin. Ich habe diesen Versuch wiederholt und bekam zuerst ebenfalls ein Dibromid und später auch ein Monobromid.

Brommethyl-*p*-Tolylketon.

Ein Molekül *p*-Tolylmethylketon in der fünffachen Menge Eisessig gelöst entwickelt auf tropfenweisen Zusatz von 1 Mol. Brom reichlich Bromwasserstoffsäure. Die rothe Flüssigkeit liess ich eine Nacht stehen, erwärmte dann 1/2 Stunde auf dem Wasserbad und goss nun

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 186.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 587.

die braune Lösung in viel Wasser. Es schied sich ein gelbbraunes Oel aus, welches nach einiger Zeit sich in eine graue bröcklige Masse verwandelte. Diese Masse, getrocknet und in Alkohol gelöst, liefert grosse farblose Blätter, die bei 48–50° schmelzen und nach den Analysen ein Monobromproduct sind. Zur Reinigung muss öfters aus Alkohol umkrystallisirt werden, und nur die sich zuerst ausscheidenden Krystalle sind rein.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7(CH_3)COCH_2Br$ .

Procente: Br 37.5.

Gef. „ „ 37.5, 37.31.

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Ob die Methylgruppe des Acetylrestes oder ob die andere Methylgruppe bromirt ist, lasse ich vorläufig dahingestellt, werde aber später näher darüber berichten. Zum Beweise, dass das Bromatom nur auf die Seitenkette eingewirkt hatte, habe ich die Verbindung mit Kaliumpermanganat oxydirt und erhielt nur Terephtalsäure und keine bromirte Säure.

#### Chlormethyl-*p*-Tolylketon, $ClCH_2COC_6H_4CH_3$ .

Diese Verbindung habe ich nicht, wie die vorgenannte, durch Halogenisiren des reinen Ketons gewonnen, sondern bin dem Beispiele Gautier's<sup>1)</sup> folgend, durch Einwirkenlassen von Chloracetylchlorid auf Toluol mittelst Aluminiumchlorids dazu gelangt.

Mischt man molekulare Mengen Chloracetylchlorid und Toluol und lässt dieses Gemisch tropfenweise zu Schwefelkohlenstoff, in dem eine, der Chloracetylchloridgewichtsmenge gleiche Menge Aluminiumchlorid verteilt ist, hinzufließen, so tritt bald Reaction ein. Die Einwirkung liess ich eine Nacht bei ungefähr 10° fortdauern; dann goss ich zur Entfernung des Aluminiumchlorids in viel Wasser, wusch einige Male mit Wasser aus und trennte die Schwefelkohlenstofflösung ab. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine graue, feste Masse, aus der durch öfteres Umkrystallisiren mit Alkohol das reine Chlormethyl-*p*-Tolylketon in langen, flachen Nadeln erhalten wurde. Dieses Keton schmilzt bei 67° und ist leicht in Alkohol und Aether löslich.

Analyse: Ber. Procente: Cl 21.07.

Gef. „ „ 20.62.

Ich habe zwar nicht nachgewiesen, dass der Chloracetylrest zum Methyl in Parastellung gegangen ist, glaube aber sicher annehmen zu dürfen, dass sich das Chloracetyl genau wie das Acetyl stellt. Bei den folgenden Versuchen habe ich mich von derselben Annahme leiten lassen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, R. 11.



Chlormethyl-*m*-Xylylketon,  $C_6H_3(CH_3)_2COCH_2Cl$ .

Ebenso wirkt Chloracetylchlorid auf *m*-Xylol. Die Operationen waren dieselben, wie vorstehend angegeben. Das sich bildende Chlorketon krystallisirt aus Alkohol in weissen, langen Blättern, die bei 62–63° schmelzen und leicht in Alkohol löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.45.  
Gef. » » 19.16.

Chlormethyl-*p*-Xylylketon,  $C_6H_3(CH_3)_2COCH_2Cl$ .

Diese, der vorgenannten isomere Verbindung, bildet sich bei Reaction von *p*-Xylol auf Chloracetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid, als kleine, weissgraue Nadelchen, die bei 32° schmelzen und leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.45.  
Gef. » » 19.36.

Chlormethylpentaäthylphenylketon,  $C_6(C_2H_5)_5COCH_2Cl$ .

Eine sehr gute Ausbeute liefert die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Pentaäthylbenzol unter den oben angeführten Bedingungen. Genanntes Chlorketon schmilzt bei 104°, bildet schneeweisse, kurze Nadeln und löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. Procente: Cl 12.05.  
Gef. » » 11.59, 11.95.

Die Einwirkung von Chloracetylchlorid ist auf andere Kohlenwasserstoffe, Phenolester, Naphtolester u. s. w. ausgedehnt worden, und werde ich in Kürze hierüber berichten. Ebenso habe ich die Einwirkung verschiedener Amine und organischer Metallverbindungen auf Halogenketone studirt und werde hierüber nächstens Mittheilung machen.

Die Ausbeute an den angeführten Ketonen ist eine sehr befriedigende. Sämmtliche Producte reizen die Schleimhäute.

104. Wilhelm Kerp und Karl Unger: Ueber einige substituirt Amide der Oxalsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

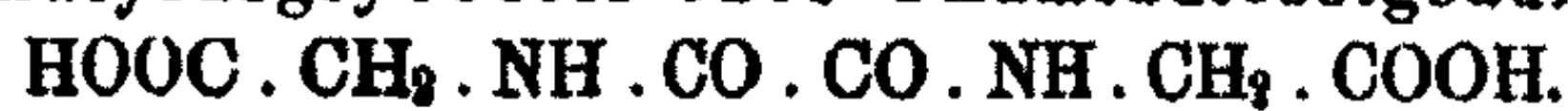
(Eingegangen am 12. März.)

Gelegentlich einer Bearbeitung der Gallensäuren durch den Einen von uns haben wir versucht, Glycocholsäure aus ihren Componenten synthetisch zu gewinnen. Ein solcher Versuch liegt bereits vor. Lang<sup>1)</sup> hat Cholsäure und Glycocol mit einander auf 190–200° erhitzt, jedoch statt der Glycocholsäure nur ein nicht sehr gut cha-

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. [2] 25, 182.

rakterisirtes Anhydrid derselben erhalten. Wir hingegen wünschten, unsere Synthese bei gewöhnlicher Temperatur zu bewerkstelligen, da es nicht unwahrscheinlich ist, dass die Glycocholsäure auch im Organismus durch Vereinigung von Glycocoll und Cholsäure unter den obwaltenden Bedingungen — also abgesehen von allen anderen in wässriger Lösung und bei mittlerer Temperatur — entsteht. Andererseits liessen wir uns von der Erwägung leiten, dass man die Säure als Cholamid auffassen kann, in welchem ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch den Rest der Essigsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$  substituiert ist, und dass sie daher künstlich durch Einwirkung von Glycocoll auf den Ester der Cholsäure erhalten werden könnte. Hieraus ergaben sich unsere Versuchsbedingungen. Wir fügten zu einer wässrigen Lösung von amidoessigsäurem Kalium die äquimolekulare Menge Cholsäureäthylester und liessen unter häufigem Umschütteln und wiederholtem Erwärmen auf  $30-40^\circ$  die Mischung längere Zeit stehen. Allein die erwartete Einwirkung blieb aus. Der Ester ging selbst bei wochenlangem Stehen nicht in Lösung, und in dieser war unverändertes Glycocoll-Kalium vorhanden. Der Versuch wurde daher aufgegeben. Um aber zu entscheiden, ob unter den gewählten Bedingungen das Glycocoll überhaupt mit einem Säureester unter Alkoholaustritt reagiren könne, wurde diejenige Säure auf ihr Verhalten geprüft, welche sich durch die Leichtigkeit, mit welcher sie Amide liefert, und die grosse Krystallisationsfähigkeit dieser Derivate auszeichnet, die Oxalsäure. In der That trat hier die Reaction in dem gewünschten Sinne mit der allergrössten Leichtigkeit ein und führte zu einer Reihe von schön krystallisirenden Derivaten, welche im Folgenden kurz beschrieben werden mögen.

Oxalyldiglycocoll oder Oxamiddiessigsäure,



2 g Glycocoll (2 Moleküle) wurden in einer Auflösung von 1.6 g Aetzkali in 16 bis 20 ccm Wasser gelöst und 2 g Oxalester (1 Molekül) hinzugefügt. Die eintretende Reaction macht sich durch eine nicht unerhebliche Erwärmung des Gemisches bemerkbar, welche man zweckmässig durch äussere Kühlung etwas mässigt.

Bei einigem Schütteln ist die Gesammtmenge des Esters in wenigen Augenblicken verschwunden. Man lässt bis zur völligen Abkühlung stehen und versetzt dann mit verd. Schwefelsäure. Nach kurzer Zeit krystallisirt die neue Verbindung in schönen weissen Nadeln aus, welche nach einigem Stehen abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet werden. Sie sind dann analysenrein.

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

Procente C	35.99,	H	3.92,	N	13.72.
Gef. »	34.82, 35.25,	»	4.38, 4.19,	»	13.20.

Die Säure ist in siedendem Wasser ziemlich, in kaltem Wasser schwer löslich, in den übrigen Lösungsmitteln unlöslich; sie schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 250° unter Zersetzung. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man auf ein Molekül Oxalester nur ein Molekül Glycocoll in Anwendung bringt, indem die Hälfte des Oxalesters unverändert bleibt. Die Reaction vollzieht sich also nach der Gleichung:



Das Silbersalz, durch Fällung des Kaliumsalzes mit Silbernitratlösung bereitet, bildet einen weissen, käsigen, gegen Licht recht beständigen Niederschlag und besitzt die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6\text{Ag}_2$ .

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

Procente Ag 51.67.

Gef. » » 51.61.

Der Dimethylester wurde durch Erwärmen des Silbersalzes mit überschüssigem Jodmethyl in methylalkoholischer Suspension auf dem Wasserbade dargestellt. Nach vollendeter Einwirkung wurden Alkohol und überschüssiges Jodmethyl abdestillirt, der Rückstand in Aether aufgenommen, die filtrirte ätherische Lösung verdunstet und der so gewonnene feste Ester aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt ihn aus der heissen alkoholischen Lösung beim Abkühlen in Form von dünnen, glänzenden, farblosen Blättchen, welche bei 138–140° schmolzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6(\text{CH}_3)_2$ .

Procente C 41.34, H 5.17.

Gef. » » 41.09, » 5.68.

Der Monoäthylester der Säure wird weiter unten besprochen werden.

Amidooxalyglycocoll oder Oxamidoessigsäure,  
 $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}.$

Mit der gleichen Leichtigkeit, wie der Oxalester reagirt Oxamäthan mit amidoessigsäurem Kalium. Trägt man in eine kalte wässrige Lösung von Glycocollkalium (auf 1 Th. Glycocoll 4–5 Theile Wasser) fein gepulvertes Oxamäthan in äquimolekularer Menge ein, so erwärmt sich das Gemisch, und das Oxamäthan geht nach kurzer Zeit in Lösung. Nach einigem Stehen schied sich das Kaliumsalz der neuen Säure in farblosen langen derben Spiessen aus. Dasselbe enthält zwei Moleküle Krystallwasser, von denen es beim Stehen über Schwefelsäure etwas verliert. Eine Analyse des frisch bereiteten Salzes ergab:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{K}\cdot 2\text{H}_2\text{O}.$

Procente C 21.82, H 4.09.

Gef. » » 22.25, » 4.15.



Eine Krystallwasserbestimmung lieferte, nachdem das Salz allerdings schon einige Zeit über Schwefelsäure gestanden hatte, folgende Zahl:

Analyse: Ber. für $C_4H_5N_2O_4K \cdot 2H_2O$ .	Procente $H_2O$	14.75.
» » $C_4H_5N_2O_4K \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ .	» »	12.80.
Gefunden	»	13.10.

Analyse: Ber. für $C_4H_5N_2O_4K$ .	Procente: K	21.19.
Gef. »	»	20.79.

Das aus dem Kaliumsalz bereitete Silbersalz fiel als weisser, käsiger, gegen Licht beständiger Niederschlag aus, dessen Silberbestimmung ein etwas zu niedriges Resultat ergab:

Analyse: Ber. für $C_4H_5N_2O_4Ag$ .	Procente: Ag	42.68.
Gef. »	»	41.80.

Um die zugehörige freie Säure in reinem Zustand zu gewinnen, empfiehlt es sich, eine verdünntere Lösung von Glycocolkalium (1 Th. Glycocol 8—10 Theile Wasser) anzuwenden und etwa nach halbstündigem Stehen, während dessen sich alles Oxamäthan gelöst hat, mit verdünnter Schwefelsäure anzusäuern. Es fallen dann nach ganz kurzer Zeit in guter Ausbente völlig farblose feine Nadeln aus. Dieselben wurden abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und für die Analyse noch im Exsiccator getrocknet. Die Oxamidessigsäure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich und nahezu unlöslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Im Schmelzröhrchen schnell erhitzt, beginnt sie bei  $214^\circ$  sich zu bräunen und schmilzt unter Zersetzung bei  $224-228^\circ$ . Die Analysen bestätigten die oben angegebene Constitutionsformel der Säure.

Analyse: Ber. für $C_4H_5N_2O_4$ .	Procente: C	32.87,	H	4.11,	N	19.18.
Gef. »	»	32.59, 32.56,	»	4.52, 4.48,	»	19.12.

Versetzt man eine wässrige Lösung der Oxamidessigsäure mit Barytwasser im Ueberschuss, so tritt schon in der Kälte Ammoniakentwicklung ein. Nach einigem Stehen wurde die Reaction durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt, der überschüssige Baryt mittels Kohlensäure ausgefällt und das Filtrat mit Silberlösung versetzt. Das sich ausscheidende Silbersalz war von gleicher Beschaffenheit, wie die oben beschriebenen. Die Silberbestimmung zeigte, dass in dem Salz das erwartete oxaminessigsäure Silber vorlag:

Analyse: Ber. für $AgOOC \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOAg$ .	Procente: Ag	59.83.
Gef. »	»	59.57.

Leider reichte die erhaltene Menge des Salzes nicht aus, um die freie Säure oder einen Ester daraus darstellen zu können. Der saure Ester der Oxaminessigsäure hätte entstehen müssen, wenn es gelungen wäre, nur ein Molekül Glycocoll mit einem Molekül Oxalester zur Reaction zu bringen. Jedoch vermochten wir den neutralen Ester der Säure, den Oxaminessigsäurediäthylester oder Oxamäthanessigsäureäthylester, durch Einwirkung von Aethyloxalsäurechlorid auf das Chlorhydrat des Glycocollsters unschwer zu bereiten, worauf wir weiter unten näher eingehen werden. Hier ist nur noch zu erwähnen, dass auch dieser Ester, welchem die Constitution  $H_5C_7OOC \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$  zukommt, mit der gleichen Leichtigkeit mit einer wässrigen Lösung von Glycocollkalium reagirt. Es entsteht so eine Estersäure, welche nichts anderes ist, als der

Monoäthylester der Oxamidessigsäure,



Seine Darstellung ist die übliche: 0.9 g Glycocoll werden durch eine Lösung von 0.5 g Aetzkali in 2 bis 3 ccm Wasser in das Kaliumsalz verwandelt und die klare, kalte Salzlösung mit 2.4 g des Oxamäthanessigsäureäthylesters versetzt. Unter gelinder Erwärmung verschwand der Ester in wenigen Augenblicken. Von dem durch Zusatz von etwas Wasser in geringer Menge ausgeschiedenen Oel wurde durch ein nasses Filter abfiltrirt und zu dem klaren Filtrat verdünnte Salzsäure hinzugefügt. Nach einiger Zeit krystallisirten feine weisse Nadeln aus, welche abgesaugt, einige Male mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet, direct analysirt werden konnten. Der Schmelzpunkt wurde bei 164—165° gefunden.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{13}N_2O_6$ .

Procento: C 41.38, H 5.17, N 12.07.

Gef. » » 41.46, 41.28, » 5.52, 5.40, » 12.23.

Oxamäthanessigsäureäthylester,



Diese Substanz entsteht, wie wir schon oben erwähnten, durch Einwirkung von Aethyloxalsäurechlorid auf das Chlorhydrat des Glycocollsters. Derselbe wurde, über Natronkalk gut getrocknet, in trockenem Benzol suspendirt, Aethyloxalsäurechlorid in äquimolekularer Menge eingetragen und das Reaktionsgemisch so lange auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, bis die anfangs lebhaft entwickelte Chlorwasserstoff-Entwicklung beendet war. Darauf wurde das Benzol abdestillirt, der Rückstand in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung zur völligen Entfernung der Salzsäure mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether aus dem Wasserbade ab-

destillirt und das zurück bleibende Oel im Vacuum fractionirt. Der neue Ester ist eine farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit, siedet unter 12 mm Druck constant bei 197—198° und besitzt das spec. Gew. 1.183 bei 20°.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{13}NO_5$ .

Procente: C 47.29, H 6.40, N 6.89.  
Gef. » » 47.58, 47.67, » 6.66, 6.61, » 6.56, 7.19.

Oxamäthanpropionsäureäthylester,  
 $H_3C_2OOC.CO.NH.CH(CH_3).COOC_2H_5$ .

Nach Versuchen von H. Schiff<sup>1)</sup> wirkt Alanin auf siedenden Oxalester ein. Als Reactionsproducte werden der in zwei isomeren Modificationen auftretende Oxaldiamidpropionsäureäthylester und die zugehörige Säure beschrieben. Die Reaction verläuft jedoch unter Kohlensäureentwicklung und keineswegs einfach und glatt. Zudem krystallisiren die Substanzen zum Theil schlecht und sind schwierig von einander zu trennen. Man durfte daher hoffen, unter Innehaltung der beim Glycocoll aufgefundenen Versuchsbedingungen in glatter Reaction zu der Oxaldiamidpropionsäure zu gelangen. Bemerkenswerther Weise wirkt  $\alpha$ -Alanin jedoch unter diesen Bedingungen auf Oxalester gar nicht ein. Der Versuch ist mehrere Male wiederholt und das Reactionsgemisch längere Zeit unter häufigem Umschütteln stehen gelassen worden, ohne dass eine Einwirkung zu bemerken gewesen wäre. Ob diese etwa bei erhöhter Temperatur oder bei sehr langer Dauer des Versuches eintritt, ist dann weiter nicht untersucht worden. Dagegen gelang es, durch Einwirkung von Aethyloxalsäurechlorid auf das Chlorhydrat des  $\alpha$ -Amidpropionsäureesters den oben bezeichneten Ester darzustellen, welcher auch aus einem Molekül Oxalester und einem Molekül Alaninester unter Alkoholaustritt entstanden gedacht werden kann. Es wurde genau wie bei der Darstellung des Oxamäthanessigsäureäthylesters verfahren. Molekulare Mengen der Ingredienzien wurden in Benzollösung auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung am Rückflusskühler gekocht und das Reactionsproduct entsprechend weiter verarbeitet. Der neue, dem vorigen homologe Ester ist eine schwer bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, welche unter 14 mm Druck zwischen 169—172° siedet. Bei der Analyse wurden trotz sorgfältigen Fractionirens jedoch für den Kohlenstoff um etwa 1 pCt. zu niedrige Zahlen erhalten, sodass der Ester noch eine geringe Menge einer schwierig zu beseitigenden Verunreinigung zu enthalten scheint.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{13}NO_5$ .

Proc.: C 49.76, H 6.91, N 6.45.  
Gef. » » 48.84, 48.75, 48.78, » 6.91, 6.87, 6.79, » 6.64.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 403; 18, 490.



Ausser auf den Oxalester und den Cholsäureester haben wir Glycocoll unter den angegebenen Bedingungen noch auf die Ester der Ameisensäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Benzoesäure einwirken lassen. Diese Versuche führten jedoch, wie der bei der Cholsäure zu keinem Ergebniss.

Göttingen, im Februar 1897.

105. Wilhelm Kerp und Karl Unger:  
Ueber das Semioxamazid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. März.)

Bekanntlich hat sich das Semicarbazid zur Abscheidung von Aldehyden und Ketonen gut bewährt, da die entstehenden Semicarbazone grösstentheils in Wasser schwer lösliche Verbindungen sind. Der Umstand jedoch, dass eine Reihe von unzweifelhaft einheitlichen Ketonen bzw. Aldehyden Semicarbazone liefert, welche in zwei isomeren Modificationen auftreten<sup>1)</sup>, beeinträchtigt einigermaassen die Brauchbarkeit dieses Reagens und besonders dann, wenn es sich darum handelt, neu gewonnene Aldehyde oder Ketone durch ihre Semicarbazidverbindungen zu charakterisiren und als einheitliche Substanzen zu erweisen. Denn in allen Fällen, in denen man derartige Isomere auffindet, wird man genöthigt sein, entweder auf deren Reindarstellung überhaupt zu verzichten, oder aber dieselben durch mühsames und verlustreiches Krystallisiren zu trennen, die zu Grunde liegenden Ketone oder Aldehyde zu regeneriren und auf anderem Wege zu vergleichen; Operationen, welche sich oftmals durch die geringe Menge an verfügbarer Substanz verbieten werden. Wir haben daher versucht, ein anderes Hydrazinderivat aufzufinden, welches diesen Uebelstand zu vermeiden gestattet, und haben durch Einwirkung von Hydrazin auf Oxamäthan eine Verbindung von der Constitution  $\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$  dargestellt, welche wir Semioxamazid



nennen. Wie man sieht, ist diese Substanz das gemischte Amid-Hydrazid der Oxalsäure, wie das Semicarbazid das gemischte Amid-Hydrazid der Kohlensäure ist. Das Semioxamazid entsteht, wie wir sogleich näher beschreiben werden, in glatter Reaction und guter Ausbeute und ist eine schön krystallisirende Verbindung. Gleichwohl hat dieselbe unsere Erwartungen nicht in vollem Maasse erfüllt. Zwar zeigen die Semioxamazone sowohl der Aldehyde wie der Ketone,

<sup>1)</sup> Vergl. Wallach, diese Berichte 28, 1955.

welche wir dargestellt haben, glatte Schmelzpunkte, und die Aldehyd-abkömmlinge bilden sich leicht und in quantitativer Ausbeute. Dagegen reagiren die Ketone durchaus ungleichartig. Während einige, wie Acetessigester, Acetophenon, so leicht wie die Aldehyde und unter allem Umständen in Reaction treten, findet bei anderen die Einwirkung schwieriger statt und verläuft nur bei Innehaltung von ganz bestimmten Bedingungen. Es lässt sich somit nur zur Darstellung der Aldehydsemioxamazone, nicht aber der entsprechenden Ketonverbindungen eine allgemeine Vorschrift geben. Wir verkennen nicht, dass dieser Umstand einer allgemeinen Anwendung des Semioxamazids hindernd im Wege steht. Wenn wir uns dennoch gestatten, unsere Versuche kurz mitzuthellen, so geschieht dies in der Annahme, dass in einzelnen Fällen, in welchen isomere Semicarbazone vorliegen, das Semioxamazid dennoch namentlich zur Identificirung der Aldehyde einige Dienste leisten kann.

Die Einwirkung des Hydrazins auf Oxamäthan vollzieht sich ungemein leicht, so dass man mit einer alkoholischen Lösung von Hydrazin operiren und zur Darstellung des Semioxamazids folgendermaassen verfahren kann: Man bereitet sich zunächst eine wässrig-alkoholische Hydrazinlösung, indem man auf 9 g Aetzkali in 100 g Wasser 10 g fein gepulvertes Hydrazinsulfat einträgt und nach dessen Auflösung etwa das gleiche Volumen Alkohol hinzuffügt. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat wird nun mit 9 g Oxamäthan versetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Oxamäthan in Lösung gegangen ist. Sobald dieser Punkt erreicht ist — nach etwa 1 Stunde —, lässt man erkalten. Es scheidet sich dann sehr bald ein dicker Krystallbrei ab, welchen man nach einigem Stehen absaugt und aus siedendem Wasser unkrystallisirt. Die Verbindung wird so in Form von dünnen glänzenden Blättchen gewonnen, welche bei 220—221° unter Zersetzung schmelzen. Dieselben sind in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich (100 Theile Wasser von 19° lösen 0.25 Theile Semioxamazid), unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Säuren und Alkalien, indem mit beiden leicht lösliche Salze entstehen. Silbernitrat wird schon in der Kälte rasch unter Bildung eines schönen Silberspiegels reducirt. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_8O_9N_3H_5$ .

Procente: C 23.30, H 4.35, N 40.78.

Gef. » » 23.47, 23.60, » 4.91, 4.99, » 41.21.

Von den Salzen des Semioxamazids sind das Chlorhydrat, das Sulfat und zwei Kupfersalze dargestellt worden. Das Azid wurde in wenig heissem Wasser gelöst und durch plötzliches Abkühlen in sehr fein vertheiltem Zustand wieder abgeschieden, der Niederschlag nun mit wenig Tropfen Salzsäure wieder in Lösung gebracht und durch

Zusatz etwa des doppelten Volumens Alkohol zu der erhaltenen Lösung das salzsaure Salz in Form von feinen, laugen, farblosen Nadeln gefällt.

Analyse: Ber. für  $C_2O_2N_3H_5 \cdot HCl$ .

Procente: Cl 25.45.

Gef. » » 25.28.

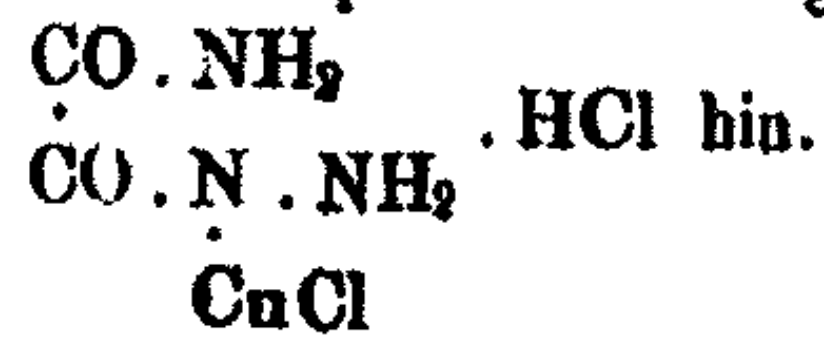
Auf dem gleichen Wege wird das Sulfat ebenfalls in feinen, weissen Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für  $(C_2O_2N_3H_5)_2SO_4H_2$ .

Procente:  $SO_4H_2$  32.23.

Gef. » » 32.30.

Die leichte Löslichkeit des Semioxamazids in Natronlauge weist darauf hin, dass auch bei dieser Verbindung, wie beim Semicarbazid, das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch Metall ersetzbar ist. Ein Silbersalz lässt sich wegen der oben erwähnten grossen Reducionsfähigkeit des Semioxamazids nicht erhalten. Zwar erzeugt Silbernitratlösung momentan einen weissen Niederschlag, welcher indessen nur einige Secunden haltbar ist. Jedoch lassen sich Kupfersalze darstellen. Wenn man salzsaures Semioxamazid in möglichst wenig Wasser löst, eine concentrirte Kupferchloridlösung in äquimolekularer Menge hinzugebt und die Mischung ruhig stehen lässt, so krystallisirt nach einigen Tagen ein schön tiefblau gefärbtes Salz in derben Krystallen. Zu demselben gesellt sich dann später ein grün gefärbtes, pulveriges Salz. Man trennt die blauen Krystalle durch Auslesen und erhält aus der abgossenen Flüssigkeit nun nur noch das grüne Salz. Wegen der geringen Mengen an zur Verfügung stehender Substanz haben wir die Salze nicht umzukrystallisiren versucht, sondern sofort analysirt. Das blaue Salz enthält noch grosse Mengen Chlor. Eine Kupferbestimmung weist auf ein Salz von der Constitution

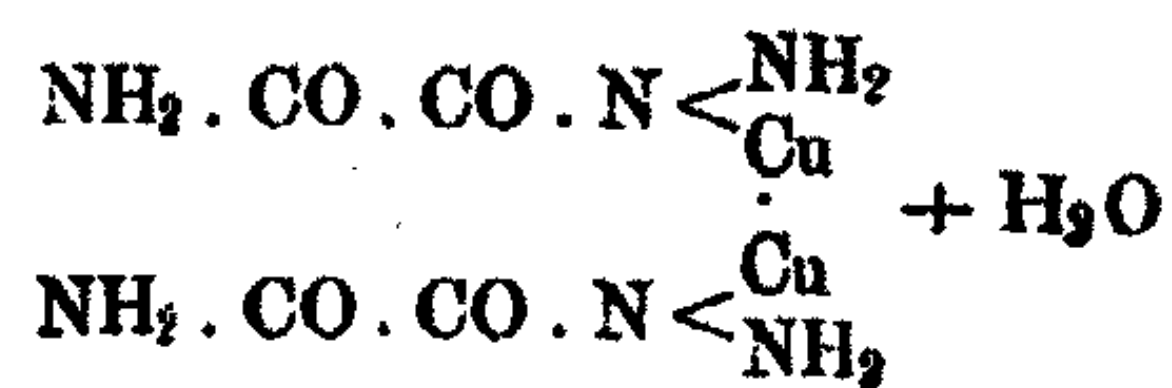


Analyse: Ber. für  $C_2O_2N_3H_5CuCl_2$ .

Procente: Cu 26.58.

Gef. » » 27.25.

Das grüne Salz ist dagegen chlorfrei. Der gefundene Kupfergehalt befindet sich am besten mit dem eines Salzes von der Constitution



in Uebereinstimmung.



Analyse: Ber. für  $(C_2O_2N_2H_4)_2Cu_2 \cdot H_2O$ .  
 Procente: Cu 36.21.  
 Gef. » » 36.46.

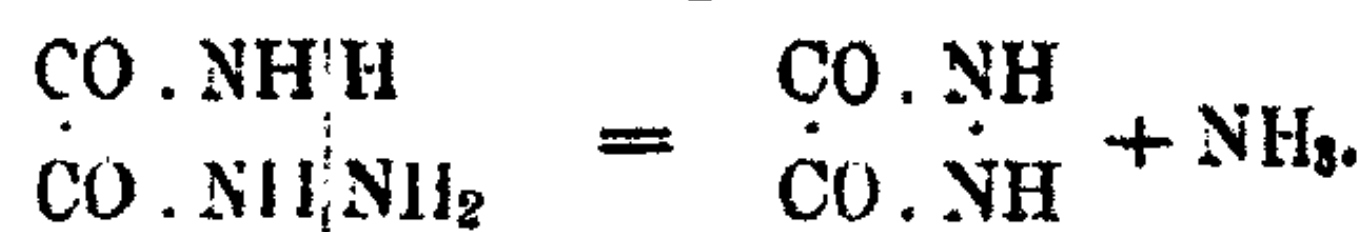
Der in üblicher Weise bereitete Harnstoff krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, welche bei  $215^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_3H_4N_4O_2$ .  
 Procente: C 26.09, H 4.34,  
 Gef. » » 26.22, » 4.38.

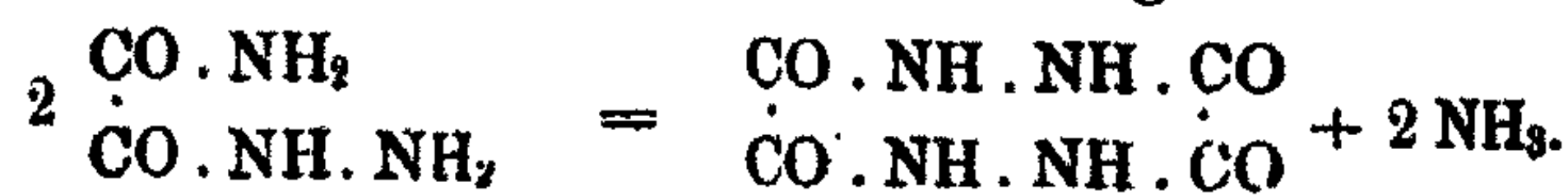
Im Uebrigen dürfte sich das Semioxamazid nach ähnlichen Richtungen, wie das Semicarbazid, hin reactionsfähig erweisen. Um jedoch nicht in das Arbeitsgebiet anderer Forscher einzudringen, haben wir dahin gehende Versuche anzustellen unterlassen und möchten nur noch, bevor wir das Verhalten des Semioxamazids gegen Aldehyde und Ketone näher beschreiben, einer Beobachtung kurz gedenken, welche wir bei der Bestimmung des Schmelzpunktes unserer Substanz gemacht haben. Das Semioxamazid schmilzt, wie erwähnt, unter Zersetzung; es verflüchtigt sich ein weisses Sublimat, welches sich im oberen Theil des Schmelzpunktsapparates ansetzt, und es bleibt ein gelblich gefärbter Rückstand, welcher beim Abkühlen schnell erstarrt. Dieselben Zersetzungsproducte entstehen, wenn man das Semioxamazid zwei Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf  $145^{\circ}$  erhitzt. Das Rohr öffnet sich unter geringem Druck, es entweicht etwas Ammoniak; der Röhreninhalt besteht aus zwei Substanzen, einem weissen, leicht sublimirenden, strahlenförmig an der ganzen Wandung des Rohres krystallisirten Körper und einer klebrigen, grau gefärbten Masse. Die weisse Substanz ist das Ammoniaksalz einer Säure und in Wasser leicht löslich. Beim Versetzen der alkalisch reagirenden, nach Ammoniak riechenden Lösung mit verdünnten Säuren scheidet sich ein weisser, schwammiger Körper aus, welcher durch überschüssige Salpetersäure wieder in Lösung geht. Neutralisirt man die ursprüngliche ammoniakalische Lösung vorsichtig mit Salpetersäure und fügt Silbernitratlösung hinzu, so erhält man ein weisses, ziemlich lichtbeständiges Silbersalz. Dieses lieferte bei der Silberbestimmung Werthe, welche sich mit einer Formel  $C_2O_2N_2HAg$  in Uebereinstimmung befinden:

Analyse: Ber. für  $C_2O_2N_2HAg$ .  
 Procente: Ag 55.95,  
 Gef. » » 55.40, 55.78.

Der zu Grunde liegenden Säure käme dann die Formel  $C_2O_2N_2H_2$  zu, sie wäre also der Cyansäure polymer und könnte aus dem Semioxamazid nach folgender Gleichung entstanden sein:



Das Ammoniak würde jedoch zum grössten Theil mit der Säure zum Ammoniaksalz, dem strahlig krystallisirten ersten Reactionsproduct, zusammentreten; und dieses würde dem Semioxamazid isomer sein. Das zweite Reactionsproduct, der erwähnte graue, in Wasser unlösliche Körper, würde hiernach die freie Säure sein. Der Körper besitzt in der That saure Eigenschaften; er löst sich in Ammoniak und Alkalien auf und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt. In überschüssiger verdünnter Salpetersäure ist er gleichfalls löslich und wird hieraus durch Versetzen mit Alkohol als schleimiger Niederschlag gefällt. Der Körper besitzt keine einladenden Eigenschaften; er ist eine schwierig trocken zu erhaltende Gallerte, welche sich in keinem der üblichen Lösungsmittel löst. Es ist auch denkbar, dass bei der Bildung der vorbeschriebenen Substanzen zwei Moleküle Semioxamazid betheilt sind:



Denn wäre der graue Körper identisch mit dem Hydrazioxalyl von Curtius<sup>1)</sup>, von welchem nur angegeben wird, dass es in allen Lösungsmitteln unlöslich sei, dann würden die Formeln für das Ammoniaksalz und das analysirte Silbersalz ebenfalls zu verdoppeln sein.

Auch der aus dem Semioxamazid bereitete Harnstoff liefert beim Erhitzen im Rohr auf 155° unter Abspaltung von Ammoniak zwei Substanzen, welche äusserlich den aus dem Semioxamazid entstandenen gleichen und sich ihnen auch ähnlich verhalten.

Mit den Aldehyden reagirt das Semioxamazid unter den gleichen Bedingungen und mit der gleichen Leichtigkeit wie das Semicarbazid. Die entstehenden Condensationsproducte sind in Wasser unlöslich und werden bereitet, indem man zu der wässrigen Lösung des Hydrazids die Aldehyde in äquimolekularer Menge hinzufügt und umschüttelt. Da das Semioxamazid in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, so verwendet man zweckmässig eine etwa 30° warme gesättigte Lösung. Der Aldehyd verschwindet binnen wenigen Minuten, und das Reactionsproduct scheidet sich sofort als voluminöse Masse aus. Auf diese Weise wurden dargestellt die Semioxamazone von:

Benzaldehyd; scheidet sich als weisse schwammige Masse ab, welche abgesaugt, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet ein feines Pulver bildet. Diese Verbindung ist durch grosses Sublimationsvermögen und durch eine fast völlige Unlöslichkeit in allen üblichen Lösungsmitteln ausgezeichnet. Erhitzt man sie auf dem Spatel, so schmilzt sie und sublimirt in demselben

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. N. F. 52, 210.

Augenblick in langen Fäden, welche sich, den sogenannten Sommerfäden vergleichbar, lange Zeit in der Luft schwebend erhalten. Im Schmelzpunktsröhrchen schnell erhitzt, schmilzt sie glatt bei  $264^{\circ}$  unter schwacher Gasentwicklung.

Analyse: Berechnet für  $C_9H_9N_3O_3$ .

Procente: C 56.54, H 4.71.

Gef. » » 56.37, » 4.79.

Man kann die Benzalverbindung auch aus den ursprünglichen Mutterlaugen des Semioxamazids gewinnen. Sie scheidet sich dann mit Benzalazin gemischt ab, von welchem sie durch Behandlung mit Aether leicht getrennt werden kann.

Zimmtaldehyd; voluminöse, weisse Masse, unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. nach dem Auswaschen und Trocknen ein zartes weisses Pulver, sublimirt in wolligen Nadelchen, die sich aber sehr nahe der Erhitzungsstelle wieder ansetzen, und schmilzt bei schnellem Erhitzen bei  $274^{\circ}$  unter Zersetzung.

Salicylaldehyd; gelbliches, krystallinisches Pulver, etwas löslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, aus heissem verdünnten Alkohol in kleinen, glänzenden, schwach gelblich gefärbten Nadelchen krystallisirend, welche bei  $255^{\circ}$  unter geringer Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9N_3O_3$ .

Procente: C 52.17, H 4.35.

Gef. » » 52.26, » 4.65.

Citral; weisse schwammige Masse, unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Aus Alkohol in wenig charakteristischen Formen heraus kommend, welche auch unter dem Mikroskop keine scharfen Begrenzungen zeigten. Die Substanz schmilzt jedoch scharf bei  $190-191^{\circ}$  ohne Zersetzung.

Furfurol. Die Verbindung scheidet sich beim Vermischen der wässrigen Lösungen von Furfurol und Semioxamazid in gelblich-weissen, voluminösen Flocken ab, welche in keinem der üblichen Lösungsmittel so löslich sind, dass sie daraus umkrystallisirt werden können. Die Substanz wurde daher der Reihe nach mit warmem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, bei  $110^{\circ}$  getrocknet und lieferte bei der Analyse genügend stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_3O_3$ .

Procente: C 46.41, H 3.87.

Gef. » » 45.98, » 4.08.

Nach dem Trocknen stellt die Substanz ein lockeres gelblich-weisses, beim Reiben elektrisch werdendes Pulver dar, welches, im Schmelzröhrchen schnell erhitzt, bei  $240^{\circ}$  sich zu bräunen beginnt,



bei 259° sintert und bei 264° unter völliger Zersetzung schmilzt, wobei sich ein geringer Theil verflüchtigt. Vorsichtig erhitzt, sublimirt die Verbindung zum grössten Theil unzersetzt in gelblich-weissen, wolligen Nadelchen. Da das Furfursemioxamazon in kaltem Wasser und in Aether gänzlich und in siedendem Wasser und in Alkohol nur in äusserst geringen Mengen löslich ist, so lässt es sich zur quantitativen Bestimmung des Furfurols und damit zur Bestimmung der Kohlenhydrate verwerthen, welche bei der hydrolytischen Spaltung Furfurol liefern, also der Pentosen und Pentosane. Für die Abscheidung des Furfurols aus den bei dieser Reaction erhaltenen wässrigen Destillaten ist bekanntlich an Stelle des durch seine physiologischen Wirkungen unangenehmen Phenylhydrazins das Phloroglucin<sup>1)</sup> in Vorschlag gebracht worden. Allein das hiermit entstehende Condensationsproduct des Furfurols — eine schwarze, harzige Masse — besitzt weder einladende äussere Eigenschaften, noch ist es völlig unlöslich.

Vielmehr müssen an den durch Wägung erhaltenen Resultaten noch empirisch fest gestellte Correcturen angebracht werden<sup>2)</sup>, welche die Auffindung eines geeigneteren Fällungsmittels für das Furfurol durchaus wünschenswerth erscheinen lassen. Als solches empfiehlt sich das Semioxamazid und gleich diesem wahrscheinlich auch noch andere Säurehydrazide.

Zur Fällung des Furfurols aus seiner wässrigen Lösung wendet man zweckmässig eine 30—40° warme, frisch bereitete Lösung von Semioxamazid an, da dieses in warmem Wasser bedeutend löslicher ist, als in kaltem, und lässt das Reaktionsgemisch zur völligen Abscheidung des Condensationsproductes einige Stunden stehen. Darnach wird dieses auf gewogenem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, bis zur Gewichtskonstanz bei 110° getrocknet und gewogen. Die alkoholischen und ätherischen Filtrate werden in einer gewogenen Platinschale für sich aufgefangen, da sie nicht zu vernachlässigende Mengen des Reaktionsproductes gelöst enthalten, die Lösungsmittel verdunstet, der Rückstand etwa 20 Minuten gleichfalls bei 110° getrocknet und zur Hauptmenge auf dem Filter hinzu addirt.

Zu langes Trocknen ist zu vermeiden, da schon bei der angegebenen Temperatur die Substanz zu sublimiren beginnt.

Die auf diese Weise ausgeführten Versuche haben ohne Ausnahme zu befriedigenden Resultaten geführt:

<sup>1)</sup> Counciler, Chem.-Ztg. 1894, 966; Welbel und Zeisel, Monatsh. f. Chem. 16, 283.

<sup>2)</sup> Nach Mittheilung von Herrn Professor Tollens in der hiesigen chemischen Gesellschaft.

	Angewandte Menge Furfurol g	Erhaltene Menge Furfursemioxam- azon g	Daraus berechnete Menge Furfurol g	Differenz pCt.
I.	1.3324	2.5081	1.3303	0.16 pCt.
II.	0.9851	1.8442	0.9732	0.70 »
III.	0.2174	0.4078	0.2163	0.5 »
IV.	0.4228	0.7969	0.4227	0.02 »
V.	0.4254	0.7979	0.4232	0.52 »

Die Ketone reagiren im allgemeinen schwieriger mit dem Semioxamazid, als die Aldehyde, wie dies bereits oben bemerkt wurde, und unter wechselnden Bedingungen. Die Acetonverbindung darzustellen, gelang nicht; ebenso verliefen Versuche mit Benzil und Diphenylketon ohne Ergebniss. Ob diese Substanzen mit dem Semioxamazid etwa unter Druck reagiren, ist nicht weiter untersucht worden.

**Acetophenon-Semioxamazon.** Acetophenon reagirt unter allen Bedingungen mit Semioxamazid. Es geht in einer kalten, wässrigen Lösung des Hydrazids bei einigem Schütteln schnell in Lösung; ebenso löst es sich in einer heiss gesättigten Lösung des Hydrazids beim kurzen Digeriren bei 60°. Schliesslich vereinigen sich beide Substanzen in trockenem Zustande unter Wasserabspaltung bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade. In allen Fällen entsteht dieselbe Verbindung, welche selbst in heissem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer löslich ist und aus heissem Alkohol in langen glänzenden, weissen Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt scharf bei 214° ohne Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{11}N_3O_2$ .

Procente: C 58.54, H 5.37.

Gef. » » 58.23, » 5.54.

**Acetessigester-Semioxamazon.** Acetessigester condensirt sich ebenfalls sehr leicht unter den beim Acetophenon angegebenen Bedingungen. Man erhält aus Alkohol feine, harte Nadeln, welche in Aether und kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol und in Wasser ziemlich löslich sind und bei 125—127° ohne Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{13}N_3O_4$ .

Procente: C 44.65, H 6.04.

Gef. » » 44.09, 44.66, » 6.17, 6.26.

Die Verbindung ist sehr beständig und scheint nur schwierig Alkohol abzugeben. Auf die Darstellung des Pyrazolonderivates wurde daher verzichtet.

**Carvon-Semioxamazon.** Semioxamazid löst sich in erwärmtem Carvon unter Wasserabspaltung leicht auf. Das braun gefärbte,

breiig erstarrte Reactionsproduct wird in Alkohol aufgenommen, vom Ungelösten abfiltrirt und das eingeeengte Filtrat mit Aether versetzt. Von dem entstandenen, schmutziggelblich gefärbten Niederschlag wird abfiltrirt, und das Filtrat mit Petroläther gefällt. Man erhält so eine schwammige, gelblich-weiße Fällung, welche in Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt wird. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisiren nun schneeweisse Körnchen, welche aus radial gestellten Nadeln bestehen und bei 187°—188° schmelzen.

Methylhexanon-Semioxamazon wird leicht durch Erwärmen molekularer Mengen von Hydrazid und Methylhexanon auf dem Wasserbade gewonnen. Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln ziemlich löslich, auch in heissem Wasser, wodurch sie jedoch schon zersetzt wird. Aus Aether-Alkohol krystallisirt sie bei langsamem Verdunsten in weissen hübschen Nadelchen; eine heiss gesättigte alkoholische Lösung geseht beim Abkühlen zu einer durchsichtigen Gallerte, welche bei der Behandlung mit Aether in ein weisses Pulver zerfällt. Dieses, wie die Nadeln schmelzen bei 153—154° ohne Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{15}N_3O_2$ .

Procente: C 54.82, H 7.61.

Gef. » » 54.55, » 7.62.

Menthon-Semioxamazon. Semioxamazid löst sich selbst in überschüssigem, siedendem Menthon nicht völlig auf; mit einer kalten wässrigen Lösung des Semioxamazids reagirt das Keton nicht, langsam mit einer heiss gesättigten Lösung bei längerem Digeriren bei etwa 60°. Am besten stellt man die Verbindung dar, indem man Semioxamazid in wenig Tropfen Salzsäure löst, die molekulare Menge Menthon hinzufügt und durch Schütteln in Lösung bringt. Aus der Lösung krystallisiren dann allmählich weisse Krusten aus, welche aus Alkohol in weissen, centrisch gruppirten Nadeln herauskommen. Diese schmelzen bei 177° ohne Zersetzung, sind in Wasser und Aether unlöslich, werden aber von siedendem Wasser schon zersetzt.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{21}N_3O_2$ .

Procente: C 60.25, H 8.79.

Gef. » » 59.95, » 8.95.

Die beschriebenen Condensationsproducte werden sämmtlich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, einige schon, wie bemerkt, durch siedendes Wasser leicht in ihre Componenten zerlegt.

Göttingen, im Februar 1897.



## 106. Ferd. Tiemann: Ueber Campholen.

[Aus dem Berl. I. chem. Universitäts-Laborat.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Der Kohlenwasserstoff Campholen ist zuerst von Delalande<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Campholensäure mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt worden. Kachler<sup>2)</sup> hat den nämlichen Kohlenwasserstoff bei der trocknen Destillation eines Gemisches von campholsaurem Kalium und Natronkalk gewonnen. M. Guerbet<sup>3)</sup> hat später gezeigt, das Campholsäurechlorid sich leicht unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Salzsäure zu Campholen zersetzt, wenn man es mit einer Spur Phosphorpenoxyd erhitzt.

Aus Campholensäure ist Campholen zuerst von R. Zürrer<sup>4)</sup> und zwar durch trockne Destillation von campholensaurem Calcium gewonnen worden.

W. Thiel<sup>5)</sup> machte darauf aufmerksam, dass Campholen unter Kohlen säureabspaltung aus roher Campholensäure entsteht, wenn man dieselbe längere Zeit am Rückflusskühler im Sieden erhält. Später constatirte Béhal<sup>6)</sup> den leichten Uebergang von  $\beta$ -Campholensäure in Campholen beim Sieden derselben mit etwas Aetznatron. Ich selbst<sup>7)</sup> bin diesem Kohlenwasserstoff wiederholt begegnet, als ich ein Gemenge der Campholensäuren mit Synoxydihydrocampholensäure mit starker Natronlauge erhitzte.

Aus keiner der vorstehend angegebenen Beobachtungen ergibt sich indessen eine bequeme und völlig zuverlässige Darstellung des Campholens. Bei den Versuchen, das Campholen in grösseren Mengen zu gewinnen, constatirte ich, dass  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure beim Sieden einen und denselben Kohlenwasserstoff  $C_9H_{16}$ , das Campholen, liefern, ferner, dass hierbei ein Ueberhitzen der siedenden Säuren stattfinden muss, was durch die folgende Versuchsanordnung erreicht wurde: Man beschickt einen mit aufwärtsgebogenem Ableitungsrohr versehenen gewöhnlichen Siedekolben mit der in Campholen umzuwandelnden Campholensäure und verschliesst die Hauptöffnung des Siedekolbens mit einem ein Thermometer tragenden Kork. Das Thermometer ist dazu bestimmt, die Temperatur der in das Ableitungsrohr eintretenden Dämpfe zu bestimmen. Das Ableitungsrohr wird

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. (III), 1, 125, Ann. d. Chemie 38, 340.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 162, 266.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 118, 286. Bull. soc. chim. XL, (1894), 394.

<sup>4)</sup> Siehe H. Goldschmidt, diese Berichte 20, 484.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 26, 922.

<sup>6)</sup> Compt. rend. 119 799, 858.

<sup>7)</sup> Diese Berichte 28, 2184.

mit einem weiten Steigrohr verbunden, an dessen oberem Ende ein abwärts gebogenes Ableitungsrohr angeschmolzen ist. Der die obere Oeffnung des Steigrohrs verschliessende Kork trägt ein Thermometer, das gestattet, die Temperatur der in das Ableitungsrohr des Steigrohrs eintretenden Dämpfe zu messen. Das Ableitungsrohr selbst ist mit einem Kühler verbunden. Der ganze Apparat wird schief aufgestellt und die in dem Kolben befindliche Campholensäure zu lebhaftem Sieden erhitzt. Sie verdichtet sich im Steigrohr und fliesst durch das Ableitungsrohr des Siedekolbens, welches sie theilweise erfüllt, zurück. Dadurch wird der Druck, unter welchem die Campholensäure siedet, ein wenig gesteigert; diese Erhöhung des Drucks genügt, um den Zerfall der Campholensäuren in Kohlensäure und Campholen zu bewirken. Das gebildete Campholen, welches ungefähr  $120^{\circ}$  niedriger siedet als die Campholensäuren, verdichtet sich nicht im Steigrohr; seine Dämpfe treten in die Ableitungsröhre des Steigrohrs und von da in den Kühler ein, wo sie verdichtet werden. Bei gut geleiteter Operation zeigt daher das Thermometer des Steigrohrs  $134^{\circ}$ , d. i. den Siedepunkt des Campholens, und letzteres fliesst tropfenweise in die mit dem Kühlrohr verbundene Vorlage.

Eine glatte Umwandlung der Campholensäuren in Campholen lässt sich nicht durch Erhitzen am Rückflusskühler bewirken, weil das nach kurzer Zeit gebildete Campholen ebenfalls im Rückflusskühler verdichtet wird, den Siedepunkt der Flüssigkeit im Kolben erniedrigt und damit die weitere Zersetzung der Campholensäuren verhindert.

Der Zerfall der  $\alpha$ -Campholensäure in Kohlensäure und Campholen geschieht etwas langsamer, als der der  $\beta$ -Campholensäure, welche letztere daher das geeignetere Ausgangsmaterial zur Darstellung des Campholens bildet. Hält man die gegebenen Bedingungen genau ein, so lassen sich leicht beliebige Mengen von Campholen gewinnen.

Reines Campholen siedet bei  $133-5^{\circ}$  und bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, welcher an den Geruch verharzten Terpentinöls erinnert. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Seine Formel  $C_9H_{16}$  ist von den oben angeführten Autoren, wie auch von mir, wiederholt durch die Elementaranalyse festgestellt worden.

Vol.-Gew. bei  $20^{\circ} = 0.8034$ .

$n_D = 1.44406$  bei  $20^{\circ}$ .

Mol.-Refr.: Ber. für  $\bar{\nu} = 41.03$ .

Gef.: 41.00.

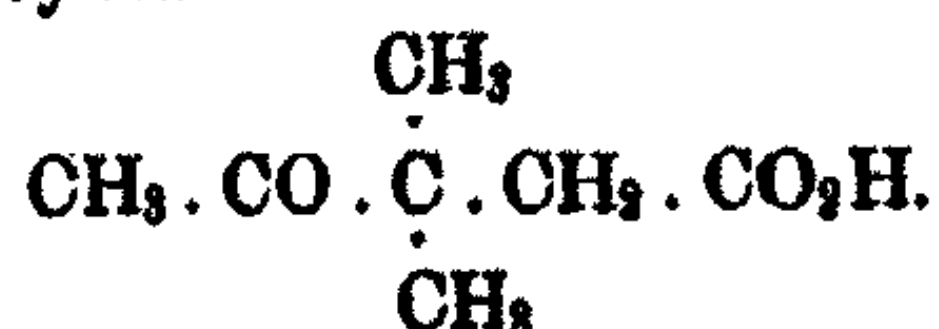
Der Kohlenwasserstoff enthält, wie obige Daten ergeben, eine Aethylenbindung.





Die angeführte Formel des Campholens ergibt sich mit Sicherheit aus den Abbauprodukten dieses Kohlenwasserstoffs.

$\beta$ -Dimethylävalinsäure aus Campholen,



Zu einer Suspension des Campholens in Wasser lässt man bei einer Temperatur von ca. 60° soviel einer zweiprocentigen Kaliumpermanganatlösung fließen, dass zuletzt noch ein Ueberschuss des Kohlenwasserstoffs vorhanden ist, der sich durch den Geruch deutlich erkennen lässt. In die sich nach einiger Zeit entfärbende alkalische Lösung geht eine wohl charakterisirte Ketonsäure über. Um sie zu isoliren, filtrirt man die alkalische Lösung von dem gebildeten Manganschlamm ab und leitet durch die Flüssigkeit einen Dampfstrom, wobei das überschüssige Campholen mit den Wasserdämpfen übergeht. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zieht man die Flüssigkeit mit Aether aus und erhält nach dem Verdunsten des Aethers ein öliges Säuregemisch, aus dem sich nach einiger Zeit Oxalsäure in festen Krystallen abscheidet. Die anhaftende ölige Säure habe ich noch nicht im krystallisirten Zustande gewonnen; sie scheint ziemlich leicht zersetzlich zu sein. Da sie die Eigenschaften einer Ketonsäure zeigte, war ihre Zusammensetzung aus dem daraus zu erhaltenden Condensationsproduct mit Semicarbazid nachzuweisen. Aus der wässrigen Lösung der Säure scheidet sich auf Zusatz einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in wässrigem Natriumacetat das Semicarbazon einer nach der Formel  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$  zusammengesetzten Ketonsäure aus. Dasselbe schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 190° und hat die Formel:



wie durch die Analyse festgestellt wurde.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ .

Procente: C 47.76, H 7.46, N 20.90.

Gef. » » 47.76, » 7.55, » 20.84.

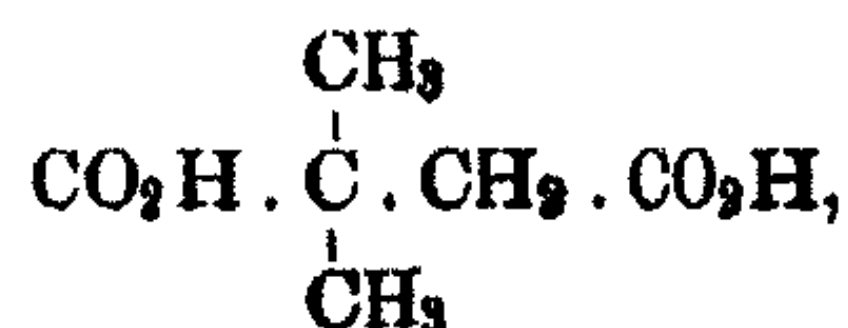
Um die diesem Semicarbazon zu Grunde liegende, nach der Formel  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$  zusammengesetzte, bislang nur als Oel erhaltene Ketonsäure weiter zu charakterisiren, wurde dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur mit alkalischer Bromlösung behandelt. Es spalten sich dabei reichliche Mengen von Bromoform ab, indem die gesättigte, die Kohlenstoffatome in offener Kette enthaltende Ketonsäure in Dimethylbernsteinsäure vom Schmelzpunkte 141—2° umgewandelt wird. Die letztere wurde durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt und ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}O_4$ .

Procente: C 49.31, H 6.85.

Gef. » » 49.12, » 6.92.

Um diese Säure als asymmetrische Dimethylbernsteinsäure,



noch weiter zu charakterisiren, wurde sie durch Abrauchen mit Acetylchlorid in ihr Anhydrid übergeführt, dieses in Benzol aufgenommen und durch Erhitzen mit Anilin in die asymmetrische Dimethylbernsteinanilsäure



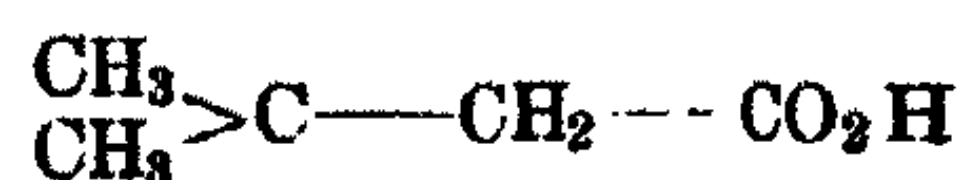
umgewandelt. Diese schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Essigsäure scharf bei  $189^\circ$  und lieferte bei der Analyse die folgenden Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{15}NO_3$ .

Procente: C 65.15, H 6.78.

Gef. » » 65.06, » 6.87.

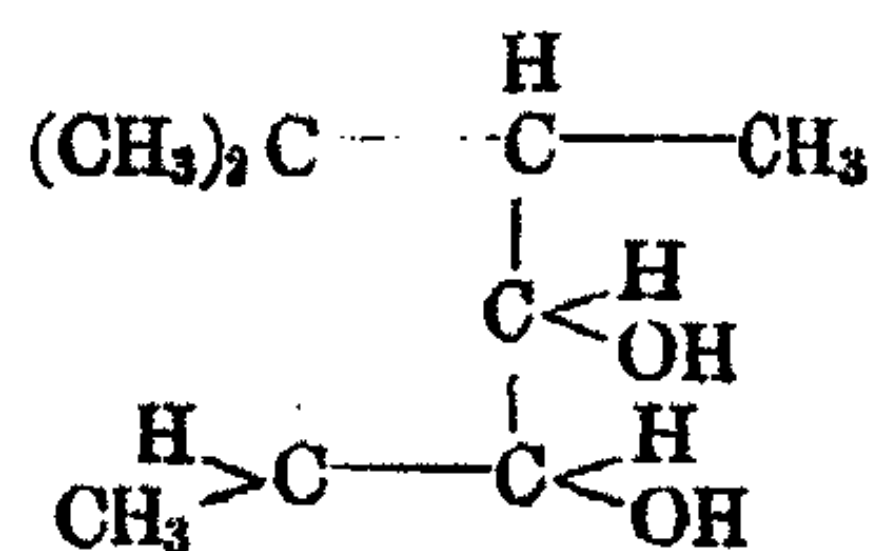
Durch die mit Brom und Alkalilauge bewirkte, unter Abspaltung von Bromoform stattfindende Umwandlung der Ketonsäure  $C_7H_{12}O_3$  in asymmetrische Dimethylbernsteinsäure wird die Ketonsäure als Dimethylävlinsäure:



gekennzeichnet und zwar als  $\beta$ -Dimethylävlinsäure, da im Campholen, wie in allen anderen Campholensäurederivaten das die Methylgruppe tragende Kohlenstoffatom dem die Dimethylgruppe tragenden Kohlenstoffatom benachbart sein muss.

Die Bildung der  $\beta$ -Dimethylävlinsäure aus dem symmetrischen Campholen ist leicht verständlich.

Dieses geht unter der Einwirkung von verdünnter Kaliumpermanganatlösung zunächst in ein Glycol von der Formel:



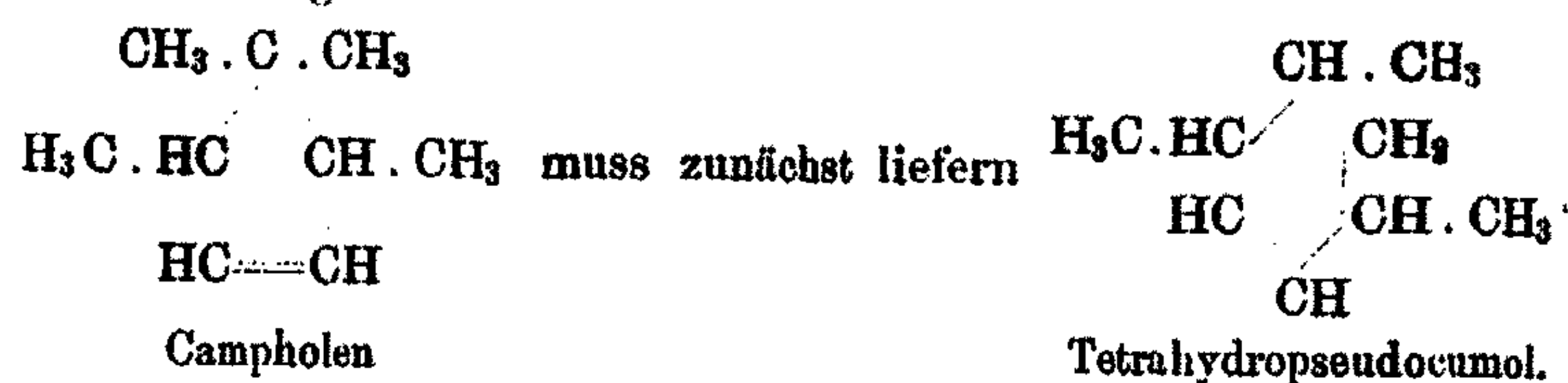
über. Das Glycol liefert, indem das Methyl von einer der beiden vorhandenen Gruppen,  $\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , zu Carboxyl oxydirt wird, eine dihydroxy-





vom Schmelzpunkte  $61^{\circ}$  zurückverwandeln lasse. Campholen soll vor der Umwandlung in das Jodwasserstoffadditionsproduct unter 755 mm Druck bei  $135.5^{\circ}$  siedend und das Volumgewicht 0.8134 haben, während der Siedepunkt des nach der Umwandlung regenerirten Campholens bei  $134^{\circ}$  liegen und sein Volumgewicht 0.8117 betragen soll. Auch erhielt Béhal aus letzterem mit Nitrosylchlorid ein blaugefärbtes Nitrosoderivat, das sich aus dem ursprünglichen Campholen nicht darstellen liess. Die angeführten Unterschiede sind, wie ich glaube, zu gering, um den Schluss auf die Existenz zweier Campholene zu rechtfertigen. Meines Erachtens beruhen die geringen Unterschiede, welche das ursprüngliche Campholen und das aus dem Jodhydrat wieder abgeschiedene Campholen zeigen, einfach darauf, dass durch Auskrystallisirenlassen des Jodhydrats eine Reinigung des Kohlenwasserstoffs, bezw. eine Abtrennung desselben von anderen bei der Destillation aus den Campholensäuren entstandenen Zersetzungsproducten bewirkt wird.

Aus Guerbet's Versuchen auf der einen Seite und aus meinen Versuchen auf der anderen Seite ergibt sich in schlagender Weise, dass das einen fünfgliedrigen Ring von Kohlenstoffatomen enthaltende Campholen unter der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren bei höherer Temperatur und unter Druck in eine Verbindung vom Benzoltypus übergeht. Die eintretende Umlagerung wird durch die nachstehenden Formelbilder gekennzeichnet:



Die Annahme ist mithin berechtigt, dass andere Campherderivate sich unter analogen Bedingungen ähnlich verhalten.

Hrn. Dr. Georg Lemme sage ich für die Hülfe, welche er mir bei Ausführung der beschriebenen Versuche geleistet hat, verbindlichen Dank.

## Mittheilungen.

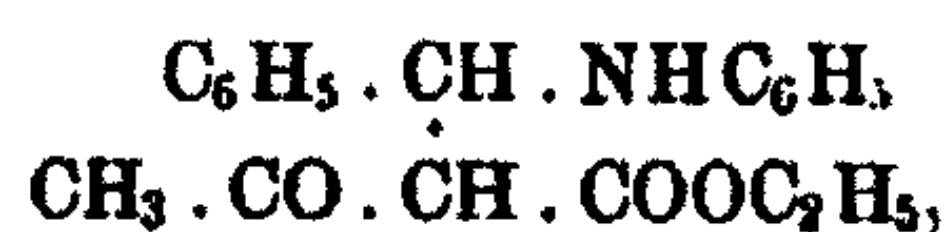
107. Robert Schiff und C. Bertini:  
Synthese substituierter Bihydrobiketopyrrolcarbonsäureester  
mittels Oxalessigester und Aldehydoaminbasen.

(Eingegangen am 13. März.)

Hantzsch<sup>1)</sup> und Knoevenagel<sup>2)</sup> haben gezeigt, dass in Gegenwart von Aminbasen Aldehyde und Acetessigester sich unter Wasser-  
austritt verbinden. Stickstoffhaltige Producte wurden hierbei nicht  
beobachtet. Solche kann man jedoch erhalten, wenn man z. B. mole-  
kulare Mengen von Acetessigester und Benzalanilin mit wenig Alkohol  
auf dem Wasserbade erwärmt. Es bildet sich ein Syrup, welcher,  
sich selbst überlassen, nach einiger Zeit erstarrt. Aus verdünntem  
Alkohol erhält man farblose, bei 103—104° schmelzende Krystalle,  
welche der Formel  $C_{19}H_{21}NO_3$  entsprechen.

Analyse: Ber. Procente: C 73.31, H 6.75.  
Gef. » » 73.34, 73.40, » 6.88, 6.69.

Es handelt sich somit um ein directes Additionsproduct von  
Benzyliden-Anilin und Acetessigester,



analog den von R. Blank<sup>3)</sup> und J. Goldstein<sup>4)</sup> beobachteten  
Additionsproducten aromatischer Amine an Benzal- und Furfural-  
Malonsäureester.

Die Verbindung ist gegen Säuren wenig beständig. Vorerst haben  
wir sie wenig untersucht und wollen nur noch erwähnen, dass man  
dieselbe leicht auch in folgender Weise darstellen kann. Ein Ge-  
misch molekularer Mengen Acetessigester und Anilin werden bis zur  
eingetretenen Trübung auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf ein  
Molekulargewicht Benzaldehyd zugegeben, noch kurze Zeit auf dem  
Bade gelassen, und dann das Ganze zur Krystallisation bei Seite  
gestellt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2585.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 281, 25.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 145.    <sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 1450; 29, 813.

Wir haben diese Reaction auch auf andere aromatische Aldehyde und Aminbasen mit Erfolg übertragen. Ueber die erzielten, den eben beschriebenen analogen Resultate werden wir später berichten.

#### Oxalessigester und Benzalanilin.

Erwärmt man molekulare Mengen Oxalessigester und Benzalanilin auf dem Wasserbade, so schmilzt das Gemisch, es entwickeln sich Alkoholdämpfe und nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse. Nach dem Erkalten wäscht man mit Alkohol und krystallisirt aus viel siedendem Weingeist. Man erhält so ein gut krystallisirtes, schwach gelbliches Product, welches bei 171° unzersetzt schmilzt. Der Körper ist neutral, er ist gegen concentrirte warme Laugen und Säuren durchaus beständig; selbst aus der erwärmten Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird er durch Wasser unverändert ausgefällt. Nur von concentrirter warmer Salpetersäure wird er zerstört. Er entspricht der Formel  $C_{19}H_{17}NO_4$  und ist aus dem intermediär gebildeten Additionsproducte von Oxalessigester und Benzalanilin unter Alkoholaustritt entstanden.

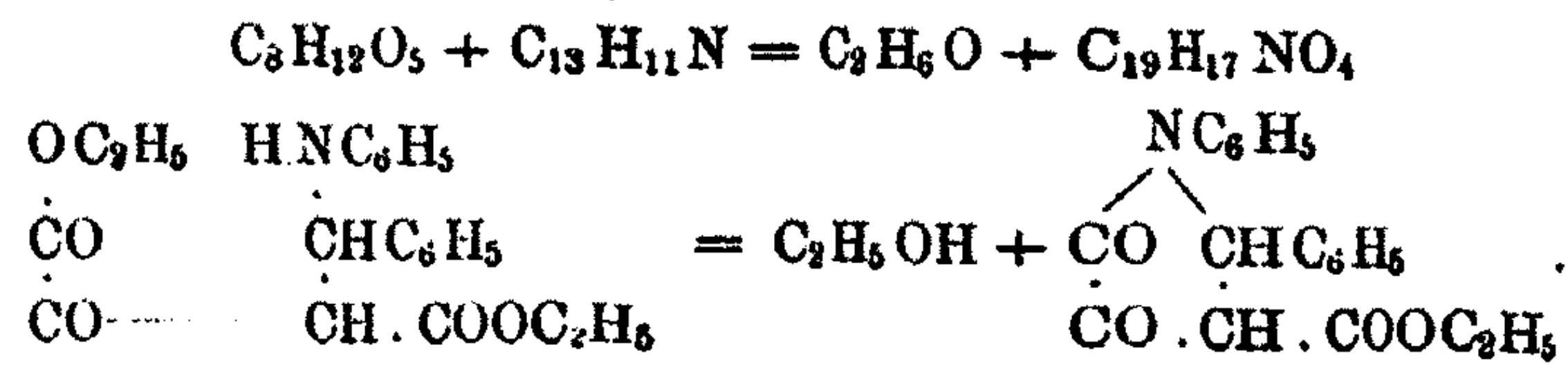
Analyse. Ber. Procente: C 70.58. H 5.26.  
Gef. » » 70.33, 70.51, » 5.50, 5.53.

Die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Siedemethode ergab:

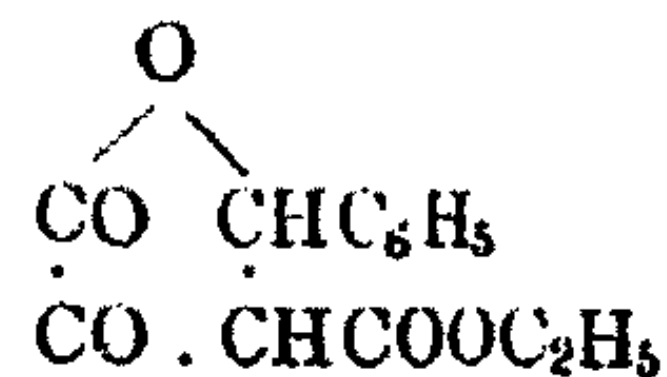
Ber. für  $C_{19}H_{17}NO_4$ : 323.  
Gef.: 360.

Um der Formel sicher zu sein, wurde eine Anzahl analoger Körper mit anderen Aldehyden und anderen Basen dargestellt, welche bewiesen, dass die Reaction eine für aromatische Aldehyde und eben solche Aminbasen allgemeine ist, während dies für Abkömmlinge der Fettreihe nicht der Fall ist.

Es ist wohl kaum zweifelhaft, dass Bildung und Constitution des Productes durch folgende Symbole auszudrücken sind:



Es wäre dies ein Biketo-biphenyl-bihydro-pyrrolcarbonsäureester; derselbe stellt sich in seinem ganzen Verhalten dem von J. Wislicenus<sup>1)</sup> aus Oxalessigester und Benzaldehyd erhaltenen Ketophenylparaconsäureester



<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2144.



durchaus an die Seite. Unser Ester verhält sich zum Ester von Wislicenus wie ein Pyrazol zu einem Oxazol, wie ein N-Phenylpyrrol zum entsprechenden Furanabkömmling.

Wie gesagt, ist das Verhalten unseres Körpers analog dem von Wislicenus beobachteten. Die Substanz giebt mit Eisenchlorid eine tief purpurrothe Färbung, sie addirt kein Brom und lässt sich mit alkoholischen Laugen nicht verseifen. Mit absolut alkoholischer Natriumalkoholatlösung, auch wenn dieselbe in starkem Ueberschusse angewandt wird, erhält man eine in Alkohol unlösliche Mononatriumverbindung,  $C_{19}H_{16}NaNO_4$ .

Analyse: Ber. Procente: Na 6.66,  
Gef. » » 6.56,

aus welcher durch Säuren die ursprüngliche Substanz regenerirt wird. Auch Kupfer- und Baryum-Verbindungen haben wir erhalten. Mit Phenylhydrazin haben wir kein analysirbares Hydrazon erzielen können, hingegen bilden sich mit freiem Hydroxylamin zwei verschiedene Monoxime.

Hat man das Hydroxylamin in concentrirter wässriger Lösung durch Soda in Freiheit gesetzt und alsdann die Lösung der Substanz in viel Alkohol zugegeben und erwärmt, so erhält man ein in Aether fast ganz unlösliches, bei  $224^{\circ}$  schmelzendes Oxim  $C_{19}H_{17}NO_3(NOH)$ .

Analyse: Ber. Procente: C 67.45, H 5.32.  
Gef. » » 67.38, » 5.07.

Behandelt man hingegen das trockne Gemisch von salzsaurem Hydroxylamin, Substanz und entwässert Soda direct mit Alkohol in der Wärme, so bildet sich ein in Alkohol und Aether sehr leicht lösliches zweites Oxim, welches, aus Benzollösung durch Ligroin gefällt, bei  $110^{\circ}$  schmilzt.

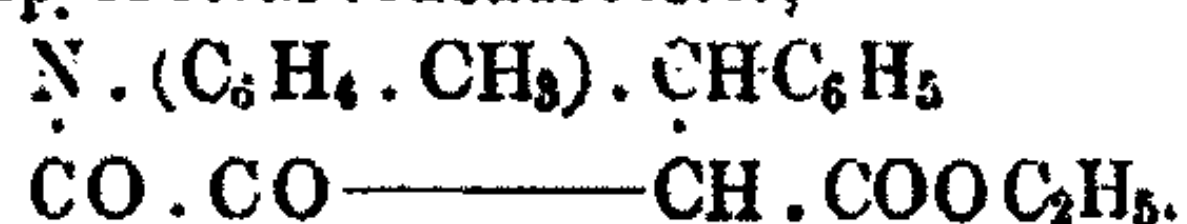
Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{16}N_2O_4$ .  
Procente: C 67.45, H 5.32.  
Gef. » » 67.06, 67.45, » 6.03, 5.85.

Eine Umwandlung des einen Oxims in das andere haben wir nicht beobachten können.

Der hier beschriebene Biketopyrrolcarbonsäureester lässt sich sehr leicht und einfach darstellen durch Erwärmen eines äquimolekularen Gemisches von Oxalessigester, Anilin und Benzaldehyd auf dem Wasserbade; die Reaction ist, wie erwähnt, für aromatische Aldehyde und aromatische Aminbasen eine ganz allgemeine. Risher haben wir folgende Glieder der Reihe dargestellt.

Oxalessigester, Benzaldehyd und Paratoluidin.

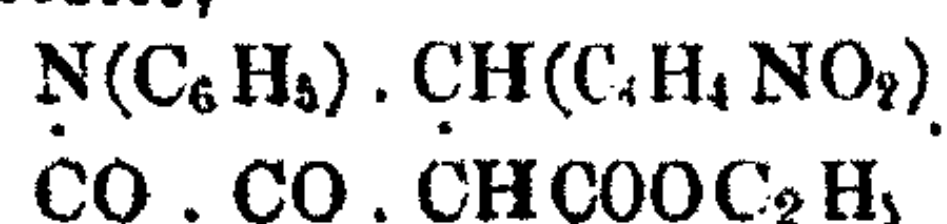
Beim Erwärmen des Gemisches bildet sich der aus Alkohol in gelben Krystallen anschliessende, bei  $152-153^{\circ}$  schmelzende entsprechende Biketopyrrolcarbonsäureester,



Analyse: Ber. Procente: C 71.21, H 5.63.  
Gef. » » 71.23, » 5.91.

Oxalessigester, Metanitrobenzaldehyd und Anilin.

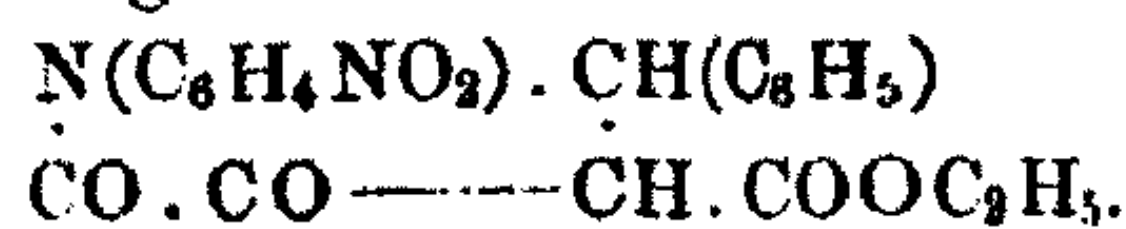
Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade liefert den auch in siedendem Alkohol sehr wenig löslichen, bei 208—209° schmelzenden gelblichen Biketoester,



Analyse: Ber. Procente: C 61.96, H 4.34.  
Gef. » » 61.78, » 4.54.

Oxalessigester, Benzaldehyd und Metanitroanilin.

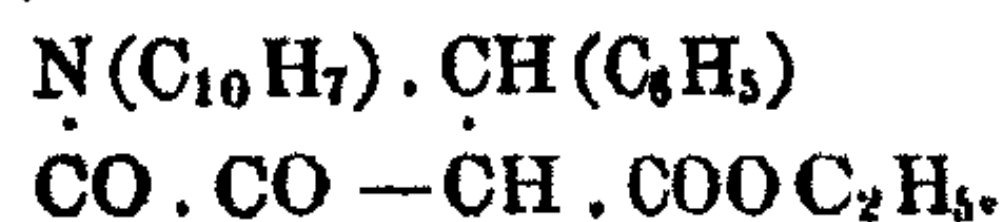
Der entstehende gelbliche Ester schmilzt bei 199—200°.



Analyse: Ber. Procente: C 61.96, H 4.34.  
Gef. » » 61.96, » 4.55.

Oxalessigester, Benzaldehyd und  $\beta$ -Naphthylamin.

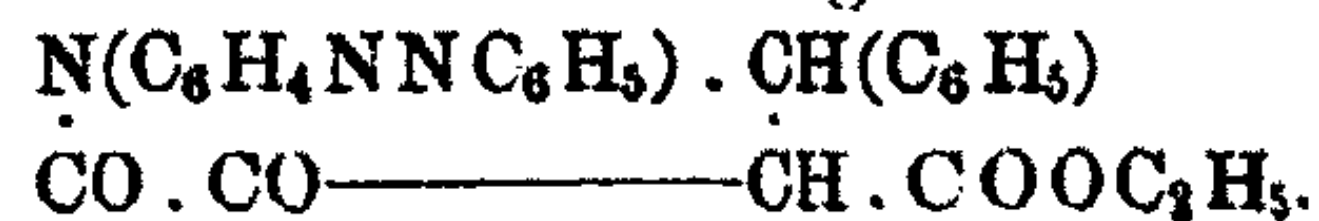
Die entstehende gelbe Verbindung ist schwer zu reinigen. Die Analyse zeigt, dass unsere bei 142—143° schmelzende Substanz noch nicht ganz rein war.



Analyse: Ber. Procente: C 73.99, H 5.10.  
Gef. » » 72.57, » 5.70.

Oxalessigester, Benzaldehyd und Amidazobenzol.

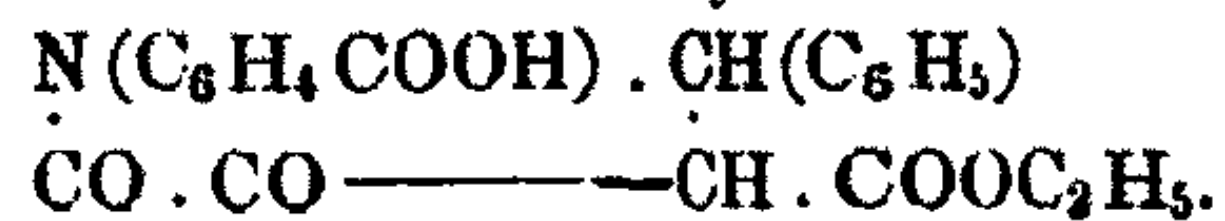
Rothe, in siedendem Weingeist unlösliche Krystalle. Aus Xylol umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 215°.



Analyse: Ber. Procente: C 70.25, H 4.91.  
Gef. » » 70.36, » 5.21.

Oxalessigester, Benzaldehyd und Metaamidobenzoëssäure.

Weisse bei 230° schmelzende Krystalle.



Analyse: Ber. Procente: C 65.38, H 4.63.  
Gef. » » 65.08, » 4.79.

Pisa, März 1897.

108. K. Kroeker: Die Elementar-Analyse in der Berthelot'schen Bombe.

(Eingegangen am 8. März.)

In meiner Arbeit »Ueber die Bestimmung der nutzbaren Verbrennungswärme der Heizmaterialien« (Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, 46, 177) habe ich gezeigt, dass für die Beurtheilung eines Brennstoffes die Verbrennungswärme, wie sie in einer Mahler'schen oder Hempel'schen Verbrennungsbombe ermittelt wird, nicht maassgebend, sondern vielmehr irreführend sei, und dass, wenn die calorimetrische Untersuchungsmethode für die Beurtheilung des Werthes unserer Brennstoffe Verwendung finden solle, unbedingt eine Bestimmung des hygroskopischen, sowie des aus der Verbrennung resultirenden Wassers damit verbunden werden müsse.

Um diese Bestimmung ohne Ausführung einer Elementar-Analyse auch in technischen Laboratorien mit mangelhafter Ausstattung ausführen zu können, habe ich die Berthelot'sche Bombe in der Weise umgebaut, dass ich den Deckel mit zwei gasdicht verschliessbaren Canälen versah, deren einer durch ein Platinrohr bis auf den Boden verlängert war. Diese Construction gestattet, nach der Verbrennung getrocknete Luft durch die Bombe strömen zu lassen, die unter gleichzeitigem Erwärmen der Bombe auf 105° eine schnelle Austreibung des nach der Verbrennung resultirenden Wassers und ein Auffangen desselben in Chlorcalcium-Röhren ermöglicht.

Meine ersten diesbezüglichen Versuche darüber, wie gross die Genauigkeit sei, mit der unter diesen Bedingungen das Wasser bestimmt werden könne, wurden mit chemisch reinem Zucker ausgeführt.

Die erhaltenen Zahlen waren folgende:

Versuch I.	Verbrannt 1.217 g Zucker, gewogen	0.733 g Wasser,
	davon waren in dem angewendeten	
	Sauerstoff enthalten . . . . .	0.025 g »
	mithin lieferten 1.217 g Zucker . .	0.708 g = 58.2 pCt. Wasser.
Versuch II.	Verbrannt 1.195 g Zucker, gewogen	0.711 g Wasser,
	davon waren in dem angewendeten	
	Sauerstoff enthalten . . . . .	0.025 g »
	mithin lieferten 1.195 g Zucker . .	0.686 g = 57.4 pCt. Wasser.
Versuch III.	Verbrannt 1.147 g Zucker, gewogen	0.690 g Wasser,
	davon waren in dem angewendeten	
	Sauerstoff enthalten . . . . .	0.025 g »
	mithin lieferten 1.147 g Zucker . .	0.665 g = 57.9 pCt. Wasser.
Versuch IV.	Verbrannt 1.119 g Zucker, gewogen	0.673 g Wasser,
	davon waren in dem angewendeten	
	Sauerstoff enthalten . . . . .	0.025 g »
	mithin lieferten 1.119 g Zucker . .	0.648 g = 57.9 pCt. Wasser.



Es waren also gefunden worden:

bei Versuch I	. . . . .	58.2 pCt. Wasser
» » II	. . . . .	57.4 » »
» » III	. . . . .	57.9 » »
» » IV	. . . . .	57.9 » »

im Durchschnitt 57.85 pCt. Wasser, gegen 57.89 pCt. berechnet.

Diese Zahlen zeigen, dass die bei der Verbrennung auftretende Salpetersäure kaum eine Verdunkelung des Resultates zur Folge hat. Die vorhandene Salpetersäure wird muthmaasslich mit hinausgerissen und in das Chlorcalciumrohr hinüber geführt, in welchem sie das Aequivalent an Chlorwasserstoffsäure frei macht, die dann mit der durchstreichenden Luft entweicht.

Da die meisten zur Untersuchung gelangenden Kohlen einen wechselnden Gehalt an Schwefel haben, der in dem comprimierten Sauerstoff zu Schwefelsäure verbrennt, die unter Umständen die Genauigkeit der Wasserbestimmung beeinträchtigen kann, so machte ich später folgenden Versuch. Ich setzte in die Verbrennungsbombe ein Schälchen mit concentrirter Schwefelsäure und machte alsdann in der Bombe eine Verbrennung von chemisch reinem Zucker. Nach Beendigung der Verbrennung wurde das Wasser in der üblichen Weise bestimmt. Die dabei erhaltenen Zahlen sind folgende:

Angewendet: 1.036 g Zucker.

In die Bombe gestellt ein Schälchen mit 0.129 g Schwefelsäure (enthaltend 94 pCt.  $H_2SO_4$ ).

Nach der Verbrennung ergab die Wasserbestimmung 0.640 g Wasser.

Es waren zu erwarten

aus dem Zucker	57.89 pCt. =	. . . . .	0.600 g
» » Sauerstoff.	. . . . .	. . . . .	0.050 »
» der Schwefelsäure	. . . . .	. . . . .	0.008 »
		in Summa	0.658 g

Es haben somit 0.121 g Schwefelsäure nur 0.016 g Wasser = 13.2 pCt. derselben zurückgehalten und das Resultat um 1.7 pCt. Wasser zu niedrig ausfallen lassen.

Da hier eine ausnahmsweise grosse Quantität Schwefelsäure wirkte, wie sie wohl schwerlich bei der Verbrennung auch sehr schwefelhaltiger Steinkohlen entstehen dürfte, ist der Beweis erbracht, dass bei dem Austrocknen der Bombe mit strömender Luft das Wasser in genügender Genauigkeit bestimmt werden kann.

Da für die Berechnung des nutzbaren Heizwerthes der Brennmaterialien die Anzahl Procente Wasser mit 6.6 multiplicirt von der Verbrennungswärme subtrahirt werden, so bedeutet der abnorm hohe Fehler von 1.7 pCt. in der Wasserbestimmung einen Fehler von

11 Cal., was völlig innerhalb der durch fehlerhafte Probenahme etc. bedingten Fehlergrenze liegt.

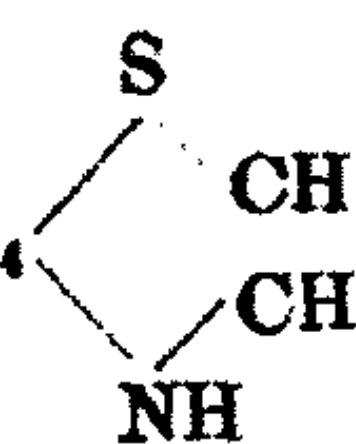
In seiner Kritik meiner Angaben im 2. Heft der Berichte beschwert sich Hr. Hempel darüber, dass ich die Bombe mit dem Namen Berthelot-Mahler und nicht mit seinem Namen belegt habe. Hierzu bemerke ich Folgendes: In meiner Arbeit habe ich ausdrücklich hervorgehoben, dass sich die Bombe, welche ich mir zu meinem eigenen Gebrauch anfertigen liess, in ihrer Form an die Hempel'sche anlehnt. Wenn ich es trotzdem später vorzog, Mahler's Namen zu nennen, so geschah das in der Erwägung, dass ich aus Zwecken der Genauigkeit die Innenflächen der Bombe emallirt habe; und in Anerkennung des Umstandes, dass das Verdienst dafür, die Emaillirung eingeführt zu haben, allein Mahler in Anspruch nehmen kann, habe ich der Bombe die Bezeichnung Berthelot-Mahler gegeben. Ich habe aber auch nichts dagegen, wenn dieselbe Berthelot-Hempel-Mahler'sche Bombe genannt werden soll.

Hildesheim, März 1897.

109. Oskar Unger: Ueber Derivate des Benzoparathiazins.  
[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität  
Tübingen.]

(Eingegangen am 11. März.)

Während das Dibenzoparathiazin (Thiodiphenylamin), namentlich durch Bernthsen's schöne Untersuchungen, zu den beststudirten Körpern gehört, ist meines Wissens noch kein Derivat des Mono-

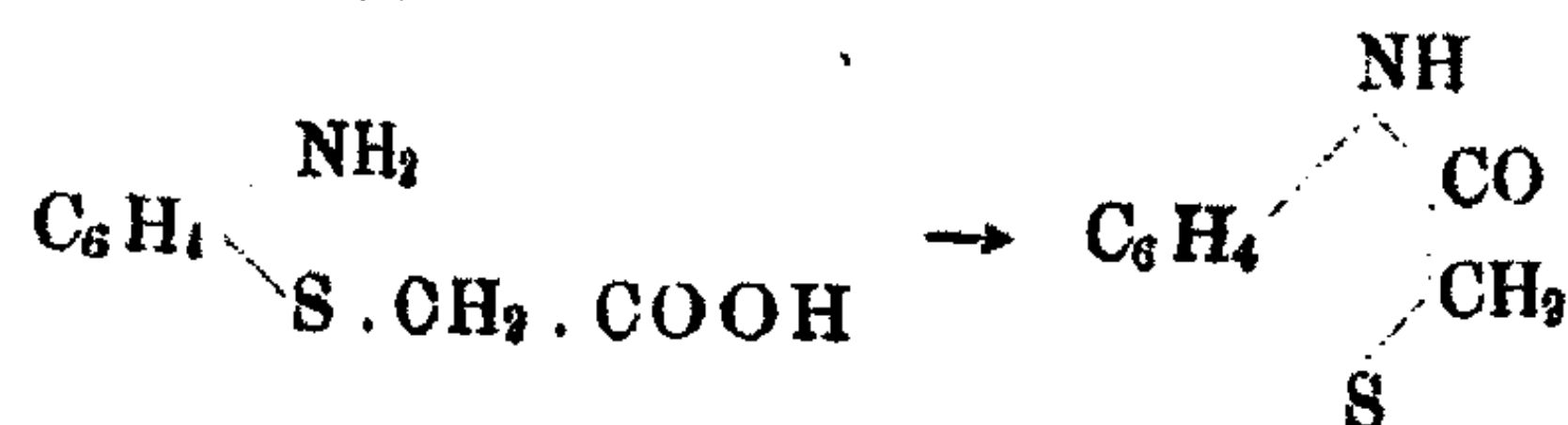
benzoparathiazins,  $C_6H_4$   beschrieben worden. Ich habe nun

zu bestimmten Zwecken die Darstellung von Derivaten dieses Ring-systems unternommen und möchte hier über meine Versuche, soweit dieselben ganz oder theilweise von Erfolg begleitet waren, vorläufig berichten.

Einwirkung von Bromessigsäure auf *o*-Aminothiophenol. A. W. v. Hofmann, der Entdecker des *o*-Aminothiophenols, hat für eine ganze Reihe von Carbonsäuren nachgewiesen<sup>1)</sup>, dass dieselben mit jener Base unter Bildung von  $\mu$ -Substitutionsproducten des Benzothiazols (Methenylamidothiophenols) reagiren. Chlor- und Brom-Essig-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 18, 1223.

säure wirken nun ganz anders auf Aminothiophenol ein, indem wohl zuerst nach den bekannten Erfahrungen der *o*-Aminophenyläther der Thioglycolsäure entsteht, und dann unter Lactonbildung ein Sechsring geschlossen wird:



3 g Bromessigsäure werden mit 2.5 g Aminothiophenol, das mit dem gleichen Volum Alkohol verdünnt ist, langsam und unter Kühlung versetzt. Nach beendeter Reaction erwärmt man noch  $\frac{1}{4}$  Std. auf dem Wasserbade. Unter diesen Bedingungen ist die Ausbeute quantitativ. Aus dem auf Thon abgepressten Reactionsproduct erhält man nach 1—2maligem Umkrystallisiren aus Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt  $179^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NOS}$ .

Procente: C 58.0, H 4.2, N 8.5, S 19.4.

Gef. " " 57.8, 57.3 <sup>1)</sup> " 4.4, 3.6, " 8.9, " 19.7.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Phenol ergab  $M = 166$ , ber. 165.

Ketodihydrobenzoparathiazin löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol und Chloroform, nicht in Wasser. Siedende concentrirte Salzsäure nimmt dasselbe leicht auf, scheidet es aber auf Zusatz von wenig Wasser wieder aus. Kalilauge löst ebenfalls, wohl unter Aufspaltung des Ringes.

Bromacetyl bromid wirkt anders auf Aminothiophenol zu, als Bromessigsäure.

Giesst man eine ätherische Lösung von 2.5 g Aminothiophenol in eine verdünnte, absolut-ätherische Lösung von 4 g Bromacetyl bromid, so scheiden sich unter lebhaftem Aufkochen schneeige Flocken ab. Der entstandene Körper ist das Bromhydrat einer schwachen Base. Krystallisirt man das Bromhydrat mehrmals aus Benzol-Alkohol um, bis zum constanten Schmelzpunkt  $197^\circ$ , so erhält man durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser die Base gleich krystallisirt. Feine Nadeln vom Schmelzpunkt  $88-89^\circ$ , leicht löslich in allen Solventien, ausser kaltem Ligroin.

Analyse des Bromhydrats:

Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}_2\text{Br}$ . Procente: N 7.9.

" "  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OS}_2\text{Br}$ . " " 7.5.

Gef. " " 7.5.

Analyse der Base:

Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}_2$ . Procente N 10.3.

" "  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}_2$ . " " 9.7.

Gef. " " 10.3.

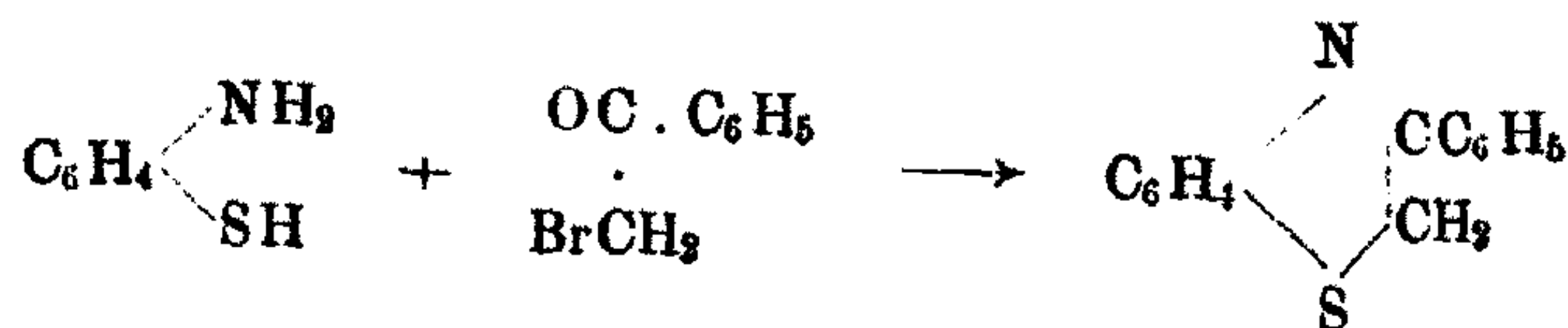
<sup>1)</sup> Nach einer Analyse des Hrn. cand. chem. Hauser.



Die Analyse zeigt, dass zwei Moleküle Aminothiophenol mit einem Molekül Bromacetyl bromid in Reaction getreten sind; ob mit oder ohne gleichzeitigen Wasseraustritt, wird die weitere Untersuchung zeigen. Die Base löst sich nicht in Kalilauge, leicht in verdünnter Salzsäure. Aus letzterer Lösung fällt Natriumnitrit citronengelbe Schüppchen. Dieses kuppeln weder mit alkalischer  $\beta$ -Naphtholösung, noch zeigen sie die Liebermann'sche Reaction.

Einwirkung von Aminothiophenol auf  $\omega$ -Bromacetophenon. 2.5 g reines Aminothiophenol werden auf einmal unter scharfer Kühlung mit 4 g Bromacetophenon gemengt. Unter starker Erwärmung entsteht eine rothe Flüssigkeit, die bald zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach halbtägigem Stehen reibt man die ganze Masse mit Alkohol zu einem dünnen Brei an und stellt nun 1—2 Tage zur Krystallisation. Ausbeute 3—3.5 g.

Das Product ist fast unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Es wurde bisher aus Nitrobenzol, das ca. 25 pCt. Alkohol enthielt, umkrystallisirt. Dabei zersetzt sich jedoch stets ein Theil der Substanz, und dies ist wohl der Grund, warum die Analyse keine befriedigenden Resultate gab. Die erhaltenen Zahlen weichen indess nur wenig von der Formel  $C_{14}H_{13}NS$  des Phenylbenzoparathiazins ab, und die Condensation dürfte sich vielleicht nach dem Schema



vollzogen haben. Mit dieser Formel stimmen auch die Reactionen des vorliegenden Körpers überein. Derselbe krystallisirt in hell-schwefelgelben, doppelbrechenden Würfelchen vom Schmelzpunkt  $233^\circ$ , ist unlöslich in Kali und Salzsäure und wird durch Essigsäureanhydrid, Phosphoroxchlorid und salpetrige Säure nicht verändert. Jodwasserstoff und Phosphor, bei  $160^\circ$ , reduciren zu Anilin, Schwefelwasserstoff und einem flüchtigen Oel, wohl Aethylbenzol.

Einwirkung von Aethylenbromid auf Aminothiophenol. Erwärmt man Aminothiophenol mit viel überschüssigem Aethylenbromid auf dem Wasserbad und schüttelt mit verdünnter Salzsäure aus, so erhält man das salzsaure Salz einer bei  $82^\circ$  schmelzenden, bromfreien Base. Nach Analyse und Eigenschaften stellt letztere den Aethylenäther des *o*-Aminothiophenols dar. Erhitzt man dagegen die Lösung des Aminothiophenols in Aethylenbromid mit dem gleichen Volum 5-procentiger Salzsäure auf 150 bis  $160^\circ$ , so resultirt fast ausschliesslich der Bromäthyläther,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , als schwach gefärbtes, mit Wasserdampf schwer flüchtiges Oel.

Dieses spaltet beim Kochen mit Natronlauge Bromwasserstoff ab; das erhaltene Product ist jedoch nicht einheitlich, und es gelang bis jetzt noch nicht, das erwartete Dihydrobenzoparathiazin daraus zu isoliren.

Die Versuche werden von Hrn. cand. chem. G r a f f fortgesetzt, und ich hoffe, bald weitere Resultate mittheilen zu können.

#### 110. Wilhelm Kerp: Ueber eine Umwandlung von Nitriten in Cyanide.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. März.)

Die sogleich zu beschreibende Umwandlung von Kaliumnitrit in Cyankalium ist bei Gelegenheit einer Trennung von Cobalt und Nickel (vermittelt Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung) zufällig beobachtet worden. Das mit Natronlauge übersättigte Filtrat vom Cobaltkaliumnitrit sollte, um die ausgeschiedenen Flocken des Nickelhydroxyds besser abfiltriren zu können, über freier Flamme aufgekocht werden, wurde aber vergessen. Man erinnerte sich der Schale sammt ihres Inhaltes erst wieder, als derselbe gerade zur Trockne gekommen war. In demselben Augenblick, als die Schale vom Feuer genommen wurde, erfolgte ein lebhaftes Aufglimmen der trocknen, weissen Salzmasse, und diese verwandelte sich in eine poröse, durch ausgeschiedene Kohle grau gefärbte Substanz, welche beim Uebergiessen mit Salzsäure unter Aufbrausen, neben Kohlendioxyd, Ströme von Blausäure entliess. Als darauf eine kleine Menge eines molekularen Gemisches von geschmolzenem Natriumacetat und geschmolzenem Natriumnitrit im Probirrohr erhitzt wurde, schmolz das Gemenge zunächst, explodirte dann aber mit grosser Heftigkeit, so dass das Probirrohr regelmässig zertrümmert wurde, und wandelte sich in eine weisse Schmelze um, welche aus Natriumcarbonat und Cyannatrium bestand, während Wasser und Blausäure entwichen. Somit war die Entstehung der Blausäure bei dem ursprünglichen, zufälligen Versuch vollständig klar, und man erhielt auch die Erscheinungen desselben, als man das gepulverte Reaktionsgemisch, um die Einwirkung besser verfolgen zu können, mit geschmolzener und fein gepulverter Soda innig vermengte. Ein Gemenge von 3 g des Gemisches mit 2 g Soda verpufft noch ziemlich lebhaft. Erhitzt man ein Gemenge von 1 Theil des Gemisches mit 1 Theil Soda im Metallbad, so beginnt das Salzgemenge bei 300° zu erweichen und sich aufzublähen, entlässt bei 375° Wasser und freie Blausäure unter Aufzischen und erstarrt zu einer porösen Masse von kohlen saurem Salz und Cyannatrium. Ebenso ruhig vollzieht sich die Reaction, wenn man selbst grössere



Mengen des Gemisches, z. B. 22 g — also 12 g Natriumacetat und 10 g Natriumnitrit — mit 22 g Soda im Porzellantiegel über freier Flamme erhitzt. Das Salzgemenge erweicht und erglüht, sobald die Reactionstemperatur erreicht ist, unter lebhaftem Aufglimmen, jedoch ohne Explosion oder Spritzen, während Wasser und merkliche Mengen von Blausäure entweichen. Die poröse, bröckliche Masse des Reactionproductes ist durch ausgeschiedene Kohle dunkel gefärbt. Durch Kochen mit 70-procentigem Alkohol lässt sich demselben das entstandene Cyannatrium entziehen und nach nochmaligem Umkrystallisiren beim Erkalten der wässrig-alkoholischen Lösung in den von Joannis<sup>1)</sup> beschriebenen Tafeln gewinnen.

Beim Verschmelzen von Natriumacetat mit Kaliumnitrit entsteht unter den gleichen Erscheinungen Cyankalium.

Die beschriebene Reaction lässt sich durch folgende einfache Gleichung ausdrücken:



Einige Ausbeutebestimmungen, welche gemacht wurden, indem das Cyannatrium als Cyansilber gefällt und gewogen wurde, zeigten jedoch, dass die Ausbeute an Cyannatrium von der Art des Erhitzens abhängig ist und in keinem Falle mehr als 25 pCt. der nach dieser Gleichung berechneten Menge beträgt. In der That entweichen bei der Reaction ganz beträchtliche Mengen freier Blausäure.

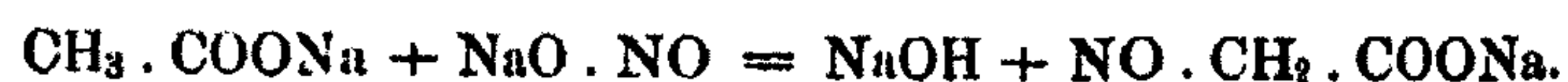
Ein molekulares Gemisch von Natriumformiat und Natriumnitrit explodirt erst nach längerem Erhitzen der Schmelze. Das feste Reactionproduct besteht lediglich aus Natriumcarbonat. Propionsaures Natrium verpufft mit Natriumnitrit heftig. Auch hier kann man durch Zusatz von Soda die Reaction mässigen und in der Schmelze geringe Menge von Cyannatrium nachweisen. Ein molekulares Gemisch von neutralem weinsauren Natrium und Natriumnitrit brennt beim Erhitzen lebhaft ab, dabei zu einer porösen Kohle aufquellend. Es entweichen Wasser, Blausäure und Ammoniak, und im Rückstand ist Cyannatrium in beträchtlichen Mengen vorhanden.

Dass Natriumacetat, mit Salpeter verschmolzen, äusserst heftig explodirt, ist bekannt. Bei einigen Versuchen zeigte es sich, dass, selbst wenn man mit der gleichen Menge Soda vermischt, die Reaction noch so heftig ist, dass die Masse aus dem Tiegel geschleudert wird. Erst wenn man die Menge der Soda verdoppelt, glimmt das Gemisch beim Erhitzen lebhaft, aber ohne zu spritzen, ab. Das Reactionproduct besteht hauptsächlich aus kohlensaurem Salz. Daneben lassen sich jedoch geringe Mengen Cyannatrium und grössere Mengen von Natriumcyanat nachweisen. Auch beim Verschmelzen von Weinstein mit Salpeter

<sup>1)</sup> Ann. chim. [5] 26, 484.



entsteht leicht etwas Cyankalium. So wurde bekanntlich früher die reine Pottasche dargestellt, und auf ein solches Präparat bezieht sich offenbar die noch in die neueste Ausgabe des Deutschen Arzneibuches übernommene Prüfungsvorschrift, dass nämlich reines Kaliumcarbonat bei der Behandlung mit Ferro- und Ferri-Salz die Berlinerblau-Reaction nicht zeigen dürfe. Ueberhaupt ist es ja eine häufige Erscheinung, dass bei der Oxydation organischer Substanzen mit Salpetersäure Blausäure auftritt, so unter anderem bei der Oxydation von Chinon, bei der Reinigung des Feuchons u. s. f. Nach den geschilderten Versuchen dürfte es aber einem Zweifel kaum noch unterliegen, dass in allen diesen Fällen die Blausäure ihre Entstehung nicht unmittelbar der Salpetersäure, sondern der bei der Reaction gebildeten salpetrigen Säure verdankt. Dies zeigt sich besonders deutlich, wenn man die Mengen von Cyannatrium vergleicht, welche beim Verschmelzen von Natriumacetat und Dinatriumtartrat mit Natriumnitrit bez. Nitrat erhalten werden. Aber abgesehen hiervon scheint der vorgetragene Fall der Bildung von Cyannatrium aus Natriumacetat und Natriumnitrit noch aus dem Grunde einiges Interesse zu verdienen, als er einen möglichst einfachen Fall darstellt, welcher sich durch einige einfache Gleichungen interpretiren lässt. Man wird nämlich mit der Annahme nicht fehl gehen, dass in der ersten Phase der Reaction neben Aetznatron nitrosoessigsäures Natrium entsteht:



Dieses Salz zerfällt dann glatt in freie Blausäure und in Natriumbicarbonat:



Die Blausäure vereinigt sich nun nur zum Theil mit dem Natriumhydroxyd zu Cyannatrium; der grössere Theil derselben entweicht vielmehr mit dem gebildeten Wasser in die Luft, während der Rest des Aetznatrons mit dem Bicarbonat Soda bildet. Das schliessliche feste Reactionsproduct besteht sonach aus Natriumcarbonat und Cyannatrium.

Göttingen, im Februar 1897.

111. Wilhelm Kerp: Ueber substituirte Amin-  
säuren und Imide der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. März.)

In der letzten Abhandlung, welche Auwers über seine interessanten Untersuchungen in der Gruppe der Bernstein- und Glutar-Säuren veröffentlicht hat<sup>1)</sup>, beschreibt derselbe auch die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure und einige substituirte Aminsäuren und Imide derselben. Ich habe vor etwa 8 Jahren gleichfalls Gelegenheit gehabt, mich mit dem Studium dieser Substanzen zu beschäftigen. Die dabei gewonnenen Resultate sind jedoch nur in meiner Dissertation<sup>2)</sup> kurz zusammengestellt, aber anderweitig nicht veröffentlicht worden. Eine Vergleichung meiner Resultate mit denen von Auwers ergab nun die auffällige Verschiedenheit, dass die Schmelzpunkte der einzelnen Anilsäuren von demselben ohne Ausnahme um etwa 20° höher gefunden worden sind, als ich sie bei diesen Substanzen beobachtet habe, während unsere Angaben über die Schmelzpunkte der einzelnen Anile durchaus mit einander übereinstimmen. Ich habe mich daher für verpflichtet gehalten, meine früheren Beobachtungen einer Prüfung zu unterziehen, um so mehr, als vor Kurzem der von mir für die Anilsäure angegebene Schmelzpunkt 167–168° von Bredt und Rübel<sup>3)</sup> bestätigt worden ist.

Die zu meinen jetzigen Versuchen verwandte asymmetrische Dimethylbernsteinsäure wurde daher nach den Angaben von Auwers zweimal aus stark schwefelsaurer Lösung mit Wasserdampf übergetrieben, und die aus den fractionirt aufgefangenen Destillaten gewonnene Säure vier Mal aus Wasser umkrystallisirt. Sie wurde so in ausgezeichnet ausgebildeten, glänzenden, durchsichtigen Krystallen erhalten, welche in Uebereinstimmung mit Auwers glatt bei 140 bis 141° schmolzen. Das aus der Säure durch Erhitzen und Rectification unter gewöhnlichem Druck dargestellte Anhydrid ging vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 225.5–226° über. Auwers fand den Siedepunkt unter 741 mm Druck bei 224° und unter 22 mm bei 117°, den Schmelzpunkt bei 29°. Ich habe früher angegeben: Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck 226°, unter 12 mm Druck 105°, Schmelzpunkt 26–28° und Erstarrungspunkt 25.5°. Das Anhydrid ist gegen Hitze ungemein beständig; es destillirt, wie ich seiner Zeit fand, unter dem Druck einer vorgelegten Quecksilbersäule von 400 mm unzersetzt bei 262°. Die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure spaltet beim Er-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 292, 184.

<sup>2)</sup> Bonn 1890, S. 5–21.

<sup>3)</sup> Rübel, die Condensation des Acetons mit Alkalien, Inaug.-Diss., Bonn 1896, S. 35.



hitzen nicht, wie die gewöhnliche Bernsteinsäure, neben Wasser Kohlendioxyd ab.

Die Anilsäure und ihre Homologen habe ich früher so dargestellt, dass zu einer ätherischen Lösung des Anhydrids die äquimolekulare Menge der betreffenden Base gleichfalls in ätherischer Lösung hinzugefügt wurde, während Auwers als Lösungsmittel Benzol verwendet hat. Für die jetzigen vergleichenden Versuche wurden die Anil-, die *o*- und *p*-Tolil-Säure unter Verwendung beider Lösungsmittel dargestellt. Hierbei zeigte es sich, dass beim Vermischen der benzolischen Lösungen von Anhydrid und Base die Säuren sofort als dichte weisse Niederschläge ausfallen, und das Ganze alsbald zu einer Gallerte erstarrt, welche, abgesaugt und auf Thontellern getrocknet, ein Magma von glänzenden weissen Schuppen bildet. Dagegen vergeht nach dem Vermischen der ätherischen Lösungen erst eine mehr oder minder lange Zeit, ehe die Säuren entstehen; die Lösung bleibt eine Zeit lang klar, und dann beginnen die Säuren zu krystallisiren. Diese sind, wie die früheren Analysen beweisen, sofort rein und wurden daher nicht mehr umkrystallisirt, sondern direct zur Bestimmung der Schmelzpunkte verwandt. Die Bestimmung wurde so ausgeführt, dass man bis etwa 20° unter den Schmelzpunkt schnell erhitze, dann die Lampe entfernte, so lange noch das Thermometer stieg, und nun mit kleiner Flamme bis zum Schmelzen erwärmte.

In der That wurden nun an den neuerdings aus Aether erhaltenen Präparaten bei der geschilderten Art des Erhitzens die früher beobachteten Schmelzpunkte wenigstens sehr angenähert wieder gefunden. Die aus Benzol gewonnenen Säuren, in der gleichen Weise erhitzt, schmelzen ebenfalls etwa 20° tiefer, als Auwers angiebt, wenn auch immer einige Grade höher, als die Säuren aus Aether. Jedenfalls bestätigte sich aber die anfangs gehegte Vermuthung nicht, dass durch die Verwendung der verschiedenen Lösungsmittel die beiden denkbaren Isomeren der Anilsäuren entstanden seien. Es zeigte sich vielmehr, dass das Schmelzen dieser Substanzen durchaus von der Art des Erhitzens, der Menge der Substanz, der Weite des Schmelzröhrchens abhängig ist, dass man an ihnen einen niedrigsten und einen höchsten und innerhalb dieses Intervalles fast jeden beliebigen Schmelzpunkt beobachten kann. Hiernach ist es nicht mehr auffallend, wenn von Auwers der Schmelzpunkt, z. B. der Anilsäure zu 189° bzw. 190 bis 191°, von Béhal<sup>1)</sup> zu 185° und von mir zu 167—168° angegeben worden ist. Dieses Verhalten findet vielmehr seine einfache Erklärung darin, dass die Anilsäuren unter Wasserabspaltung schmelzen und hierbei in ihre Anhydride, die Anile, übergehen. Die Anilsäuren der asymmetrischen Dimethylberusteinsäure sind daher nur neue Beispiele

<sup>1)</sup> Compt. rend. 121, 216, 466.



dafür, dass uns die gebräuchliche, an sich wenig exacte Methode der Schmelzpunktbestimmung im Stich lässt oder doch zu besonderer Vorsicht zwingt, wenn es sich um Substanzen handelt, welche beim Schmelzen Wasser abspalten. Hierauf hat auch Bredt<sup>1)</sup> bei Gelegenheit seiner Untersuchung der Camphoron- und Trimethylbernstein-Säure besonders nachdrücklich hingewiesen, und Graebe<sup>2)</sup> hat vor Kurzem nochmals festgestellt, dass man das Schmelzen der Phtalsäure bei jeder beliebigen, zwischen 180—200° liegenden Temperatur bewirken kann.

Im Folgenden sind die Eigenschaften der einzelnen Anilsäuren und der Anile kurz zusammengestellt:

**Anilsäure.** a) aus Aether. Die ätherische Lösung bleibt etwa 5 Minuten klar; dann krystallisiren weiche, silberweisse Blättchen von prachtvollem Glanz, welche, mit Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet, bei 169° (früher 167—168°) bei langsamem und bei sehr schnellem Erhitzen bei 185—186° schmelzen. (Auwers 189 bezw. 190—191°).

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{15}NO_3$ .

Procente: C 65.16, H 6.79, N 6.33.

Gef. » » 65.03, » 6.99, » 6.76.

b) aus Benzol. Die Säure fällt sofort als weisser Niederschlag aus, welcher nach dem Trocknen auf Thon aus glänzenden Schüppchen besteht. Diese schmelzen bei 176—177° bezw. 185—186°. Béhal<sup>3)</sup> giebt ebenfalls 185° als Schmelzpunkt der Anilsäure an; den von Auwers gefundenen 189 bezw. 190—191° habe ich niemals beobachten können. Aus schwach verdünntem Alkohol krystallisirt die Säure beim Abkühlen in den gleichen glänzenden Blättchen, wie aus Aether, aus stärker verdünntem Alkohol in den von Auwers beschriebenen flachen Nadeln. Meistentheils wird eine gemischte Krystallisation erhalten.

Bredt und Rübel<sup>4)</sup> haben kürzlich die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure durch Oxydation des Isophorons,  $C_9H_{14}O$ <sup>5)</sup> erhalten. Die aus diesem Präparat in ätherischer Lösung gewonnene Anilsäure schmolz nach ihrer Beobachtung — meiner früheren Angabe entsprechend — bei 167—168°. Wie ich in einer demnächst erscheinenden Abhandlung in den Annalen zeigen werde, haben Hr. Dr. Müller und ich die *as*-Dimethylbernsteinsäure gleichfalls aus Isophoron erhalten und den Schmelzpunkt der daraus dargestellten Anilsäure bei 169° bezw. 185° beobachtet.

*o*-Tolilsäure. Diese Säure ist von Auwers nicht beschrieben worden. Aus Benzol fällt sie sofort als weisser Niederschlag, der,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 202, 118.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 2802.

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> l. c.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 290, 123.

auf Thon getrocknet, wie die Anilsäure aus kleinen, glänzenden Schuppen besteht und bei 146—147° bzw. 154—155° schmilzt. Aus absolutem Alkohol krystallisirt die Säure in den gleichen Tafeln, wie das aus Aether erhaltene Präparat. Die ätherische Lösung von *as*-Dimethylbernsteinsäureanhydrid und *o*-Toluidin bleibt mehrere Stunden klar. Allmählich krystallisirt die neue Säure in ausgezeichnet ausgebildeten, durchsichtigen, sechskantigen, flachen Tafeln, welche bis zu 1/2 cm lang und breit werden und grösstentheils mit einer Kante zusammen gewachsen sind. Diese Tafeln schmelzen bei 143 bis 143.5° (früher 142—143°) bzw. 154—155°. Aus absolutem Alkohol kommt die Säure in den vorbeschriebenen Tafeln heraus; verdünnter Alkohol eignet sich nicht zum Umkrystallisiren, da die Substanz beim Erwärmen damit Toluidin abspaltet, wie am Geruch deutlich zu erkennen ist.

Analyse der ursprünglichen, aus Aether erhaltenen Substanz. Berechnet für  $C_{13}H_{17}NO_3$ .

Procente: C 66.38, H 7.23, N 5.96.

Gef.                    » 66.36, » 7.41, » 5.88.

*p*-Tolilsäure. Die Säure entsteht sowohl in ätherischer, wie in Benzollösung sofort und gleicht in ihrem Aussehen durchaus der Anilsäure. Das Präparat aus Aether schmilzt bei 161—162° (früher 160—161°) bzw. 181°, das aus Benzol bei 167—168° bzw. 181°.

Auwers giebt die Schmelzpunkte 180 bzw. 185° an. Allein ich habe wie bei der Anilsäure niemals diesen hohen Schmelzpunkt erreichen können. Aus absolutem Alkohol krystallisiren beide Präparate in langen, glänzenden Nadeln, bei welchen die Schmelzpunkte 168 bis 169° bzw. 181° beobachtet worden sind. Die ursprüngliche, aus Aether erhaltene Substanz ist früher analysirt worden:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{17}NO_3$ .

Procente: C 66.38, H 7.23, N 5.96.

Gef.                    » 66.60, » 7.46, » 5.97.

Innerhalb der angegebenen Grenzen sind bei diesen drei Anilsäuren die verschiedensten Schmelztemperaturen gefunden worden; so bei der Anilsäure besonders zwischen 178—184°, bei der *o*-Tolilsäure zwischen 148—151° und bei der *p*-Säure zwischen 176—178°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens und der angewandten Menge Substanz.

Ausser diesen Säuren hat Auwers noch die  $\beta$ -Naphtilsäure als seidenglänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol mit dem Schmelzpunkt 181° beschrieben. Ich habe früher sowohl die  $\alpha$ - wie die  $\beta$ -Naphtilsäure dargestellt, diese Säuren jetzt aber nicht wieder bereitet, so dass ich mich mit einer kurzen Wiedergabe meiner früheren Mittheilungen begnüge.

Die  $\alpha$ -Naphtilsäure krystallisirte gleich der *o*-Tolilsäure aus Aether allmählich in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche

sich am Licht röthlich färbten und langsam erhitzt bei 154 — 155° schmolzen.

Die  $\beta$ -Naphthilsäure wurde wegen der Schwerlöslichkeit des  $\beta$ -Naphtylamins in Aether in Chloroformlösung dargestellt und fiel sofort als voluminöser, glänzend-weisser Niederschlag, welcher sich ebenfalls beim Liegen am Licht röthlich färbte und sich bei 156 bis 157° (Auwers 181°) verflüssigte, aus. Die Analysen lieferten bei beiden Präparaten genügend stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{17}NO_3$ .

Procente: C 70.85, H 6.27, N 5.17.  
Gef. " » 71.08, 71.01, » 6.46, 6.38, » 5.11, 5.08.

Die den Anilsäuren entsprechenden substituirten Imide der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure hat Auwers durch Erhitzen der Anilsäuren über ihren Schmelzpunkt dargestellt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Ich verfuhr zur Bereitung dieser Substanzen so, dass ich die Anilsäure mit dem 4- bis 5-fachen der berechneten Menge Acetylchlorid bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung auf dem Wasserbad erwärmt, aus der erhaltenen Lösung das überschüssige Acetylchlorid im Vacuum abdestillirt und den festen Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt habe. Da sich die Angaben von Auwers über die Eigenschaften dieser Substanzen vollkommen mit meinen Beobachtungen decken, so wiederhole ich nur ganz kurz meine früheren Angaben:

Anil. Kleine prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 85 bis 86° (Auwers 84—86°).

*o*-Tolil. Hinterblieb nach dem Abdestilliren des Acetylchlorids als zäher Syrup, ging unter 12 mm Druck constant bei 108° über und erstarrte in der zugeschmolzenen Vorlage allmählich zu einer weissen, krystallinischen Masse vom Schmelzpunkt 58—59°.

*p*-Tolil. Lange, durchsichtige, glänzende Nadeln, welche bei 112—113° (Auwers 112—113°) schmelzen.

$\alpha$ -Naphtil. Lange, weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Schmelzpunkt 135—136°.

$\beta$ -Naphtil. Kurze, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Schmelzpunkt 149—150°. Auwers fand denselben bei 147—148°.

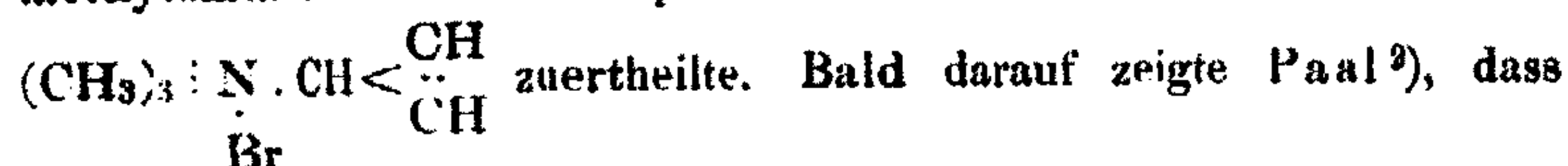
Göttingen, im Februar 1897.



112. A. Partheil und H. von Broich: Beiträge zur Kenntniss der gebromten Basen der Fettreihe.

(Eingegangen am 16. März.)

Durch Einwirkung von 2 Mol. alkoholischem Kali auf 1 Mol. Dibrompropyltrimethylammoniumbromid gelangte der Eine von uns<sup>1)</sup> zu einer Verbindung  $C_3H_3N(CH_3)_3 \cdot Br$ , welche er als Trimethintrimethylammoniumbromid ansprach und der er die Constitutionsformel



beim Behandeln von Dibrompropylammoniumbromid mit etwas mehr als 3 Mol. Natriumäthylat Propargylamin,  $C_3H_3 \cdot NH_2$ , entsteht, aus welchem mit Hilfe von salpetriger Säure Propargylalkohol erzeugt werden konnte<sup>3)</sup>. Auf Grund dieser Beobachtung glaubte Paal, auch das Trimethintrimethylammoniumbromid als Propargylderivat ansprechen zu dürfen. Wir beabsichtigten nun, die Frage nach der Constitution des Trimethintrimethylammoniumbromids zu beantworten, als wir die Versuche in Angriff nahmen, deren Ergebnisse im Nachstehenden kurz geschildert werden sollen.

Zunächst versuchten wir Trimethinmethylammoniumhydroxyd durch Erhitzen für sich zu spalten. Dabei fanden wir, dass die Base im Vacuum destillirt werden kann, ohne dass es jedoch gelang, dieselbe völlig rein zu erhalten. Sie bildet übrigens, ausser dem früher l. c. beschriebenen Goldsalz, auch ein Platindoppelsalz  $[C_3H_3 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Cl]_2PtCl_4$ , welches aus der mit Chlorsilber behandelten Lösung des Bromids in Form feiner, braunrother Nadeln oder, bei langsamem Verdunsten, in harten, wohl ausgebildeten, säulenförmigen Krystallen erhalten wird, die in Alkohol unlöslich sind. Das Pikrat bildet gelbe, federartig angeordnete Nadeln, welche in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leichter löslich sind.

Beim Erhitzen des Trimethintrimethylammoniumhydroxyds wurde Trimethylamin als eines der Spaltungsproducte nachgewiesen. Dass das andere Spaltungsproduct Propargylalkohol nicht sein kann, wurde ebenfalls erwiesen. Die Spaltung ist aber immer nur eine partielle, so dass es uns nicht gelang, die Natur dieses zweiten Spaltungskörpers festzustellen.

Die Darstellung von Methylallylamin aus Allylbromid und Methylamin gelingt nicht. Bei der Einwirkung eines Moleküls Allylbromid auf zwei Moleküle Methylamin in wässriger Lösung bei 100° ent-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 268, 155.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 3080.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 3039.

steht neben bromwasserstoffsäurem Methylamin Diallylmethylamin,  $N(CH_3)(C_3H_5)_2$ . Dieses ist eine farblose, bei  $112^\circ$  siedende Flüssigkeit.

Dagegen erhält man Methylallylamin leicht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Allylamin. Zur Trennung von beigemischtem Allylamin wurde das Methylallylamin in die Nitrosoverbindung,  $C_3H_5 \cdot N \left\langle \begin{array}{l} NO \\ CH_3 \end{array} \right.$ , ein gelbliches, alkalisch reagirendes Oel, übergeführt, welches in Wasser ziemlich beträchtlich löslich ist und bei  $170-174^\circ$  siedet. Aus der Nitrosoverbindung wurde durch Kochen mit concentrirter Salzsäure und Destillation mit Kalihydrat das Methylallylamin als wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit gewonnen, welche bei  $64-66^\circ$  siedet und mit Wasser unter Erwärmung in allen Verhältnissen mischbar ist. Methylallylammoniumplatinchlorid,  $[C_3H_5 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot HCl]_2 PtCl_4$  bildet gelbe, bei  $164^\circ$  schmelzende Krystalle, welche wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, nicht in Alkohol löslich sind.

Dibrompropylmethylammoniumbromid,  $C_3H_5Br_2 \cdot NH_2 \cdot CH_3$ ,  
Br

entsteht durch Addition von 2 Atomen Brom an 1 Mol. Methylallylammoniumbromid. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in farblosen, sternförmig gruppirten, säulenförmigen Krystallen, welche unter leichter Braunfärbung bei  $179^\circ$  schmelzen. In kaltem Alkohol sind sie schwer, in Wasser sehr leicht, nicht aber in Aether löslich. Dibrompropylmethylammoniumplatinchlorid,  $[C_3H_5Br_2 \cdot NH(CH_3)HCl]_2 PtCl_4$ , fällt als krystallinischer Niederschlag, wenn man die Lösung des Bromids in der Kälte mit Chlorsilber behandelt und das Filtrat mit Salzsäure und Platinchloridlösung versetzt. Das analog dargestellte Goldsalz,  $C_3H_5Br_2 \cdot NH(CH_3)HCl \cdot AuCl_3$ , scheidet sich zunächst als Oel ab, das beim Reiben mit einem Glasstab krystallinisch erstarrt. Gelbe Krystalle, in kaltem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.

Die Bildung von Dimethylallylamin,  $C_3H_5 \cdot N(CH_3)_2$ , wurde nicht beobachtet, als wir 1 Mol. Allyljodid auf 2 Mol. Dimethylamin in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder auch bei  $70^\circ$  einwirken liessen. Ebenso wenig bildete sich diese Base bei der Einwirkung von 1 Mol. Allylbromid auf 8 Mol. Dimethylamin in wässriger Lösung bei  $100^\circ$ . Die Einwirkung von 1 Mol. Allylbromid auf 1 Mol. Dimethylamin in alkoholischer Lösung lieferte sowohl in der Kälte, als auch bei  $100^\circ$  nur Spuren von Dimethylallylamin. In grösserer Menge entsteht diese Base bei Anwendung von 1 Mol. Allylbromid auf 2 Mol. Dimethylamin in 70-proc. alkoholischer Lösung und bei 24-stündigem Erhitzen. Allyldimethylammoniumplatin-



chlorid,  $[\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$ , stellt, aus heissem, salzsäurehaltigen Wasser umkrystallisirt, rothbraune Krystalle dar, die in Alkohol unlöslich sind.

Durch Addition von Brom liefert das Allyldimethylammoniumbromid das Dibrompropyldimethylammoniumbromid,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HBr}$ . Es ist in Wasser leicht löslich; in kaltem absoluten Alkohol löst es sich schwer, in siedendem leichter und krystallisirt aus letzterem in sternförmig gruppirten, langen Nadeln aus. In Aether ist es unlöslich und es milzt unter Zersetzung bei  $188-189^\circ$ . Mit überschüssigem Brom bildet es ein in prächtigen, gelb-röthlichen Nadeln sich abscheidendes, allerdings sehr zersetzliches Perbromid.

Behandelt man das Bromid bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorsilber, so erhält man das Chlorid,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$ . Dieses krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen, bis 2 cm langen Nadeln, die in Wasser leicht, in kaltem absolutem Alkohol schwer, leichter in heissem löslich sind; bei  $185^\circ$  zersetzt es sich unter Schmelzen, nachdem es sich bei etwa  $175^\circ$  schon braun gefärbt hat.

Bei Wasserbadwärme bleibt die Einwirkung des Chlorsilbers auf das Bromid nicht auf den Austausch des Broms am Stickstoff beschränkt, sondern es wird auch Brom in der Seitenkette gegen Chlor vertauscht.

Das Platinsalz,  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$ , bildet, aus heissem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, gelbe Krystalle, welche in Wasser schwer, leichter in der Wärme, nicht in Alkohol löslich sind. Das Goldsalz,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HAuCl}_4$ , krystallisirt in röthlich-gelben Krystallen, die in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich sind und sich auch in Alkohol ziemlich reichlich lösen.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibrompropyldimethylammoniumbromid konnte ein einheitlicher Körper nicht isolirt werden. Es musste daher der Weg, durch fortschreitende Methylierung zu dem Trimethintrimethylammoniumbromid zu gelangen, als aussichtslos aufgegeben werden. Es schien uns nunmehr angezeigt, zu versuchen, unser Ziel mit Hilfe der Aethylivate zu erreichen.

Allylbromid und Triäthylamin addiren sich, wie bereits Reboul<sup>1)</sup> zeigte, zu Allyltriäthylammoniumbromid. Dieses bildet mit Brom ein ausgezeichnet krystallisirendes Perbromid,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br} + 2\text{Br}$ . Rothbraune Nadeln, in absolutem Alkohol schwer, in Wasser und in Aether nicht löslich. Bei der Reduction mit Alkohol liefert dieses Perbromid das Dibrompropyltriäthylammoniumbromid,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ . Durch Uebersichten der alkoholischen Lösung

<sup>1)</sup> Jahresber. 1881, 403.



erhält man es in langen, farblosen, hygroskopischen Nadeln, welche leicht in absolutem Alkohol, sehr leicht in Wasser, nicht in Aether löslich sind. Das Platinsalz,  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ , stellt, aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, rothbraune Blättchen dar, welche in kaltem Wasser sehr wenig, leichter in heissem Wasser, nicht aber in Alkohol löslich sind und bei  $228 - 230^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Das Goldsalz,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$ , bildet lange, in Wasser fast unlösliche Nadeln.

Ein Molekül alkoholisches Kali führt das Dibrompropyltriäthylammoniumbromid in Monobromallyltriäthylammoniumbromid,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ , über, welches aus alkoholischer Lösung mittels Aether gefällt wird. Weisse, hygroskopische Kryställchen. Monobromallyltriäthylammoniumplatinchlorid,  $[\text{C}_3\text{H}_4\text{BrN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ , bildet gelbrothe Krystalle, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, nicht in Aether.

Durch Behandeln mit 2 Molekülen alkoholischem Kali liefert das Dibrompropyltriäthylammoniumbromid beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether das hygroskopische weisse Krystallmehl des Trimethintriäthylammoniumbromids,  $\text{C}_3\text{H}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ , aus dessen mit Chlorsilber umgesetzter Lösung auf Zusatz von salzsäurehaltiger Platinchloridlösung das Platinsalz,  $[\text{C}_3\text{H}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ , krystallisirt.

Wir beabsichtigen, diese Untersuchungen fortzusetzen.

Bonn, im März 1897.

### 113. A. Hantzsch: Ueber das Verhalten isomerer Diazotate gegen Benzoylchlorid.

(Eingegangen am 16. März).

Wie ich kürzlich gezeigt habe, ist der erste der drei angeblich »überzeugenden Beweise« für den Ammoniumbau der normalen Diazotate<sup>1)</sup>, welcher auf der vermeintlichen Nichtreducirbarkeit der normalen Diazotate zu Hydrazinen beruhen sollte, durch den Nachweis von mir entkräftet worden, dass sich im Gegensatz zu diesen Angaben<sup>2)</sup> normale Diazotate ebenso leicht reduciren lassen, wie Isodiazotate<sup>3)</sup>. Ein zweiter »wichtiger neuer Beweis« soll darauf beruhen, dass »mit Benzoylchlorid und Natron das normale Diazotat Nitrosobenzanilid giebt, während das Isosalz in normales Diazotat verwandelt wird«, womit

<sup>1)</sup> Blomstrand, Journ. prakt. Chem. 54, 325 ff.

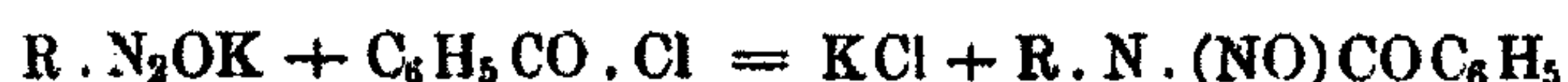
<sup>2)</sup> Bamberger, diese Berichte 29, 473 und 30, 214.

<sup>3)</sup> Hantzsch, diese Berichte 30, 339.

wieder ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Diazotaten festgestellt sein soll.

Auch diese im »Journ. f. prakt. Chem.« nur angedeuteten Versuche sind vor kurzem von Hrn. Bamberger in diesen Berichten<sup>1)</sup> ausführlich beschrieben worden; danach sollen durch Benzoylirung von normalem Diazotat zwar sehr erhebliche Mengen fast reinen Nitrosobenzanilids, aus Isodiazotat aber höchstens »äusserst geringe Mengen« des ausserdem sehr unreinen Nitrosokörpers entstehen, welche »wohl ohne Zweifel aus dem während der Benzoylirung erzeugten normalen Diazotat entstanden sind« (S. 213).

Auch bei Wiederholung dieser Versuche bin ich zu wesentlich anderen Resultaten gekommen, als Hr. Bamberger. Thatsächlich liefern Iso = Antidiazotate unter günstigen Bedingungen ebenfalls direct Nitrosoanilide, und zwar annähernd in derselben (bisweilen in genau derselben) Ausbeute, wie die normalen = Syn-Diazotate. Die allerdings sehr eigenthümliche und structurell schwierig zu deutende Reaction:



vollzieht sich also wieder bei beiden Isomeren annähernd gleich, was wiederum im Gegensatz zu obiger Behauptung mit der Annahme von Structuridentität und Stereoisomerie übereinstimmt. Ein wesentlicher Unterschied ist nur insofern vorhanden, als, wie bereits Hr. Bamberger fand und hervorhob, die nicht benzoylirten Antheile des Isodiazotats bei diesem keineswegs quantitativen Process sich in kuppelndes normales Diazotat zurückisomerisiren — welcher eigenthümlicher Vorgang sich aber ebenfalls durch Annahme von Stereoisomerie mit Rücksicht auf ähnliche Umlagerungen bei stereoisomeren Aethylenkörpern und Oximen mindestens leichter verständlich machen lässt, als bei Annahme von Structurisomerie, wonach sich  $R.N:N(OK)$  in  $R.N(OK):N$  verwandeln sollte.

Bei Beurtheilung der folgenden Einzelversuche mit beiden Diazotaten ist selbstverständlich nicht die Grösse der Ausbeute wesentlich, sondern das Verhältnis der aus dem Isodiazotat gebildeten Menge zu der aus normalem Diazotat gebildeten Menge. Die Versuche wurden meist unter möglichst gleichen Bedingungen (gleicher Temperatur, gleicher Concentration, mit gleicher absoluter Menge) ausgeführt. Absichtlich erheblich variirt wurde, aber fast stets bei Syn- und Anti-Diazotaten in gleicher Weise, bisweilen die Menge des Alkalis und des Benzoylchlorids. Bei beiden Isomeren vermehrte sowohl ein Ueberschuss von Alkali als auch ein solcher von Benzoylchlorid die Ausbeute an Nitrosoacetanilid, aber durchschnittlich gleichartig, wie sich aus den folgenden Versuchen ergibt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 211.



### 1. Benzoylirung durch viel Alkali und viel Benzoylchlorid.

a. Isodiazobenzolkalium. 0.57 g Isodiazotat in 5 g Wasser gelöst, bei  $-5^{\circ}$  in 20 g 50-procentige Kalilauge eingetragen; mit 2.0 g (dem vierfachen der berechneten Menge) Benzoylchlorid versetzt. Das durch das überschüssige Kali zum Theil ausgefällte Antisalz verwandelte sich beim Durchschütteln sehr rasch in eine gelbe Masse. Nach 15 Minuten war der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden. Das auf Thon abgestrichene Nitrosobenzanilid bildete ein sehr gut aussehendes gelbes, trocknes Pulver, welches direct bei  $63^{\circ}$ , nach dem Ausspritzen seiner Acetonlösung durch Wasser bei  $76^{\circ}$  explodirte. Seine Menge betrug 0.193 g = 26 pCt. der Theorie.

b. Normales Diazobenzolkalium. 0.5 g reines Diazoniumchlorid (äquivalent 0.57 g Diazotat) wurden mit denselben Mengen Wasser, Kali und Benzoylchlorid bei derselben Temperatur behandelt. Für die Ueberführung der 0.5 g  $C_6H_5N_2Cl$  in  $C_6H_5N_2OK$  bedarf es allerdings 0.4 g KOH; da jedoch 10 g KOH vorhanden waren, so spielt diese geringe Concentrationsänderung (9.6 statt 10 g KOH) keine irgendwie wesentliche Rolle. Die Ausbeute an Nitrosobenzanilid, das roh bei  $66^{\circ}$ , gereinigt bei  $76^{\circ}$  schmolz, betrug 0.195 g = 26.2 pCt. der Theorie, also genau so viel als die aus Isodiazotat.

Wurde die Menge des Benzoylchlorids noch mehr gesteigert, z. B. auf das Zehnfache, so erhöhte sich die Ausbeute; im letzteren Fall auf fast 70 pCt. Denn 0.58 g Isodiazotat mit 5 g Benzoylchlorid und einem Ueberschuss von Kali ergaben nach 10 Minuten langem Schütteln bei  $-5^{\circ}$  0.494 g = 57 pCt. der Theorie an Nitrosobenzanilid. Aber auch hier wie in allen anderen Fällen, kuppelte die Mutterlauge intensiv.

### 2. Benzoylirung mit berechneter Menge von Benzoylchlorid und geringem Ueberschuss von Alkali.

a. Isodiazotat. 0.57 g Salz wurden in einer Lösung von 1.5 g Kali und 25 g Wasser mit 0.5 g (1 Mol. Benzoylchlorid, aber nur bei  $0^{\circ}$  digerirt. Ausbeute an Nitrosobenzanilid vom directen Schmp.  $67^{\circ}$  0.040 g, also nur 5.2 pCt. der Theorie.

b. Normales Diazotat, aus 0.5 g Diazoniumchlorid (äquivalent 0.57<sup>0</sup> Diazotat) ergaben in der oben beschriebenen Weise unter gleichen Bedingungen ebenfalls nur eine geringe Ausbeute, nämlich 0.033 g = 4.4 pCt. der Theorie. Die Menge des Nitrosokörpers war also sehr gering; aber, worauf es ankommt, sie war nicht wesentlich verschieden, gleichviel ob normales oder Iso-Diazotat benzoylirt worden war.

Bei der Benzoylirung des Iso-Diazotats nach 1a (nicht aber nach 2a) war das Salz in Folge des starken Ueberschusses an Alkali vorher grossentheils nicht in Lösung gegangen, während das sehr



leicht lösliche normale Diazotate stets in Lösung benzoyliert worden war. Um dem Einwande zu begegnen, dass dieser Umstand für die Bildung des Nitrosokörpers nach Versuch 1a etwa wesentlich sein könnte, wurden 0.57 g Isodiazotat erst mit der nach Versuch 1a bereiteten Kalilauge, dann aber mit soviel Wasser behandelt, bis eine klare Lösung entstanden war. Aber auch alsdann entstand durch längeres Schütteln mit derselben Menge Benzoylchlorid eine zwar geringere, aber doch beträchtliche Menge Nitrosobenzanilid, nämlich 0.112 g = 15 pCt. der Theorie.

Uebrigens bedarf es zur Benzoylierung des Isodiazotats nicht unbedingt der Anwesenheit des Aetzkalis; dasselbe kann durch Kaliumcarbonat ersetzt werden. Denn als 0.57 g Isodiazobenzolkalium in einer Lösung von 20 g fünfzigprocentiger Pottaschelösung suspendirt und nach Versuch 1a benzoyliert wurden, entstand, freilich etwas langsamer und anfangs weniger rein, 0.182 g = 24.5 pCt. Nitrosokörper.

Endlich wurde noch der von Hrn. Bamberger (diese Berichte 30, 213) genau beschriebene Versuch, jedoch mit zehnmal geringerer Substanzmenge, wiederholt. Dabei wurden jedoch nicht »braune, harzige Flocken« in einer Ausbeute von ca. 1 pCt. (aus 5 g Isodiazotat 0.08 g) erhalten, sondern ein schön gelbes, trocknes Pulver, welches direct gegen 60°, nach dem Reinigen durch Aceton und Wasser bei 65° explodirte, also einen wenigstens ziemlich reinen Nitrosokörper darstellte, und in einer Ausbeute von ca. 4 pCt. entstanden war.

Der Parallelversuch mit normaler Diazotatlösung unter gleichen Bedingungen lieferte in diesem Falle allerdings mehr, nämlich etwa 8 pCt. Nitrosokörper.

Auch die isomeren *p*-Bromdiazotate verhielten sich zufolge zweier Versuche gegen Benzoylchlorid analog. Es entstand aus beiden in erheblicher und annähernd gleicher Menge ein und dasselbe, bei 79° explodirende Product, d. i. wohl zweifellos Nitroso-*p*-brombenzanilid.

Auch hier will ich nicht der Ursache nachgehen, weshalb wohl Hr. Bamberger bei anscheinend gleichen Bedingungen kein oder nur sehr wenig Nitrosoderivat erhielt. Es genügt, dass meine Versuche auch hier, wie bei der Reduction der normalen Diazotate zu Hydrazinen, positiv ausgefallen sind. Ich will auch keineswegs bestreiten, dass unter gewissen Umständen vielleicht wirklich nur das normale Diazotat Nitrosobenzanilid liefern mag; ich halte es sogar nach meinem letzt angeführten Versuch für möglich, dass normales Diazotat etwas leichter und glatter reagiren dürfte; jedenfalls steht aber fest: Auch Isodiazotate lassen sich in sehr erheblicher Menge nitrosiren, so dass die gegentheiligen Behaup-

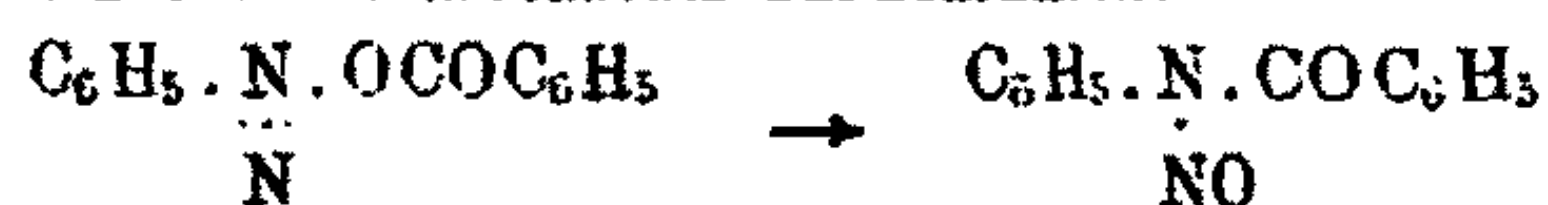
tungen, es entstünde nur eine Spur unreinen Nitrosokörpers, dabinfallen. Der Nitrosokörper lässt sich ferner aus beiden isomeren Reihen der Diazotate in fast genau gleicher Menge darstellen, so dass der angeblich gelieferte »Beweis für die sehr wesentliche Verschiedenheit der beiden Formen von Alkalisalzen« (Journ. f. prakt. Chem. 54, 330) thatsächlich nicht vorhanden ist. Der Nitrosokörper entsteht endlich unter solchen Bedingungen anscheinend ganz direct auch gerade aus dem Isosalz, dass zu der Annahme des Hrn. Bamberger, der Nitrosokörper entstehe nicht direct aus unverändertem Isosalz, sondern indirect aus dem vorher durch Isomerisation entstandenen normalen Salz, wenigstens auf Grund der bisherigen Versuche gar keine Veranlassung vorliegt. Damit wird auch den Versuchen der Herren Bamberger und Blomstrand, diese merkwürdige Reaction und den angeblichen Reactionsunterschied zu erklären, die wesentlichste experimentelle Grundlage entzogen, so dass ich auf diese Punkte nicht einzugehen brauche.

Nach meiner Ansicht dürfte man sich von der Bildung des Nitrosobenzanilids aus beiden Diazotaten<sup>1)</sup> etwa folgende Vorstellung machen:

Die beiden structuridentischen Substanzen reagiren als  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot O + K$  mit  $C_6H_5CO \cdot Cl$ ; in dem Maasse, als  $(K + Cl)$  gebildet wird, reagirt der jetzt nicht mehr als Anion existenzfähige Complex  $C_6H_5NNO$  mit der Benzoylgruppe, bildet aber (aus denselben uns noch unbekanntem Gründen, aus denen z. B. Antidiazotat  $R \cdot N : N \cdot OK$  sich durch  $CH_3J$  in  $R \cdot NCH_3 \cdot NO$  verwandelt) nicht den »Sauerstoffäther«  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OCOC_6H_5$  (Diazobenzolbenzoyl), sondern den »Stickstoffäther«  $C_6H_5 \cdot N(COC_6H_5) \cdot NO$ , d. i. Nitrosobenzanilid.

Die zweite eigenthümliche Thatsache, welche structurell kaum erklärlich ist, nämlich die Verseifung des Nitrosobenzanilids zu normalem Diazotat, lässt sich gerade auf Grund meiner sterischen Entwicklungen über die Diazokörper recht gut verständlich machen: Auch echte secundäre Nitrosamine mit der Gruppe  $: N \cdot NO$  vermögen

<sup>1)</sup> Hr. Blomstrand will (Journ. f. prakt. Chem. 54, 329) die Verwandlung des normalen Diazotats in Nitrosobenzanilid auf eine Umlagerung des primär gebildeten Diazoniumbenzoyls zurückführen:



Dass diese zudem sehr sonderbare Atomwanderung des Sauerstoffs nicht stattfindet, habe ich experimentell nachweisen können. Denn die aus Diazoniumchlorid und Silberbenzoyl hergestellte Lösung von echtem Diazoniumbenzoyl lieferte unter den verschiedensten Bedingungen niemals auch nur eine Spur von Nitrosobenzanilid, sondern verhielt sich genau wie die Lösungen aller anderen Diazoniumsalze.

bisweilen Salze zu bilden; so z. B. das von E. Naf vor längerer Zeit dargestellte Nitroso-Methylimidthiazolin<sup>1)</sup>, wobei wohl, wenigstens primär, die Gruppe  $:N.N\begin{smallmatrix} <OK \\ OH \end{smallmatrix}$  entstehen dürfte. Nimmt man nun für das Nitrosobenzanilid die Bildung eines analogen intermediären Additionsproductes  $C_6H_5CO\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ >N.N\begin{smallmatrix} <OH \\ OK \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$  an, welches secundär in Benzotat und Diazotat zerfällt, so werden sich die Gruppen  $C_6H_5CO$  und  $OK$  in Nachbarstellung abspalten, so dass die an den Stickstoff gebundenen bleibenden Gruppen  $C_6H_5$  und  $OH$  ebenfalls in Nachbarstellung fixirt bleiben: es wird also benachbartes, d. i. Syn- oder normales Diazotat resultiren:



Zu dem dritten Beweise Blomstrand's, wonach die Bildung ein und desselben »Diazoniumoxyds«,  $R.\begin{smallmatrix} N \\ N \end{smallmatrix}.O.\begin{smallmatrix} N \\ N \end{smallmatrix}.R$ , sowohl aus

Diazoniumsalz und Alkali als auch aus normalem Diazotat und Essigsäure für den analogen Bau von Diazoniumsalz und normalem Diazotat, also »in beiden Fällen für wahre Diazoniumbindung sehr entschieden zeugt«, bemerke ich nur erstens, dass die fraglichen Oxyde ihrem ganzen Verhalten nach keine Diazoniumoxyde, sondern vielmehr Diazooxyde  $R.N:N.O.N:N.R$  und als solche den Bisdiazonamidokörpern  $R.N:N.NH.N:N.R$  verwandt sind; zweitens, dass, wenn man derartige Reactionen für beweiskräftig hält, man im Gebiete der Diazokörper so ziemlich alles beweisen könnte, was man beweisen wollte.

Für die Ausführung der obigen Versuche statue ich auch hierdurch meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. M. Schmiedel, meinen besten Dank ab.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 265, 117.



#### 114. W. Muthmann und E. Seitter: Untersuchungen über den Schwefelstickstoff.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 20. März).

Vor einiger Zeit beschrieb der Eine von uns in Gemeinschaft mit A. Clever<sup>1)</sup> einige Versuche über die Einwirkung von Brom auf Schwefelstickstoff,  $N_4S_4$ , welche ergaben, dass man direct zwei wohl charakterisirte, schön krystallisirte Substanzen erhält, denen die Formeln  $N_4S_4Br_4$  und  $N_4S_4Br_2$  zukommen. Wir theilten damals mit, dass wir beabsichtigten, auch die Einwirkung von Chlor und Jod auf den Schwefelstickstoff näher zu studiren; obwohl diese Untersuchungen noch nicht ganz zum Abschluss gekommen sind, sehen wir uns doch genöthigt, die bis jetzt erhaltenen Resultate kurz zu veröffentlichen, da inzwischen, offenbar durch die erwähnte Publication angeregt, Andreocci<sup>2)</sup> denselben Gegenstand aufgenommen und Einiges darüber publicirt hat.

##### 1. Schwefelstickstofftetrachlorid, $N_4S_4Cl_4$ .

Suspendirt man Schwefelstickstoff in Chloroform und leitet trockenes Chlor ein, so entsteht ein gelber, schön krystallisirender Körper, den schon Demarçay<sup>3)</sup> erhielt und welchem die empirische Formel  $NSCl$  zukommt. Nach Demarçay wäre diese Verbindung mit Thiazylchlorid zu bezeichnen. Man erhält sie bei der Darstellung in Chloroform gelöst, sie scheidet sich beim Eindampfen im Vacuum in gelben Nadelchen ab. Andreocci hat diesen Körper ebenfalls erhalten, denselben analysirt und eine Molekular-Gewichtsbestimmung ausgeführt; die richtige Formel ist  $N_4S_4Cl_4$ . Der Körper entspricht also dem oben erwähnten  $N_4S_4Br_4$ ; auch wir haben diese Substanz dargestellt und nennen dieselbe Schwefelstickstofftetrachlorid. Unsere Analysen bestätigten die angegebene Formel; der Körper ist äusserst zersetzlich und geht namentlich an feuchter Luft sehr schnell in eine schmierige, schwarze Masse über.

##### 2. Thiotrithiazylchlorid, $N_3S_4Cl$ .

Beim Erwärmen von Schwefelstickstoff mit Schwefelchlorür, das man vortheilhaft mit Chloroform verdünnt, entsteht ein schön goldgelbes, krystallinisches Pulver, das sich unter dem Mikroskop als fast einheitlich erwies; es besteht aus gerade auslöschenden, rechtwinkligen Täfelchen, die an den kürzeren Seiten in Folge von Zwillings-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 340.    <sup>2)</sup> Atti d. R. Acc. d. Lincei 1896, 5, 254.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 1860, 91, 854.

bildung fast immer eingekerbt sind. Demarçay, der den Körper zuerst erhielt, giebt die Formel  $N_3S_4Cl$  <sup>1)</sup>. Diese Formel ist richtig; doch konnten wir nach der angegebenen Methode den Körper nie ganz rein erhalten. Es hängt ihm eine amorphe Substanz an, die wir trotz mehrfacher Bemühungen nicht entfernen konnten; Auskochen mit Chloroform und mit Schwefelkohlenstoff führte nicht zum gewünschten Ziele. Die Analysen ergaben ziemlich wechselnde und unbefriedigende Resultate.

In ganz reinem Zustande erhielten wir das Chlorid durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Schwefelstickstoff, eine sehr merkwürdige Reaction, deren Mechanismus uns noch nicht klar ist. Am besten verfährt man in der Weise, dass man 5 g  $N_3S_4$  mit 20 g Acetylchlorid etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückflusskühler kocht, es bildet sich so ein intensiv gelbes, ganz einheitliches Krystallpulver, dessen Analyse auf Demarçay's Formel führte:

Analyse: Ber. Procente:	N 20.43,	S 62.28,	Cl 17.28.
Gef.	» 20.28, 21.09,	» 62.78, 61.91,	» 17.09, 18.11.

Das Chloracetyl enthält nach Beendigung der Reaction eine stickstoffhaltige, krystallisirbare organische Substanz, Schmp.  $125^\circ$ , die wir nicht näher untersucht haben; es lag uns hauptsächlich an der Reindarstellung des Schwefelstickstoffderivates.

Das Thiothiazylchlorid besitzt alle von Demarçay angegebenen Eigenschaften und können wir auf dessen Abhandlung verweisen. Eine charakteristische Reaction möchten wir noch erwähnen: Kocht man kurze Zeit mit Alkohol und setzt einige Tropfen alkoholisches Kali zu, so entsteht eine intensiv violet-rothe Färbung, die ziemlich lange anhält und selbst beim Verdünnen mit Wasser nicht sofort verschwindet. Wahrscheinlich bildet sich derselbe Körper, der entsteht, wenn man Stickstoffpentasulfid mit alkoholischem Kali behandelt. Das Chlorid ist fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; nur Essigsäureanhydrid giebt beim Kochen eine rothbraune Lösung; wir vermuthen, dass hierbei Zersetzung eintritt.

Leitet man über das trockene Product Ammoniakgas, so wird dieses zunächst begierig absorbirt; dann erfolgt schon nach wenigen Minuten eine heftige Explosion, die das Rohr zertrümmert, weshalb wir diese Reaction nicht verfolgen konnten. Auch Verdünnen des Ammoniaks mit Luft beeinträchtigt die Reaction wenig. Es wurden nun ca. 2 g Thiothiazylchlorid in Chloroform suspendirt und trockenes Ammoniak eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich unter Bildung eines weiss-gelben unlöslichen Körpers schön orangeroth; der erstere erwies sich nach dem Abfiltriren und Auswaschen als ein Gemisch von Chlorammonium und Schwefelammonium, während aus dem Filtrat

<sup>1)</sup> Compt. rend. 1880, 91, 1067.



beim Verdunsten Schwefelstickstoff,  $N_4S_4$ , krystallisirte. Diese Rückbildung des Schwefelstickstoffs aus dem Chlorproduct ist bemerkenswerth, da man eine solche sonst nicht leicht beobachtet.

### 3. Thiotrithiazylnitrat, $N_3S_4NO_3$ .

Diese Verbindung, welche Demarçay in der oben citirten Abhandlung kurz erwähnt, erhält man, indem man das oben beschriebene Chlorid in ganz concentrirter Salpetersäure auflöst und die gelbe Flüssigkeit im Vacuum eindunstet. Es entweichen Chlorverbindungen der Stickoxyde und nach entsprechendem Concentriren der Salpetersäurelösung krystallisirt der gewünschte Körper in prächtigen, schwefelgelben, durchsichtigen, bis 1 cm langen Prismen. Dieselben wurden auf dem Thonteller getrocknet; dabei muss man sehr vorsichtig sein, denn der Körper ist in ganz ausserordentlichem Grade explosiv. Schon bei schwachem Schlag, beim Reiben und beim Erwärmen zersetzt sich die Substanz mit heftigem Knall unter Feuererscheinung. Die Krystalle sind ziemlich luftbeständig, nach einigen Tagen werden sie unter Zersetzung matt und es tritt Geruch nach Stickoxyden und schwefliger Säure auf. Demarçay's Formel wurde durch unsere Analyse bestätigt.

Analyse: Ber. für  $N_3S_4O_3$ .

Procente: N 24.14, S 55.17, O 20.69.

Gef. » » 23.82, » 54.50, » 21.68 (Differenz).

In kaltem Wasser löst sich das Nitrat zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, die sich jedoch schon nach wenigen Minuten trübt und schliesslich einen amorphen, schwarzen Körper abscheidet, der zum grössten Theil aus Schwefel besteht. In anderen Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Essigäther etc. ist die Substanz völlig unlöslich. Beim Kochen mit Alkohol bildet sich unter Zersetzung des Nitrates eine rothe Flüssigkeit.

### Thiotrithiazylbromid, $N_3S_4Br$ .

Dieses Bromid lässt sich ganz wie das Chlorid erhalten; am besten arbeitet man in Schwefelkohlenstofflösung: 2 g Schwefelstickstoff und ca. 10 g Bromschwefel wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und stehen gelassen; nach 12 Stunden hatten sich schön gelbe, kleine Nadeln, unter dem Mikroskop einheitlich, mit gerader Auslöschung abgeschieden, die von Hrn. Dr. A. Clever analysirt wurden.

Analyse: Ber. für  $N_3S_4Br$ .

Procente: N 16.80, S 51.20, Br 32.00.

Gef. » » 16.99, » 51.16, » 32.06.

Die Substanz ist also vollkommen analog dem oben beschriebenen Chloride. Merkwürdig ist, dass in letzterem das Chlor direct durch Brom verdrängt werden kann; bei Behandlung des Körpers  $N_3S_4Cl$  mit Schwefelkohlenstoff und überschüssigem Brom in der Wärme er-



hielten wir ein schön goldgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver, das, auf Thonscherben im Vacuum getrocknet, folgende Analysenresultate gab.

Analyse: Ber. für  $N_3S_4Br$ .

Procente: N 16.80, S 51.20, Br 32.00.

Gef. » » 16.92, » 51.48, » 31.63.

In einer früheren Abhandlung <sup>1)</sup> erwähnte der Eine von uns, dass beim Liegen von Schwefelstickstofftetrabromid an der Luft ein bromärmeres Product entsteht, von dem indessen genaue Analysen nicht erhalten werden konnten. Auf Grund von an unreinem Material ausgeführten Analysen vermutheten wir die Formel  $N_4S_5Br_7$ . Dieselbe ist falsch; wir konnten die so erhaltene Substanz mit dem eben beschriebenen Thiotri-thiazylbromid identificiren; es entsteht also auf dem angegebenen Wege der Körper  $N_3S_4Br$ , allerdings nie in analysenreinem Zustande, wie dies ja auch nicht anders zu erwarten war.

Das Bromid bildet in reinem Zustande ein prachtvoll goldgelbes Krystallpulver, an der Luft recht beständig; in verschlossenen Gefässen kann man es wocheulang aufbewahren. Beim Erhitzen im Rohr verpufft es gelinde unter Bildung von Bromdämpfen; später sublimirt Schwefel. Beim Kochen mit Wasser entsteht Bromammonium, Schwefel und Schwefeldioxyd, mit verdünntem Alkali Ammoniak, Bromalkali, Thiosulfat und Sulfid. Auch beim Kochen mit Alkohol tritt völlige Zersetzung ein.

#### Thiotri-thiazyljodid, $N_3S_4J$ .

Dieses Salz erhält man am besten auf folgende Weise: Thiotri-thiazylchlorid wird in Eiswasser aufgelöst und zu dieser Lösung — die höchstens 1—2 Minuten lang klar bleibt — schnell eine eiskalte Jodkaliumlösung im Ueberschuss zugegeben. Es entsteht ein ziegelrother, dicker Niederschlag, den man seiner leichten Zersetzlichkeit wegen auf einem mit Eis umgebenen Trichter absaugen und schnell mit Wasser, Alkohol und Aether waschen muss. Nach dem Trocknen auf Thon im Vacuum ergab die Analyse Folgendes:

Analyse: Ber. für  $N_3S_4J$ .

Procente: N 14.14, S 43.09, J 42.76.

Gef. » » 14.28, » 43.33, » 41.75.

Eigenschaften: Auf dem angegebenen Wege dargestellt, bildet der Körper ein scheinbar amorphes, ziegelrothes Pulver; unter dem Mikroskop sieht man, dass dasselbe aus feinen Krystallnadelchen besteht, die mit dunkel-rubinothrer Farbe das Licht durchlassen. Gegen die Luftfeuchtigkeit ist die Substanz merkwürdiger Weise äusserst empfindlich, trotzdem sie aus wässriger Lösung gewonnen wurde; es scheint, dass die Zersetzung, wenn einmal eingeleitet, sich sehr schnell

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 341.

durch die ganze Masse fortsetzt. Wir haben mehrfach beobachtet, dass nach dem Einfüllen des trocknen Körpers in ein Wägegglas ohne weitere Veranlassung unter Feuererscheinung und Ausstossung von Joddämpfen plötzliche Zersetzung eintrat. Beim Erhitzen im Rohr tritt lebhaftere Verpuffung unter Ausstossung von Joddämpfen ein.

Von Wasser, Natronlauge und Ammoniak wird die Substanz in derselben Weise wie das Chlorid und das Bromid zerlegt.

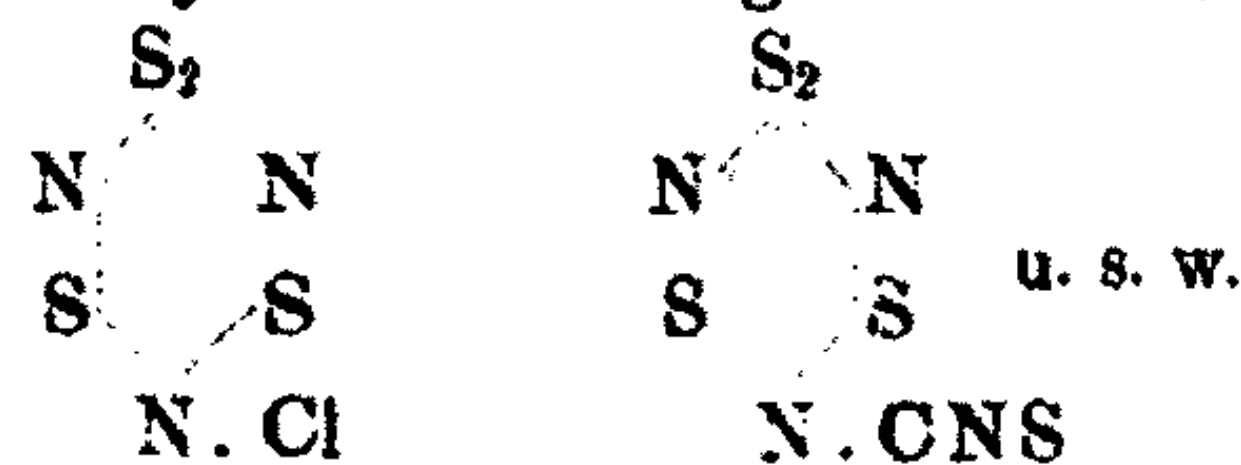
Wie das Bromid, kann man auch das Jodid in der Weise erhalten, dass man auf das Chlorid direct Jod einwirken lässt; wir verwendeten dazu eine methylalkoholische Lösung. Das Chlorid wird bald voluminös und verwandelt sich in die oben beschriebenen, prächtig rubinrothen Nadeln; ganz chlorfrei konnten wir die Substanz auf diesem Wege allerdings nicht erhalten.

#### Thiotritiazylrhodanid, $N_3S_4CNS$ .

Löst man das Chlorid oder das Nitrat in Eiswasser und setzt eine Rhodankaliumlösung zu, so bildet sich nach kurzer Zeit ein schön krystallisirtes Product, das aus ziemlich grossen, hellbroncefarbenen, lebhaft glänzenden Krystallblättern besteht; unsere Analyse bestätigte obige Formel. Dieses Salz ist völlig luftbeständig und ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, so dass es sich zu einer Molekulargewichtsbestimmung eignet, die wir demnächst auszuführen gedenken.

#### Schlussbemerkung.

Aus obigen Untersuchungen geht zweifellos hervor, dass Schwefel und Stickstoff ein eigenartiges Radical von der Formel  $N_3S_4$  bilden, das genau wie das Ammonium Salze zu bilden vermag, von denen einige, besonders das Nitrat und das Rhodanid, recht beständig sind. Wir vermuthen, dass jenen Salzen folgende Formeln zukommen:



Die Gründe für diese Vermuthung denken wir in einer späteren Abhandlung zu veröffentlichen; wir wollen zunächst unsere Versuche über die beschriebenen Körper vervollständigen. Jedenfalls möchten wir bitten, uns dieses Gebiet, das viel schwierige Vorarbeiten erforderte, noch für einige Zeit zu überlassen.

## 116. Eduard Buchner: Ueber Pseudophenylessigsäure.

[Zweite vorläufige Mittheilung. Aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 18. März.)

Das Einwirkungsproduct von Diazoessigester auf Benzol, der Pseudophenylessigester, liefert bei mehrwöchentlichem Liegen mit concentrirtestem Ammoniak ein gut krystallisirendes Amid, das Pseudophenylacetamid<sup>1)</sup>, welches als Ausgangspunkt für die Darstellung weiterer charakteristischer Derivate geeignet schien. In der That haben sich diese Hoffnungen erfüllt.

Das Pseudophenylacetamid, selbst noch ganz analog dem Pseudophenylessigester constituirt — es giebt dieselbe roth-blaue Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure und wird schon an der Luft oxydirt — liefert bei der Verseifung durch kochendes wässriges Alkali in nahezu theoretischer Ausbeute eine krystallisirende Säure, welche zwar die empirische Zusammensetzung und die Molekulargrösse mit der Pseudophenylessigsäure, nicht aber deren Constitution theilt; sie verändert sich nicht an der Luft und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Färbung. Folgende Tabelle giebt eine vergleichende Uebersicht zwischen Phenylessigsäure, Pseudophenylessigsäure und dem neuen Isomeren, der Isophenylessigsäure.

	Phenylessigsäure	Pseudophenylessigsäure	Isophenylessigsäure
Schmelzpunkt	76°	Oel	71°
An der Luft	unverändert	verharzt sofort	unverändert
Permanganat in Sodalösung	unverändert	momentan entfärbt	momentan entfärbt
Amid, Schmp.	155°	141°	129°
Mol.-Gew. des Amids	135 (ber.)	130 (gef.)	133 (gef.)

Die Isophenylessigsäure zeigt Additionsreactionen wie eine gewöhnliche ungesättigte Verbindung; durch Bromwasserstoff in Eisessiglösung gelangt man schrittweise zum Mono- und zum Di-Hydrobromid, zwei gut krystallisirenden Substanzen. Selbst das Dihydrobromid erweist sich Permanganat gegenüber noch als ungesättigter Körper; es sind deshalb in der Isophenylessigsäure mindestens drei doppelte oder gleich diesen leicht sprengbare einfache Kohlenstoffbindungen anzunehmen. Im Dihydrobromid gelingt es mittels

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 109.



Natriumamalgam die Bromatome gegen Wasserstoff zu vertauschen. Die so erhaltene, bromfreie, ungesättigte, ölige Tetrahydroisopropylsäure wurde direct weiter mit Natrium in siedender Amylalkohollösung behandelt, was zu einem gegen Permanganat beständigen öligen Producte führte. Es hat sich ergeben, dass dasselbe nicht einheitlicher Natur ist, wodurch die Untersuchung ausserordentlich erschwert wurde<sup>1)</sup>. Bisher sind als Bestandtheile des Reductionsproductes eine ölige, intensiv schweissartig riechende Säure — bei weitem die Hauptmenge — sowie eine in Nadeln krystallisirende, geruchlose, aber mit Wasserdampf flüchtige Säure vom Schmp. 124—126° erkannt worden; beide Verbindungen sind gesättigt.

Die ölige Säure, wahrscheinlich die gesuchte Hexahydroisopropylsäure, wurde zur weiteren Charakterisirung in das Amid übergeführt, welches unscharf bei 184—186° schmilzt und den erwarteten Stickstoffgehalt besitzt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{15}NO$ .

Procente: N 9.93.

Gef.        «        « 10.29.

Dieses Amid unterscheidet sich durch seinen Schmelzpunkt von den bisher bekannten isomeren Hexahydroisopropylsäureamiden; das Amid der Hexahydroisopropylsäure ist noch unbekannt; ferner muss die neue Substanz auch mit dem isomeren Heptamethylencarbonensäureamid verglichen werden, zu dessen Darstellung bereits Vorbereitungen getroffen sind.

Die krystallisirende Säure vom Schmp. 124—126° gab bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel  $C_8H_{10}O_2$  ziemlich gut stimmen; in Anbetracht ihrer Beständigkeit gegen Permanganat wäre sie demnach als Pentamethylencarbonensäure (Cyclopentanmethylsäure) zu betrachten, die jedoch von ihren Entdeckern als Oel beschrieben wird<sup>2)</sup>. Weitere Versuche müssen Aufklärung bringen.

Bezüglich der Constitution des Ausgangsmateriales lässt sich aus der Existenz dieser verschiedenen Abkömmlinge bis jetzt kein weiterer Schluss ziehen, als der, dass die Isopropylsäure die normalen Eigenschaften einer ungesättigten Säure oder einer theilweise hydrirten

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich trägt an diesem ungewöhnlichen Verlauf der Reduction die Unbeständigkeit des Dihydrobromids Schuld, welches sich zwar vollkommen unzersetzt aus Aether umkrystallisiren lässt, in Berührung mit heissem Wasser aber bald in ein unarquickliches Harz übergeht; bei der Reduction des Dihydrobromids in wässriger, heisser Lösung durch Natriumamalgam unter Kohlensäureeinleitung macht sich auch ein sehr intensiver, unangenehmer Geruch bemerklich und beweist das Auftreten einer Nebenreaction.

<sup>2)</sup> J. Wislicenus und C. Gärtner, *Annalen der Chem.* 275, 337.

Benzolcarbonsäure besitzt, während in der Pseudophenylessigsäure eine besonders bewegliche Atomverkettung vorhanden sein muss, die ihre leichte Isomerisation, ihre Oxydirbarkeit durch den Luftsauerstoff, sowie den eigenthümlichen Farbenschlag ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure bedingt.

Letzteren hat Herr Dr. Oscar Unger dahier spectralanalytisch untersucht und berichtet darüber freundlichst Folgendes:

»Die Lösung des Pseudophenylessigesters in concentrirter Schwefelsäure (1 Tropfen in 20 ccm) ist anfänglich kirschroth, färbt sich jedoch innerhalb weniger Minuten violett und wird schliesslich rein blau, mit mässig starker Fluorescenz. Die an dieser Lösung beobachteten Absorptionserscheinungen sind ungemein charakteristisch. Die Lösung lässt zuerst nur rothes Licht durch; binnen Kurzem tritt auch das violette Spectrum auf und verbreitert sich langsam ins Blaue und Grüne, während das rothe Spectrum schliesslich ganz verschwindet.

Die entsprechend verdünnte, frisch bereitete Lösung zeigt 3 Bände mit den Maxima  $\lambda=670$  (roth),  $\lambda=575$  (gelb) und  $\lambda=525$  (grün), sowie eine vage Absorption im Violet (die Wellenlängen sind an einem gewöhnlichen Spectralapparat festgestellt und demgemäss nur angenähert richtig). Je blauer die Lösung beim Stehen wird, desto mehr tritt das Band im Grün zurück und verschwindet schliesslich ganz, während das rothe Spectrum vollkommen absorbirt wird und das Band  $\lambda=575$  ungeändert bleibt.»

Es ist wahrscheinlich kein Zufall, sondern beruht auf ähnlicher Constitution der wirksamen Substanzen, dass sich von Baeyer's Dihydrobenzol<sup>1)</sup> in Alkohol-Schwefelsäure ebenfalls mit blauer Farbe auflöst, wie sie hier als Endfärbung auftritt.

#### Pseudophenylacetamid, $C_7H_7 \cdot CO NH_2$ .

Pseudophenylessigester wird mit  $3\frac{1}{2}$  Theilen bei  $0^\circ$  gesättigtem wässrigen Ammoniak 4 Wochen in Einschmelzröhren liegen gelassen. Es scheiden sich grosse dünne Tafeln des Amids aus. Vor dem Oeffnen wird auf  $0^\circ$  abgekühlt. Die Ausbeute beträgt etwa 30 pCt. des Esters und sinkt bei längerer Einwirkung des Ammoniaks wieder beträchtlich; Erwärmen auf dem Wasserbad zur Beschleunigung der Einwirkung ist ganz zu verwerfen. Die Mutterlauge enthält noch erhebliche Quantitäten fester Substanz, aber anscheinend ein Gemenge verschiedener Amide. Pseudophenylacetamid wird entweder aus viel kochendem Aether, oder auch aus heissem Wasser umkrystallisirt; aus ersterem werden seidenglänzende farblose Blättchen vom Schmp.  $141^\circ$  erhalten. Es färbt sich an der Luft gelb und löst sich in concen-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 278, 95.



trirter Schwefelsäure mit erst rother, dann blauer Farbe, welche nach etwa einem halben Tag verschwindet, sehr viel schneller als dieselbe Färbung durch den zugehörigen Ester.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9NO$ .

Procente: C 71.12, H 6.67, N 10.36.

Gef. » » 71.88, » 6.97, » 10.58.

Best. des Mol.-Gew. in Phenollösung ( $J=70$ ): Ber. f.  $C_8H_9NO$  135.

1. Concentr. 2.311, Erniedrig. 1.2°. Mol.-Gew. Gef. 135.

2. » 4.313, » 2.4° » 126.

#### Isophenyllessigsäure, $C_7H_7 \cdot CO_2H$ .

Kocht man Pseudophenylacetamid mit Natronlauge, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrnehmbar ist, wobei allmählich eine tiefbraune Färbung eintritt, und säuert dann mit Schwefelsäure an, so scheidet sich eine krystallinische Säure aus, die entweder aus viel kochendem Wasser in flachen Nadeln erhalten, oder zur Reinigung in Alkali gelöst und nochmals unter Abkühlung gefällt wird. Die Ausbeute beträgt gegen 90 pCt. des Amids. Der Schmelzpunkt liegt bei  $71^\circ$ ; bisher war die erhaltene Säure immer schwach gelblich gefärbt; sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9O_2$ .

Procente: C 70.60, H 5.88.

Gef. » » 70.96, 70.53, 70.53, » 6.17, 5.88, 5.91.

Baryum- und Calcium-Salz sind leicht löslich und scheiden sich bei höherer Concentration in Kryställchen aus. Das Silbersalz wird aus der mit Soda nahezu neutralisirten Lösung gelblich-weiss gefällt, ist sehr lichtempfindlich und in Wasser ziemlich leicht löslich. Beim Erhitzen liefert es ein gut krystallisirendes Destillat, wohl ein Oxydationsproduct. Der etwas zu geringe Silbergehalt folgender Analyse ist auf die Gegenwart freier Säure zurückzuführen:

Analyse: Ber. für  $C_8H_7O_2Ag$ .

Procente: Ag 44.44.

Gef. » » 44.07.

Isophenyllessigsäureamid wurde durch Eintragen des Chlorids der Säure in concentrirtes Ammoniakwasser dargestellt und aus viel kochendem Aether in etwas gelblichen flachen Nadeln vom Schmp.  $129^\circ$  erhalten. In Wasser ziemlich leicht löslich, kann es vorthailhaft auch aus kochendem Benzol oder Essigester umkrystallisirt werden. Bei der Verseifung durch kochende Natronlauge wird Isophenyllessigsäure zurückerhalten.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9NO$ .

Procente: C 71.12, H 6.67, N 10.37.

Gef. » » 71.32, » 6.88, » 10.20, 10.68.

Best. des Mol.-Gew. in Phenollösung: ( $J=70$ ) Ber. f.  $C_8H_9NO$  135.

Concentr. 0.9515, Erniedrigung 0.5°, Mol.-Gew. Gef. 133.



**Isophenyllessigsäuremonohydrobromid,  $C_7H_9Br \cdot CO_2H$ .**

Wird Isophenyllessigsäure in etwa 4 Theilen bei  $0^\circ$  gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig gelöst, so scheiden sich nach einigen Tagen harte Krusten des Monohydrobromids aus. Aus einem Gemenge von Aether und Ligroin umkrystallisirt, schmilzt der Körper unter Gasentwicklung bei  $127^\circ$ ; seine Lösung in überschüssiger Soda entfärbt Permanganat augenblicklich.

Brombestimmung: Ber. für  $C_7H_9BrO_2$ .

Procente: Br 36.86.

Gef. » » 36.68, 36.64.

**Isophenyllessigsäuredihydrobromid,  $C_7H_9Br_2 \cdot CO_2H$ .**

Trägt man Isophenyllessigsäure in 8 Theile gesättigten Bromwasserstoff-Eisessig ein, oder löst man das Monohydrobromid nochmals in Bromwasserstoff-Eisessig, so scheidet sich nach einigen Tagen ein neues Product aus, das aus Aether umkrystallisirt, bei  $164^\circ$  meist unter geringer Gasentwicklung schmilzt. Dieses Dihydrobromid ist gegen Permanganat unbeständig, verändert sich an der Luft nicht, wird aber schon durch kochendes Wasser in ein Harz verwandelt.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9Br_2O_2$ .

Procente: C 32.22, H 3.36, Br 58.69.

Gef. » » 32.47, 32.26, » 3.40, 3.59, » 58.44, 58.70.

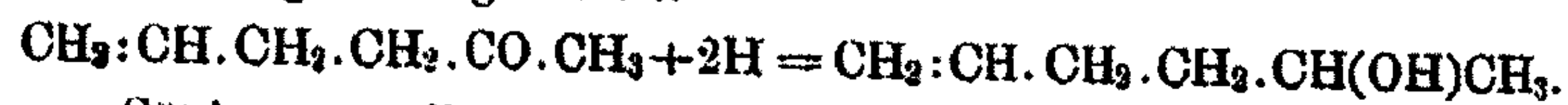
Meinen Privatassistenten, Hrn. Dr. Wilh. Kurtz aus Dortmund, als dessen Nachfolger Hr. Wilh. Braren aus Altona eintrat, danke ich für ihre vorzügliche Unterstützung.

**116. Max Schramm: Ueber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Butallylmethylcarbinol.**

[Aus dem I. chem. Univ.-Laborat. Leipzig, Dissertation 1889: mitgetheilt von Johannes Wislicenus.]

(Eingegangen am 19. März.)

Das im Laboratorium von J. Wislicenus durch Zeidler<sup>1)</sup> zuerst dargestellte Allylaceton hatte bald darauf J. K. Crow<sup>2)</sup> durch energische Einwirkung von nasgirendem Wasserstoff in Butallylmethylcarbinol, eine bei  $138-139^\circ$  siedende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit umgewandelt: \*



Sättigt man diese unter guter Kühlung mit Bromwasserstoffgas, so erhält man nach mehrtägigem Stehen ein gelblichroth gefärbtes

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 187, 35.

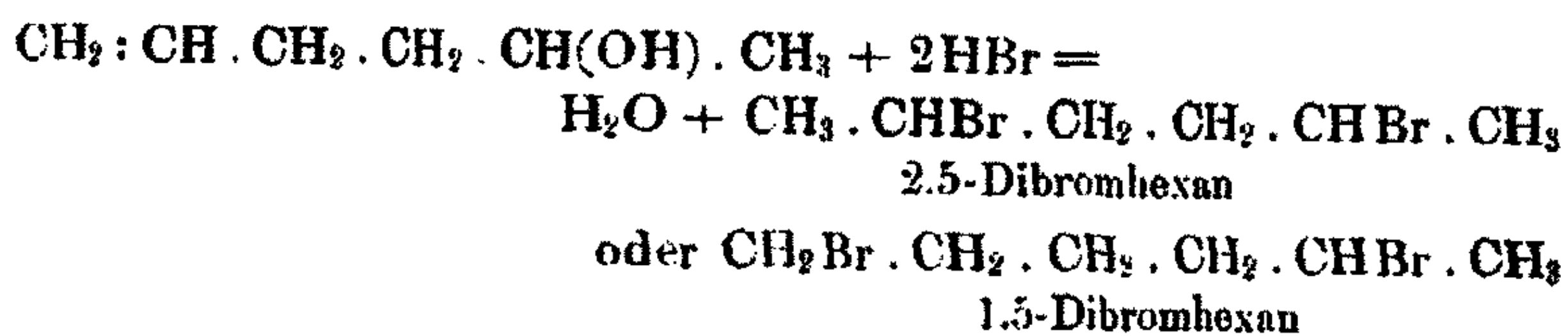
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 201, 42.

Liquidum, welches nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei der Rectification zwischen  $130^{\circ}$  und  $211^{\circ}$  siedet, grösstentheils aber zwischen  $205$ – $210^{\circ}$  übergeht. Dieses Product ist aus 1 Mol. des Carbinols und 2 Mol. Bromwasserstoff entstanden. Aus den tiefer siedenden Antheilen einen einheitlichen Körper herauszufractioniren gelang nicht.

Die Einwirkung des Bromwasserstoffs vollendet sich, wenn man die bei  $0^{\circ}$  gesättigte Absorption in verschlossenen Gefässen vier Stunden lang auf  $70^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten findet man die Flüssigkeit in zwei Schichten getrennt, von denen die untere gesättigte, wässrige Bromwasserstoffsäure, die obere ein gefärbtes zühes Oel ist, das nach dem Waschen und Trocknen weitaus der Hauptmenge nach zwischen  $205^{\circ}$  und  $211^{\circ}$  und nur zu geringem Antheile bei höherer Temperatur überdestillirt und dessen Siedepunkt sich bei wiederholter Rectification nicht mehr ändert. Man erhält so ein farbloses, orangeartig riechendes Oel, dessen Zusammensetzung der Formel  $C_6H_{12}Br_2$  entspricht:

Analyse: Ber. Procents: C 29.51, H 4.92, Br 65.57.  
 Gef. » » 29.72, » 4.73, » 65.75, 65.61.

Für dieses Hexandibromür sind nach seiner Entstehung zwei Formeln möglich



wobei zweifellos das doppelt secundäre weitaus überwiegen wird, da sein Siedepunkt mit dem des mittlerweile von Demjanow<sup>1)</sup> für das reine 2.5-Dibromhexan angegebenen ( $210^{\circ}$ ) übereinstimmt, derjenige der zweiten Verbindung als eines primär-secundären Dibromürs aber sicherlich höher ist. Auch dieses, aus  $\delta$ -Hexylenglycol von Perkin<sup>2)</sup> dargestellt, ist bekannt, nicht aber sein Siedepunkt bei gewöhnlicher Temperatur, sondern nur derjenige unter einem Druck von 100 mm. ( $153$ – $154^{\circ}$ ). Absolut einheitlich war jedoch das untersuchte Präparat nicht, da damals die Beobachtung des Erstarrens bei gewöhnlicher Temperatur (Demjanow giebt den Schmelzpunkt zu  $38$ – $39^{\circ}$  an) nicht gemacht wurde.

Concentrirte alkoholische Kalilösung greift dieses Dibromhexan leicht an. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist alles Brom als Bromkalium abgeschieden. Wasserzusatz bis zur Lösung

<sup>1)</sup> Beilstein's Handbuch, 3. Aufl. Bd. 1, 178.

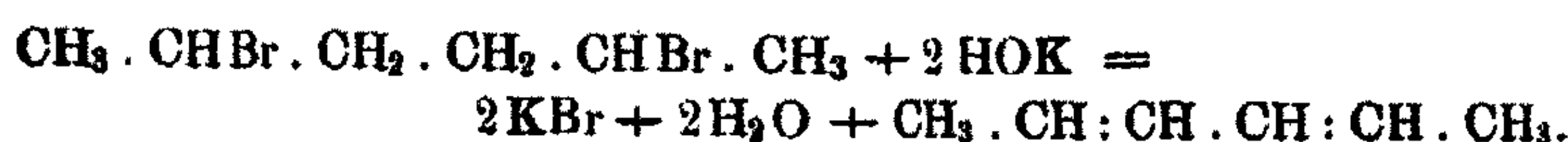
<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 51, 722 und 53, 205.

des Letzteren scheidet ein leichtes, dem Diallyl ähnlich riechendes, bromfreies Oel ab, das durch Waschen mit Wasser, Trocknen mittels Chlorcalcium und Destillation, nicht frei von Aethylalkohol zu bekommen ist. Derselbe kann ihm nur durch wiederholte Behandlung mit Natrium, bis das Metall keinen Wasserstoff mehr entwickelt, völlig entzogen werden. Dann siedet das farblose, leicht bewegliche Liquidum zwischen 87° und 89°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}$ .

Procente: C 87.80, H 12.20,  
Gef. » » 87.37, 87.55, » 12.21, 12.24.

Hier liegt ohne Zweifel das  $\Delta_2 \Delta_4$ -Hexin oder 2,4-Hexadien vor, welches Griner<sup>1)</sup> in zwei verschiedenen Modificationen 77—82° und 82—83° aus Diallyldihydrojodür mit absolut alkoholischem Kali erhalten zu haben meint. Das von mir gewonnene Präparat ist sicherlich weit einheitlicher.



Beim Eintröpfeln von Brom in eine Chloroformlösung des Kohlenwasserstoffs werden fast genau 2 Mol. Brom sofort unter Entfärbung gebunden. Es wurde ein geringer Ueberschuss des Halogens zugegeben, nach einigen Stunden Stehens im trocknen Luftstrome der Ueberschuss mit dem Lösungsmittel abgedunstet, und der zurückbleibende bräunliche Rückstand aus Aether und Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so feine weisse Nadelchen des schwach campherartig riechenden 2.3.4.5-Tetrabromhexans, deren Schmelzpunkt bei 180.5—181° lag und die den nach der Formel



berechneten Bromgehalt besaßen.

Analyse: Ber. Procente Br 79.60.  
Gef. » » 79.49.

Isomere Verbindungen, wie sie Griner aus seinem unzweifelhaft weniger reinen Präparate als Körper vom Schmp. 95—97° und 64—65° erhalten hat, sind nicht beobachtet worden.

<sup>1)</sup> Beilstein's Handbuch, 3 Aufl. Bd. 1, 134.

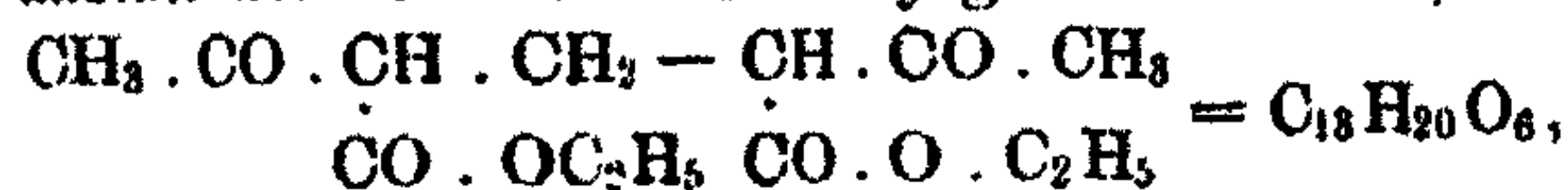


117. Johann Anton Callenbach: Ueber die Hagemann'schen Cyclomethylhexenoncarbonsäureester und ihre Umwandlung in ein Isomeres des Camphers.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Leipzig, Dissertation 1896; mitgetheilt von Johannes Wislicenus.]

(Ringingangen am 19. März.)

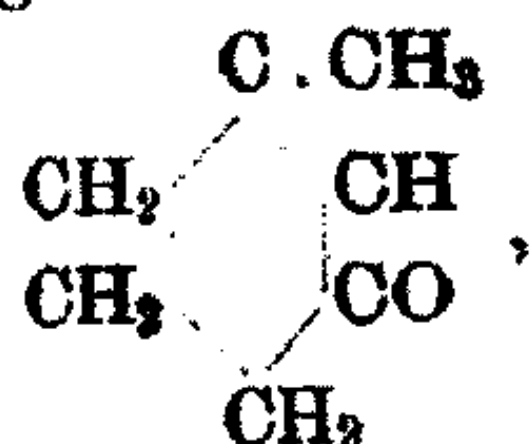
Vor einigen Jahren hatte C. Th. L. Hagemann<sup>1)</sup> im hiesigen Laboratorium durch die Einwirkung von Methyljodid auf Natracetessigester anstatt des erwarteten Diacetylglutarsäureesters,



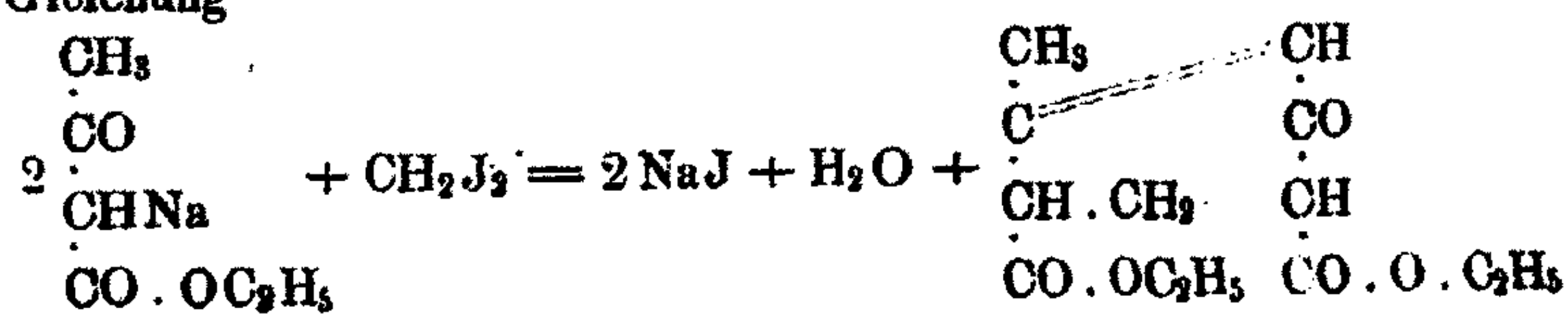
einen öligen Ester von der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (Sdp. 152—155° bei 24 mm Druck) erhalten, der sich durch Behandlung mit kalter verdünnter Natronlauge in zwei Isomere zerlegen liess. Die in der alkalischen Flüssigkeit lösliche, durch Kohlensäure wieder abscheidbare »acide« Verbindung lieferte mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung und siedete ohne jede Veränderung unter 22 mm Druck bei 150—152°, wogegen das unlösliche neutrale Isomere durch Eisenchlorid nicht gefärbt wurde. Nach der Destillation bei 22 mm Druck (Sdp. 148—152°), ja selbst unter gewöhnlichem Drucke bei 265—270° waren auch hier die Eigenschaften dieselben geblieben.

Bei der Verseifung mit kalter Natronlauge wurden aus beiden Estern flüssige, äusserst unbeständige Säuren erhalten, welche sehr leicht unter Abspaltung von Kohlensäure ein und dasselbe Keton  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$  vom Sdp. 200—201° lieferten. Durch Chromsäuregemisch wurde letzteres zu Essigsäure, Bernsteinsäure, Kohlensäure und geringen Mengen eines gelben chinonartigen Körpers, durch eine kalte Kaliumpermanganatlösung dagegen im Wesentlichen zu  $\gamma$ -Acetobuttersäure und Kohlensäure oxydirt.

Aus diesem Verhalten ergab sich für das Keton die Constitutionsformel

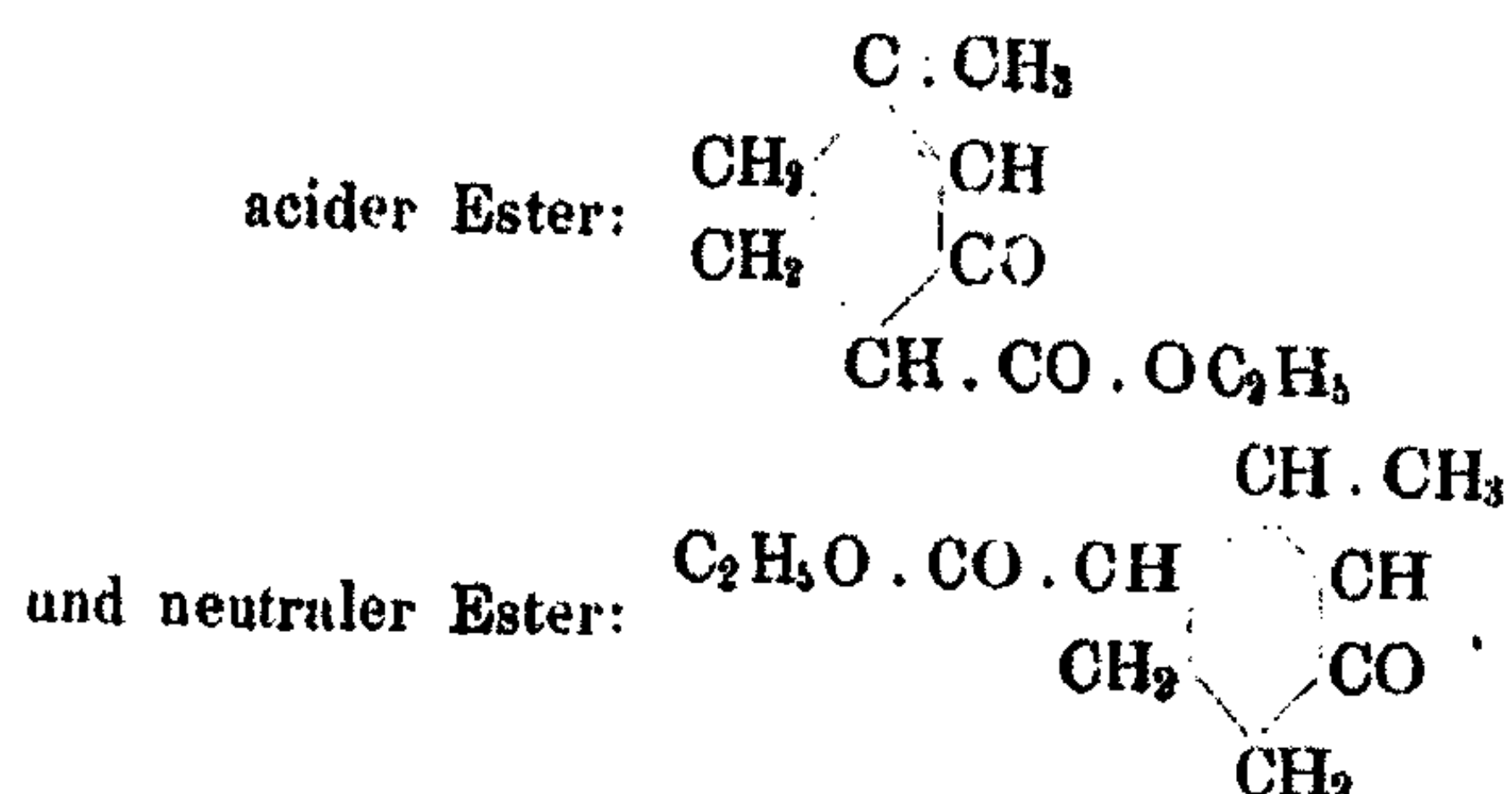


d. h. eines Cyclo-3-methyl- $\Delta_2$ -hexenons. Hagemann schloss daraus, dass die isomeren Ester aus dem ursprünglichen, nach der Gleichung



<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 876.

entstandenen Reactionsproducte, dem Cyclo-3-methyl-2-hexenon-4.6-dicarbonsäureester, durch Abspaltung von der einen oder der anderen Kohlensäuregruppe unter dem Einflusse von Wasser oder Alkali gebildet worden seien, und gab dementsprechend den isomeren Estern  $C_{10}H_{14}O_3$  die Formeln:



Hagemann theilte damals mit, dass durch Einführung einer Isopropylgruppe in den ersteren und Abspalten von Kohlensäure ein Isomeres des Camphers, und aus diesem direct Menthol darzustellen versucht werden solle. Mit diesen Versuchen wurde ich nach dem Uebertritte des Hrn. Dr. Hagemann in die industrielle Praxis von Hrn. Prof. J. Wislicenus betraut.

Zur Darstellung der Ester  $C_{10}H_{14}O_3$  stand mir ausser der Methode von Hagemann augenscheinlich noch ein zweiter, von Knoevenagel eröffneter Weg zu Gebote. Letzterer hatte nämlich den von Hagemann ursprünglich gesuchten Diacetglutarsäureester<sup>1)</sup> durch die Umsetzung von Formaldehyd und Acetessigester in Gegenwart kleiner Mengen von Diäthylamin oder Piperidin in guter Ausbeute als ein zwischen 190 und 200° bei 20 mm Druck theilweise unverändert destillirendes Oel erhalten, welches beim Erhitzen mit Wasserdampf »glatt« den 3-Methyl-2-cyclohexenon-4.6-dicarbonsäureester lieferte, aus welchem sich die Hagemann'schen Ester, nach Knoevenagel's Vorgange mit dem Aethylidendiacetessigester<sup>2)</sup>, durch Erhitzen mit Wasser auf 140° mussten gewinnen lassen. Diese letzteren Versuche erwiesen sich als im Wesentlichen resultatlos, da der Dicarbonsäureester zum grössten Theile verharzte und nur etwa 4.5 pCt. (aus 450 g nur 20 g) eines Oeles lieferte, welches ungefähr Siedepunkt und Eigenschaften des Hagemann'schen Monocarbonsäureesters besass.

Ich arbeitete nach diesen Erfahrungen daher im Wesentlichen nach Hagemann's Vorschrift<sup>3)</sup>, die sich bei mannigfachen Abänderungen als nicht weiter verbesserungsfähig erwies.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 281, 25.

<sup>2)</sup> ebenda S. 110.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 879 u. 880.

Das nach vorausgegangener Destillation im Wasserdampfströme durch entwässertes Natriumsulfat getrocknete ölförmige Estergemisch ging über unter einem Druck von:

19 mm bei 147—148°  
 25 » » 154—156° (Hagemann 24 mm bei 152—155°)  
 55 » » 174—176°  
 100 » » 194—196°

besass das spec. Gewicht  $d_{40}^{170} = 1.0813$  (Hagemann bei 16.1° = 1.0791) und lieferte bei der Analyse die erwarteten Werthe.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}O_3$ .

Procente: C 65.93, H 7.69.  
 Gef. » » 66.09, » 7.72.

Zur Scheidung der aciden und der neutralen Modification wurde eine auf  $-5^{\circ}$  abgekühlte Lösung des Estergemisches in gleicher Menge eines Gemisches von 1 Th. Petroläther und 1 Th. Aether mit einer durch Eisstückchen stets auf  $0^{\circ}$  gehaltenen 5-procentigen Natronlauge stark durchgeschüttelt. Die nach kurzer Ruhe entstandenen Schichten wurden dann getrennt, und die stark braun gefärbte, wässrige, alkalische Schicht mit Kohlensäure gesättigt. Der gelöste Ester schied sich dabei ölförmig ab.

Das Ausschütteln der petrolätherischen Lösung mit Natronlauge wurde so oft wiederholt, bis sie durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wurde.

Die vereinigten, durch Kohlensäure ausgeschiedenen Portionen des aciden Oeles wurden mit Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum rectificirt, ebenso die nicht gelösten Antheile nach dem Abdestilliren des Petroläther-Aether-Gemisches.

So wurden aus je 100 g Estergemisch erhalten:

acider Ester

49 pCt. (Hagemann 18.5 pCt.) von 146—148° Sdp. bei 18 mm

neutraler Ester

19 pCt. ( » » 20 » ) » 145—147° » » 17 »

Der Verlust wird durch Verseifung eines Theiles der Ester veranlasst.

Die specifischen Gewichte beider wurden gleich gross (1.0816 resp. 1.0817 bei 17°) gefunden.

Analysen: Ber. für  $C_{10}H_{14}O_3$ .

Procente: C 65.93, H 7.69.

Acider Ester: Gef. » » 65.58, » 7.74.

Neutraler Ester: » » » 66.03, » 7.70.

Der acide Ester wird in alkoholischer Lösung vor und nach der Destillation durch Eisenchlorid sofort tief dunkelroth, der neutrale



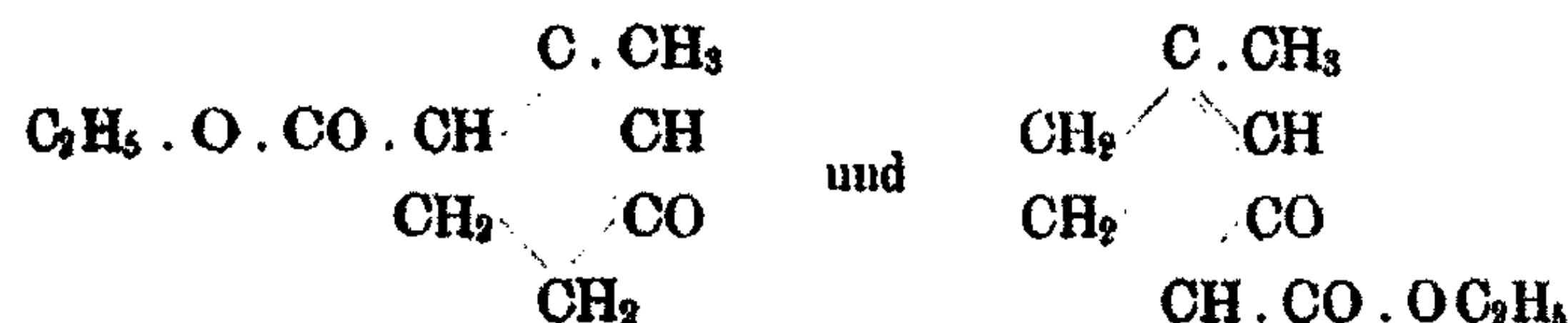
dagegen nicht gefärbt. Lässt man die letztere ungefärbte Mischung dagegen Tage lang stehen, so tritt allmählich eine grünlich-braune und später dunkelrothe Färbung ein.

Beide Ester werden, wie schon Hagemann gefunden hatte, gleich schnell verseift. Bei den ganz ebenso, nur mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Kalilauge vorgenommenen Bestimmungen ergaben sich die Constanten zu 0.0111 für den aciden und 0.0108 für den neutralen Ester bei einer Temperatur von 20°.

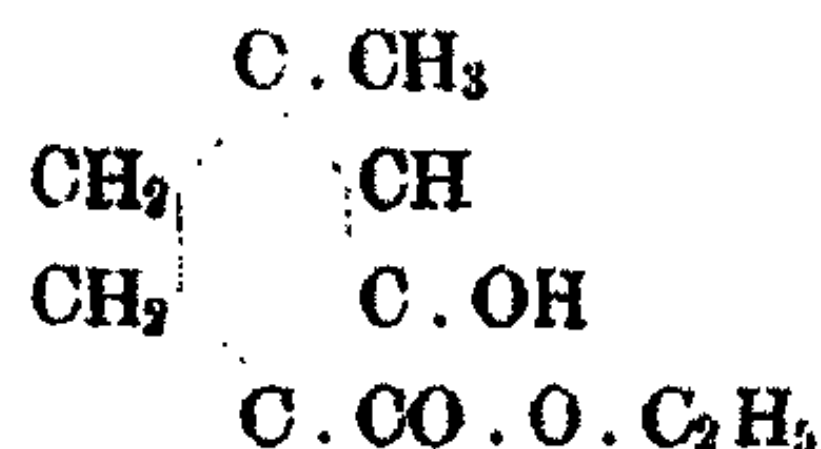
Bei einem Versuche, die beiden Isomeren durch Natriumäthylat zu trennen, stellte sich heraus, dass die ganze Menge des Gemisches in eine Natriumverbindung überging. Als eine erkaltete Lösung von 20 g desselben in 25 g Petroläther und ebenso viel Aether auf 8 g vollkommen trockenes und feingepulvertes Natriumäthylat gegossen und einige Zeit mit demselben durchgeschüttelt wurde, verwandelte sich letzteres in eine gelbe Masse, die auf dem Filter gesammelt und mit Aether-Petroläther ausgewaschen wurde. Das Filtrat wurde nun noch einige Male mit geringeren Mengen von Natriumäthylat behandelt, bis dasselbe ungefärbt blieb. Das petrol-ätherische Filtrat hinterliess beim Abdestilliren aus dem Wasserbade fast nichts mehr, so dass also auch der neutrale Ester in eine Natriumverbindung übergegangen sein musste. Die ganze Menge der gelben festen Substanzen wurde darauf in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, das abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen, getrocknet und nach Entfernung des Aethers im Vacuum rectificirt. Es ergaben sich 14 g eines unter 30 mm Druck bei 153° siedenden Oeles, welches mit Eisenchlorid eine anfangs schwärzlich-grüne, bald aber intensiv dunkelroth werdende Färbung lieferte und beim Schütteln seiner petrol-ätherischen Lösung mit 5-procentiger Natronlauge bei 0° vollständig in letztere überging. Der neutrale Ester war also bei der Behandlung mit Natriumäthylat so gut wie vollständig in den aciden übergegangen.

Die gleiche Umwandlung trat ein, als 4 g des reinen, mit Eisenchlorid ungefärbt bleibenden neutralen Esters in eine Lösung von 0.7 g Natrium in 10 g absoluten Alkohol gebracht und 3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurden. Nachdem noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde die wieder erkaltete Flüssigkeit filtrirt, die abgeschiedene gelbe, feste Natriumverbindung in Wasser gelöst, und das abgeschiedene Oel wie früher getrocknet. Es wurden 3 g öliger Ester zurück erhalten, der durch Eisenchlorid intensiv gefärbt und von kalter wässriger Natronlauge der petrolätherischen Lösung vollständig entzogen wurde.

Diese Ueberföhrbarkeit des neutralen Esters in den aciden macht die Annahme Hagemann's, dass den beiden Estern die Formeln:



zukommen, unhaltbar. Ohne Zweifel gehören beide Modificationen zu den in neuerer Zeit in immer grösserer Zahl entdeckten und bearbeiteten tautomeren Verbindungen. Die neutrale würde dann die der letzten vorstehender Formeln entsprechende »Ketoform«, die acide dagegen die »Enolform«



sein. Dazu stimmen auch die Molekularrefractionen; denn es ergab

	den Brechungs- exponenten	die Dichte	die Molekularrefraction gefunden	berechnet
die acide Verbindung . .	1.4859	1.0816	48.38	48.51
» neutrale Verbindung .	1.4823	1.0817	47.95	47.54

Einen weiteren Beweis für diese Anschauung, resp. den leichten Uebergang der Ketonform in die Enolform bei Anwesenheit von Alkali liefert die Entstehung ein und desselben Isopropyl-derivates aus beiden isomeren Estern.

Der Ester der isopropylsubstituirten Säure, Cyclo-3-methyl-6-isopropyl-2-hexanon-6-carbonsäureäthylester aus dem aciden Ester. Zu einer Lösung von 3.2 g Natrium in 45 g absolutem Alkohol wurden nacheinander 25 g des aciden Esters und 35 g Isopropyljodür (ber. 23.4 g) hinzugegeben. Nach 2-3-stündigem Kochen am Rückflusskühler wurde der Alkohol abgedampft, das Jodnatrium des Rückstandes in Wasser gelöst, das abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet, und die nach dem Verdunsten des Aethers gewonnene ölige Flüssigkeit bei 18 mm Druck rectificirt. Nach der zweiten Destillation ging fast alles zwischen 157 und 158° über.

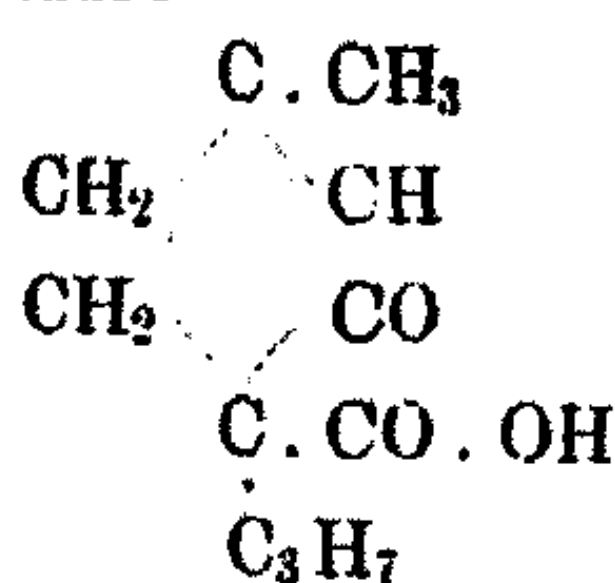
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{O}_3 = \text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ .

Procents: C 69.64, H 8.92.

Gef. " » 69.77, 69.18, " 8.76, 9.07.

Das specifische Gewicht ist 1.0646 bei 17°, der Brechungsexponent 1.48382.

Die Verseifung dieses Esters erfolgt durch etwas mehr als 1 Mol. Kalilauge in alkoholischer Lösung ziemlich glatt. Das Gemisch färbt sich dabei tief dunkelroth. Nach etwa 8-stündigem Kochen trübt sich eine Probe auf Zusatz von Wasser nicht mehr. Nach dem Verdunsten des Alkohols gab das rückständige, in Wasser gelöste Salz bei Schwefelsäurezusatz ein ziemlich dunkles Oel, das in Aether aufgenommen und getrocknet wurde. Beim Verdunsten des Aethers im trocknen Luftstrome blieb eine Krystallmasse zurück, welche auf poröser Thonplatte von etwas gefärbter Flüssigkeit getrennt, durch Umkrystallisiren aus Aether und Petroläther in schönen, wasserhellen Prismen erhalten wurde, deren Schmelzpunkt zwischen 119 und 120° constant wurde. Ihre Zusammensetzung entsprach der erwarteten Formel  $C_{11}H_{16}O_3$  einer Cyclo-3-methyl-6-isopropyl- $\Delta_2$ -hexenoncarbonsäure



Analyse: Ber. Procente: C 67.34, H 8.16.  
 Gef. " " 67.43, " 8.22.

Die Säure ist in Wasser leicht löslich. Nach dem Neutralisiren mit Ammoniak fällt Silbernitrat das Silbersalz in schönen Krystallnadelchen, die aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können und dann lange, farblose und durchsichtige Nadeln von grosser Beständigkeit bilden.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{15}AgO_3$ .  
 Procente: C 43.56, H 4.95, Ag 35.64.  
 Gef. " " 43.38, " 4.69, " 35.26.

Beim Versuche, die Säure zu destilliren, wird Kohlensäure abgespalten, und es geht eine farblose, stark lichtbrechende und campherartig riechende, ölige Flüssigkeit über, deren Sdp. 217–219° ist. Sie ist mit der Formel  $C_{10}H_{16}O$  dem Campher isomer.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}O$ .  
 Procente: C 78.94, H 10.53.  
 Gef. " " 78.47, 79.18, " 10.52, 10.76.

Versetzt man dieses Oel mit einer ziemlich concentrirten wässrigen Lösung von 3 Mol. Aetznatron und dann unter häufigem Umschütteln mit kleinen Portionen von salzsaurem Hydroxylamin, so geht es unter Verschwinden des Geruches bald in Lösung. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird durch Schütteln mit Aether leicht von geringen Mengen verunreinigender Producte befreit und lässt dann auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein festes Oxim fallen, welches



aus Petroläther in prachtvollen diamantglänzenden kurzen und derben Krystallen anschießt, die nach einer von Hrn. Dr. Walker ausgeführten Bestimmung dem monoklinen System angehören und Combinationen des Ortho-Pinakoïdes mit der Basisfläche und dem Klinodoma darstellen. Der Winkel, welchen die Domenflächen mit einander bilden, beträgt nahezu  $82^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}:N.OH = C_{10}H_{17}NO$ .

Procente: C 71.86, H 10.18, N 8.38.

Gef. » » 71.51, » 10.16, » 8.82, 8.68.

Die Verseifung mit wässrigem Alkali liefert nur wenig Säure, dagegen durch Abspaltung von Kohlensäure viel Keton. Letzteres bildet sich in gewissen Mengen übrigens auch bei der Einwirkung von alkoholischem Kali, und macht sich durch seinen Geruch deutlich bemerklich.

Die gleiche, isopropylsubstituirte einbasische Keton-säure entsteht auch aus dem neutralen Ketonester, wenn man diesen in oben beschriebener Weise mit Natriumäthylat und Jod-isopropyl behandelt. Der isopropylirte Ester destillirte unter 16 mm Druck schon bei  $154 - 155^\circ$ , wahrscheinlich infolge einer geringen Menge etwas leichter flüchtiger Verunreinigungen, deren Existenz auch die Ergebnisse der Verbrennungsanalyse anzudeuten schienen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{20}O_3$ .

Procente: C 69.64, H 8.92.

Gef. » » 68.44, 68.44, » 9.60, 8.97.

Uebrigens erhält man bei der Verseifung mit alkoholischem Kali u. s. w. die vorstehend beschriebene isopropylisirte Säure,

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{16}O_3$ .

Procente: C 67.34, H 8.16,

Gef. » » 67.08, » 8.14,

welche aus Benzol in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt  $120^\circ$  krystallisirte und das gleiche, schöne, farblose, sehr beständige Nadeln bildende Silbersalz gab.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{15}AgO_3$ .

Procente: C 43.56, H 4.95, Ag 35.64.

Gef. » » 43.58, » 5.02, » 35.30.

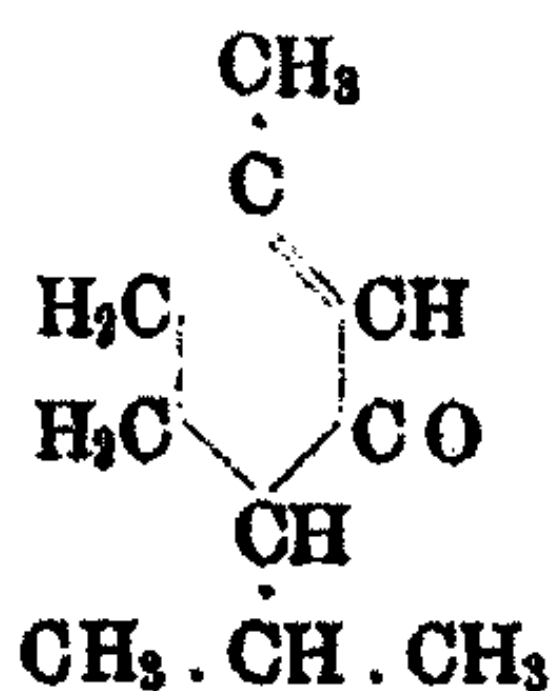
Handelt es sich um die Darstellung dieser Isopropyl-derivate, so ist es nicht nöthig, die beiden tautomeren Hagemann'schen Ester vorher zu trennen. Ein aus dem Estergemisch (25 g) hergestelltes Präparat (27 g) destillirte unter 25 mm Druck zwischen  $158 - 160^\circ$  vollständig über und gab zur Formel  $C_{13}H_{20}O_3$  passende Verbrennungszahlen.

Analyse: Ber. in Procenten: C 69.64, H 8.92

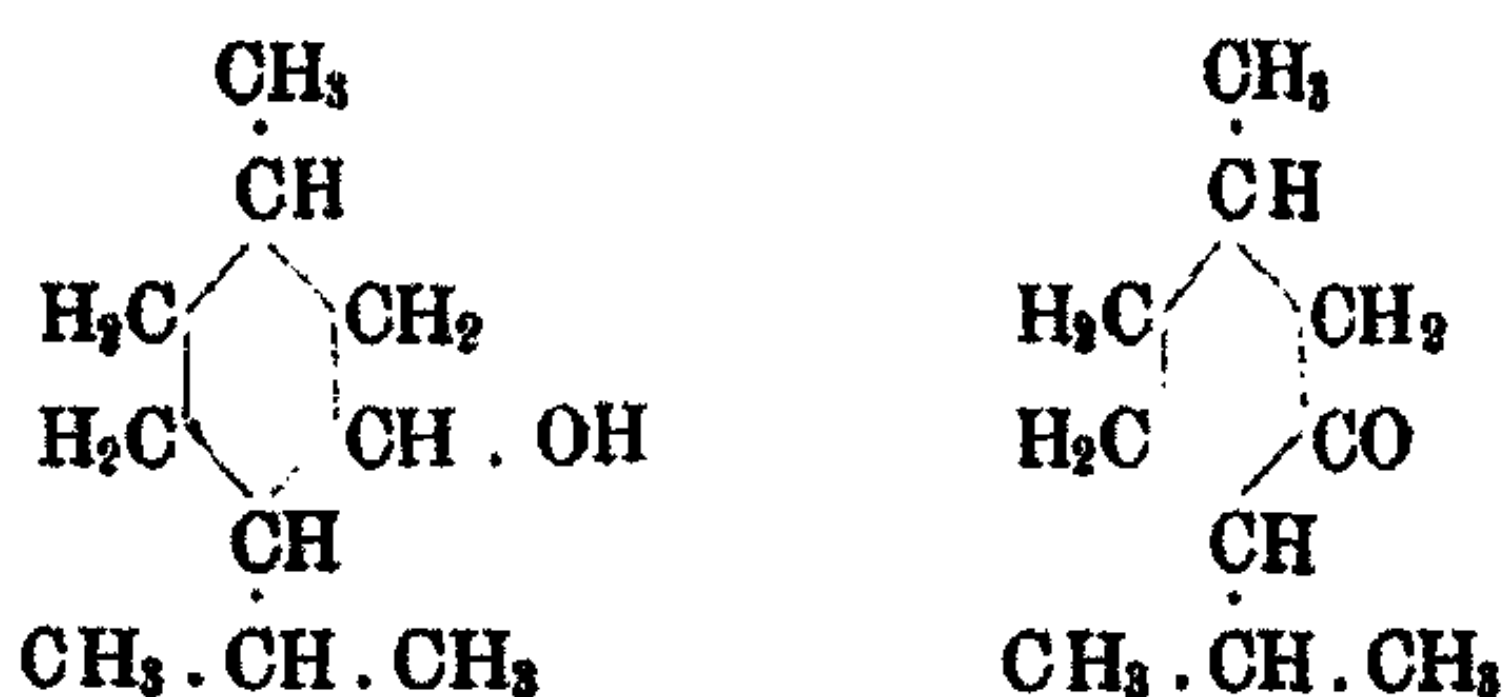
Gef. » » » 69.95, 69.94, » 8.69, 8.85.

Auch aus diesem Ester wurde die bei  $120^\circ$  schmelzende Säure und aus ihr das dem Campher isomere Keton dargestellt.

Dieses bei 217 — 219° siedende Keton kann nach seiner Entstehungsweise nur die Formel



haben. Es wird daher dem Menthol und Menthon



sehr nahe stehen und sich möglicherweise in diese und in Terpene verwandeln lassen. Die betreffenden Versuche sind im Gange, wie auch weitere Studien über die beiden tautomeren Hagemann'schen Ester.

#### 118. Otto Degner und H. v. Pechmann:

Ueber das Verhalten des Diazomethans gegen Nitramine<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 20. März.)

Bei der Methylierung tautomerer Verbindungen, welche scheinbar nach verschiedenen Formeln reagiren, mittels Diazomethan entstehen nach den bisherigen Beobachtungen<sup>2)</sup> vorwiegend die Methyl-derivate derjenigen Formen, welche den stärksten Säurecharakter besitzen. Es treten daher in der Regel O-Aether auf, und die Bildung von C- oder N-Aethern tritt zurück, oder findet überhaupt nicht statt. Schlüsse auf die Constitution können daraus im Allgemeinen nicht gezogen werden, wie z. B. aus dem Verhalten des Acetessigesters hervorgeht, welcher nur O-Aether, d. i.  $\beta$ -Methoxycrotonester liefert.

Zu den Verbindungen, deren Constitution in neuerer Zeit wieder lebhafter discutirt wird, gehören die Nitramine, wobei es sich bekanntlich darum handelt, ob und wie weit neben den Formeln, welche

<sup>1)</sup> 5. Mittheilung über Diazomethan.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1624.

in ihrer Nomenclatur zum Ausdruck kommen, die tautomeren Hydroxylformeln berücksichtigt werden müssen. Nach den bisherigen Erfahrungen über die Nitramine war zu erwarten, dass sie nach obiger Regel mit Diazomethan O-Aether liefern. Dies ist indessen keineswegs immer der Fall, vielmehr zeigt die Nitramingruppe ein verschiedenes Verhalten je nach der Natur der Atomcomplexe, mit welchen sie verkettet ist. In einem Fall erhält man fast nur O-Aether, wie z. B. aus dem Phenylnitramin, in anderen Fällen überwiegen die N-Aether, wie bei Methylnitramin, Nitroharnstoff u. a. Die Bildung von N-Aethern bei der sonst herrschenden Tendenz zur Entstehung von O-Aethern drängt zu der Annahme, dass in den zuletzt genannten Substanzen Imidgruppen enthalten und sie daher als echte Nitrokörper aufzufassen sind.

#### Verhalten gegen Phenylnitramin.

Phenylnitramin und Diazomethan wirken in ätherischer Lösung unter lebhafter Stickstoffentwicklung auf einander ein. Der Aether hinterlässt ein gelbes Oel, welches heliotropartigen Geruch und alle Reactionen des O-Aethers des Phenylnitramins besitzt, welcher von Bamberger<sup>1)</sup> als  $\beta$ -Diazobenzolsäuremethyläther beschrieben ist. Bei der Reduction entstand Anilin neben Spuren von Methyl-anilin, woraus folgt, dass nur geringe Mengen des N-Aethers, d. i. Phenylmethylnitramin, entstanden waren<sup>2)</sup>.

#### Verhalten gegen Methylnitramin.

Reines Methylnitramin wirkt auf Diazomethan ebenso lebhaft wie Phenylnitramin ein, als Reactionsproduct entsteht die berechnete Menge Dimethylnitramin, das aus kochendem Ligroin umkrystallisiert bei 57° schmilzt und alle Reactionen giebt. Die Bildung eines O-Aethers haben wir in diesem Fall nicht nachweisen können.

Während demnach bei der Einwirkung von Diazomethan auf Phenylnitramin die Hauptreaction zum O-Aether führt, liefert sein Analogon in der Methanreihe den N-Aether. Dieses Verhalten erinnert an ähnliche Verschiedenheiten, welche z. B. bei  $\beta$ -Ketonsäureestern beobachtet sind. Beide Erscheinungen werden wohl durch ähnliche Ursachen hervorgerufen. Es scheint, dass die Zunahme des negativen Charakters des Säureradicals in den genannten Estern und des mit der Nitramingruppe verbundenen Restes in den Nitraminen in gleicher Weise die Beständigkeit der Hydroxylform begünstigt. In

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 374.

<sup>2)</sup> Im Anschluss an diesen Versuch wurde auch ein »Nitrosamin«, d. h. das freie *p*-Nitroisodiazobenzol durch Diazomethan methyliert und dabei der bekannte, bei 83° schmelzende O-Methyläther erhalten.



Formeln ausgedrückt, würde dies für das Phenylnitramin zu einer Hydroxylformel, für das Methylnitramin zu der Nitroformel führen, denn es ist nicht einzusehen, warum ein Methylnitramin z. B. von der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \cdot \text{OH}$  (Hantzsch) keinen O-Aether, sondern



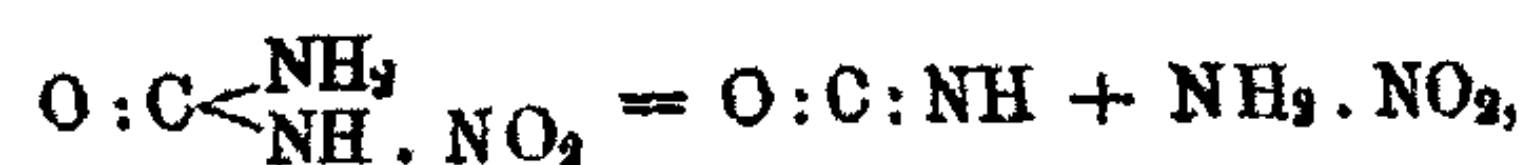
Dimethylnitramid liefert.

Im Anschluss an diese Versuche gewinnt das Verhalten des Nitramids und des Nitrourethans gegen Diazomethan an Interesse. Hr. John Heinke ist mit dieser Untersuchung beschäftigt und hat bis jetzt gefunden, dass Nitramid etwa gleiche Quantitäten N-Aether (Dimethylnitramid) und O-Aether, wahrscheinlich identisch mit dem kürzlich von Franchimont und Ungrove<sup>1)</sup> gewonnenen öligen Isomeren des Dimethylnitramids, liefert — eine Thatsache, welche für das freie Nitramid die Thiele'sche Formel mindestens ebenso wahrscheinlich als die Hantzsch'sche Hydroxylformel macht.

#### Verhalten gegen Nitroharnstoff.

Thiele und Lachmann<sup>2)</sup> geben an, dass die Alkylierung des Nitroharnstoffes durch Jodmethyl zu keinem Resultate führte. Von Diazomethan wird die Verbindung lebhaft angegriffen, die Untersuchung ist im Einverständniss mit Hrn. Prof. Thiele ausgeführt worden.

Da Harnstoff selbst nicht reagirt, so war wohl zu erwarten, dass durch den Eintritt eines Methyls in den Nitroharnstoff Methylnitroharnstoff oder ein O-Aether oder beide gleichzeitig entstehen. In der That gelang nach vieler Mühe der Nachweis kleiner Mengen von symmetrischem Methylnitroharnstoff. Die Hauptreaction war aber viel complicirter und in ganz unerwarteter Weise verlaufen. Das Nitroharnstoffmolekül wird nämlich gespalten in Isocyanssäure und Nitramid:



welche natürlich in Form ihrer Methylderivate, als Methylcyanat und Methyl-, resp. Dimethyl-Nitramin und Spuren des mit dem letzteren isomeren O-Aethers auftreten.

Beim Beginn der Untersuchung liessen wir äquimolekulare Mengen Nitroharnstoff und Diazomethan (aus je 5 ccm Nitrosomethylurethan) aufeinander einwirken. Die Reaction verläuft äusserst lebhaft, und unter merklicher Erwärmung und starker Stickstoffentwicklung tritt fast sofort Entfärbung ein. Nach dem Verdunsten des Aethers im

<sup>1)</sup> Recueil des trav. chim. 15, 211.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 288, 270.

Vacuum hinterblieb ein Rückstand, der zum Theil aus unverändertem Nitroharnstoff, einer geringen Menge eines neuen krystallisirenden Körpers und einigen Tropfen eines aromatisch riechenden Oeles bestand. Die Quantität des Reactionsproductes zeigte jedoch gegen die angewendete Nitroharnstoffmenge eine so bedeutende Abnahme, dass die Vermuthung nahelag, ein wesentlicher Theil der Reactionsproducte habe sich mit den Aetherdämpfen verflüchtigt. Daher wurde bei den nächsten Operationen der Aether bei möglichst niedriger Temperatur abdestillirt. Das ätherische Destillat besass nur einen äusserst scharfen, die Augen heftig zu Thränen reizenden Geruch, war ohne Wirkung auf Fehling'sche Lösung und gab die Nitraminreaction nicht. Da die Isolirung des flüchtigen Körpers nicht gelang, liessen wir auf seine ätherische Lösung Phenylhydrazin, Anilin und Ammoniak einwirken und erhielten substituirt Harnstoffe, woraus hervorgeht, dass die fragliche Verbindung Methylcyanat ist. Die Entstehung von Methylcyanat ist aber nur denkbar, wenn der Nitroharnstoff im Sinn obiger Gleichung zerfallen war, und es mussten sich daher im Rückstand Derivate des Nitramids vorfinden, was sich später auch bestätigte (s. u.).

Die Ausbeuten an allen diesen Körpern sind viel höher, wenn man — wie es später auch geschah — überschüssiges Diazomethan zur Anwendung bringt.



fiel in glänzenden Blättchen aus, als das ätherische Destillat mit Phenylhydrazin versetzt und mit Ligroin gefällt wurde. Der aus heissem Chloroform umkrystallisirte Niederschlag erweicht bei 148° und schmilzt vollständig bei 154—155°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ .

Procente: C 58.2, H 6.6, N 25.5.

Gef. » » 58.4, » 6.8, » 25.7.

Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Ferrichlorid violett. Die wässrige Lösung giebt mit Fehling'scher Lösung eine blauschwarze Färbung, bei gelindem Erwärmen tritt vollständige Zersetzung unter Abscheidung von Kupferoxydul ein. Salpetrige Säure liefert ein Nitrosoderivat in gelblichen Krystallen. Concentrirte Salzsäure spaltet im geschlossenen Rohr bei 100° in Kohlensäure, Methylamin und Phenylhydrazin.

Der Körper ist demnach das Analogon des von E. Fischer<sup>1)</sup> aus Aethylcyanat und Phenylhydrazin erhaltenen Aethylphenyl-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 190, 109.

semicarbazids. Auch gegen Oxydationsmittel zeigt er ein ähnliches Verhalten.



entsteht daraus durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in Chloroform. Das Filtrat hinterlässt eine röthliche Krystallmasse, die aus siedendem Ligroin in prächtigen, langen rothen Nadeln vom Schmelzp.  $86^\circ$  krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ .  
 Procente: N 25.8.  
 Gef. » » 26.0.



Anilin lieferte mit der ätherischen Methylcyanat-Lösung auf Zusatz von Ligroin eine Fällung, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde. Farblose, glänzende Blättchen, Schmelzpunkt  $149-150^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ .  
 Procente: C 64.0, H 6.7, N 18.6.  
 Gef. » » 64.2, » 7.0, » 18.7.

Molekulargewichtsbestimmung, kryoskopisch in Eisessig.  
 Ber. 150.  
 Gef. 130.

In concentrirter Schwefelsäure wird der Körper durch gepulvertes Dichromat violet. Gegen Säuren und Alkalien ist er sehr beständig. Nach 8-stündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf  $150^\circ$  war er zum Theil noch unverändert geblieben, als Spaltproducte konnten aber Kohlensäure, Methylamin und Anilin nachgewiesen werden. Daraus folgt, dass in der That der noch nicht beschriebene symmetrische Methylphenylharnstoff vorliegt.

*Symm. Methyl-p-Bromphenylharnstoff.*

Ebenso wie die vorhergehende Verbindung dargestellt; krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $212^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}$ .  
 Procente: Br 34.9.  
 Gef. » » 35.2.

*Methylharnstoff*

fällt aus der ätherischen Methylcyanatlösung beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in farblosen hygroscopischen Nadeln aus, welche durch Analyse, Schmelzpunkt ( $102^\circ$ ) und Verhalten identificirt wurden.



*Symm. Dimethylharnstoff.*

Isocyanate liefern mit Wasser nach Wurtz bekanntlich Kohlensäure und dialkylierte Harnstoffe. Ebenso verhält sich das ätherische Destillat des Reactionsproductes aus Nitroharnstoff und Diazomethan. Beim Stehen mit Wasser oder Alkalicarbonat wurde Dimethylharnstoff vom Schmp. 100° erhalten.

Nachdem durch vorstehende Reactionen das Auftreten von Isocyan säuremethyläther bei der Einwirkung von Diazomethan auf Nitroharnstoff mit Sicherheit nachgewiesen war, galt es, das andere Bruchstück des Nitroharnstoffmoleküls, nämlich Nitramid oder seine Methyl-derivate, nachzuweisen.

*Methyl- und Dimethylnitramin.*

Die gesammelten Destillationsrückstände vieler Operationen bildeten ein gelbliches, eigenthümlich riechendes Oel, aus welchem sich allmählich eine geringe Menge nadelförmiger Krystalle abgeschieden hatte. Dieselben besaßen einen höheren Schmelzpunkt, als Methyl- oder Dimethyl-Nitramin und wurden vorläufig gesammelt und zur späteren Untersuchung aufbewahrt.

Da das Oel nicht erstarrte, so wurde es schliesslich im Vacuum destillirt, wobei sich herausstellte, dass es kein einheitlicher Körper war. Das Destillat bestand aus einigen Oeltröpfchen, während sich im Kühlrohr eine ziemlich bedeutende Menge schöner farbloser Krystalle angesammelt hatte. Letztere schmolzen bei 38° und hatten alle charakteristischen Eigenschaften des Methylnitramins. Statt derselben erhält man natürlich Dimethylnitramin, wenn man mit überschüssigem Diazomethan arbeitet.

Das ölige Destillat stand nur in sehr geringer Menge zur Verfügung. Nach seinem qualitativen Verhalten bestand es aus dem von Franchimont und Umgrove kürzlich beschriebenen O-Aether des Methylnitramins; wie dieser wird es heftig von concentrirter Schwefelsäure angegriffen und färbt eine essigsäure  $\alpha$ -Naphtylaminlösung roth.

*Symm. Methylnitroharnstoff*,  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NHCH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{NO}_2 \end{matrix}$ 

Es blieb jetzt noch der oben erwähnte aus dem Oel auskrystallisirte Körper zur Untersuchung übrig. In den meisten Solventien leicht löslich, konnte er durch Ligroin aus ätherischer Lösung gefällt und aus Benzol in schönen Nadeln vom Schmp. 105–106° erhalten werden.

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

Procente: C 20.2, H 4.2, N 35.3.

Gef. » » 20.4, » 4.5, » 35.3.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Verbindung unter Gasentwicklung zersetzt, mit Ferrosulfat und Schwefelsäure giebt sie

die Nitraminreaction. Durch Kali wird sie beim Erwärmen gespalten, wobei Methylamin entsteht, auch giebt sie natürlich die Carbylaminreaction. Sie ist eine Säure.

Das Kaliumsalz fällt aus der alkoholischen Lösung in farblosen Nadeln, die bei 145° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_2H_4KN_3O_3$ .

Procente: K 24.8.

Gef. » » 24.5.

Mercurinitrat giebt in der wässrigen Lösung ein unlösliches Mercurisalz.

Die Verbindung ist demnach in jeder Beziehung das Analogon des von Thiele und Lachmann<sup>1)</sup> durch Nitriren von Aethylharnstoff erhaltenen symm. Aethylnitroharnstoffs. Es war daher zu erwarten, dass sie auch durch Nitriren von Methylharnstoff dargestellt werden kann. Gegen alle Erwartung entstand dabei aber der stellungsisomere



Die Darstellung geschah genau nach der von Thiele und Lachmann gegebenen Vorschrift. Beim Ausäthern des Reactionsproductes enthielten die ersten Extracte merkwürdiger Weise nicht unbedeutende Quantitäten reinen Methylnitramins vom Schmp. 38°. Erst beim dritten Ausäthern wurde eine höher schmelzende Substanz gewonnen, welche sich nur durch sehr häufiges Schütteln mit Aether der schwefelsauren Lösung vollständig entziehen lässt. Die scharf getrockneten Extracte hinterlassen beim Verdunsten des Aethers eine farblose Krystallmasse, welche in den meisten Solventien leicht löslich ist und aus heissem Benzol in farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 156—157° unter Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_2H_5N_3O_3$ .

Procente: C 20.2, H 4.2, N 35.3.

Gef. » » 20.4, » 4.4, » 35.7.

Die Verbindung ist nicht hygroskopisch und verflüchtigt sich auf dem heissen Wasserbad allmählich vollständig. Giebt die Carbylaminreaction. Sie ist eine Säure.

Das Kaliumsalz fällt aus der alkoholischen Lösung durch Aether in farblosen Nadelchen, die bei 160° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_2H_4KN_3O_3$ .

Procente: K 24.8.

Gef. » » 25.0.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 288, 285.

Silberoxyd oder Silbercarbonat liefern ein Silbersalz; auch ein Ammoniumsalz haben wir erhalten.

Somit kann kein Zweifel herrschen, dass durch Nitriren von Methylharnstoff ein anderer Methylnitroharnstoff entsteht als bei der Einwirkung von Diazomethan auf Nitroharnstoff. Dass der von Thiele und Lachmann dargestellte Aethylnitroharnstoff symmetrische Structur besitzt, haben dieselben u. a. aus seiner sauren Natur geschlossen. Sie haben damit das Richtige getroffen, obwohl jene Schlussfolgerung nicht berechtigt war, weil ja auch der unsymmetrische Methylnitroharnstoff eine Säure ist. Dass der von uns durch Nitriren erhaltene Methylnitroharnstoff wirklich unsymmetrisch gebaut ist, folgt aus seinem Verhalten gegen wässriges Ammoniak bei 100°, wobei Methylnitramin vom Schmp. 38° entsteht. Dann kann aber dem aus Diazomethan und Nitroharnstoff erhaltenen, niedriger schmelzenden Körper, für welchen nachgewiesen ist, dass die Methylgruppe an Stickstoff gebunden ist, nur die symmetrische Formel zukommen.

Es liegt somit der merkwürdige Fall vor, dass beim Nitriren von Methylharnstoff ein asymmetrisches, von Aethylharnstoff ein symmetrisches Nitroproduct entsteht — unter der Voraussetzung, dass die Ansicht von Thiele und Lachmann über die Constitution des letzteren Körpers zutreffend ist. Wir hielten es daher nicht für überflüssig, die Richtigkeit dieser Auffassung durch den Versuch festzustellen. Wir wählten zu diesem Zwecke die Reaction zwischen

#### Aethylnitroharnstoff und Diazomethan.

Unter der Voraussetzung, dass der Thiele-Lachmann'sche Aethylnitroharnstoff dabei wie der Nitroharnstoff gespalten wird, muss jener bei symmetrischer Constitution,  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NHC}_2\text{H}_5 \\ \text{NHNO}_2 \end{matrix}$ , Aethylcyanat und Nitramid, resp. Methyl- und Dimethyl-Nitramid, bei unsymmetrischem Bau,  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NC}_2\text{H}_5 \end{matrix} \cdot \text{NO}_2$ , dagegen Cyansäure, resp. Methylcyanat und Aethyl-, resp. Aethylmethyl-Nitramid liefern.

Eine ätherische Aethylnitroharnstofflösung entfärbt Diazomethan unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Der bei möglichst niedriger Temperatur abdestillirte Aether enthielt kein Methylcyanat und gab beim Einleiten von Ammoniakgas auch keinen Methylharnstoff. Aus dem kochenden Wasserbad gingen aber schliesslich einige Tropfen einer stechend riechenden, die Augen zu Thränen reizenden Flüssigkeit über, die aus dem bei 60° siedenden Aethylcyanat bestanden. Aus ihrer ätherischen Lösung fällt Ammoniakgas einen krystallinischen, hygroskopischen Niederschlag, welcher bei 92° schmilzt und sicher mit Aethylharnstoff identificirt wurde.



Damit ist die Richtigkeit der Thiele-Lachmann'schen Auffassung bewiesen, sowie ferner die unerwartete Thatsache, dass Methyl- und Aethyl-Nitroharnstoff beim Nitriren unter den nämlichen Bedingungen stellungsisomere Nitroproducte liefern, und zwar der Methylharnstoff das unsymmetrische, der Aethylharnstoff dagegen das symmetrische Derivat. Es ist uns augenblicklich kein anderer Fall gegenwärtig, in welchem die Methyl- und die Aethyl-Gruppe einen verschiedenen orientirenden Einfluss auf den Eintritt der Nitrogruppe ausüben. Jedenfalls erinnert die Erscheinung an die zahlreichen anderen Beobachtungen, welche über den Einfluss unmittelbar nicht beteiligter Gruppen auf den Reactionsverlauf gemacht worden sind.

119. Eug. Bamberger und E. Hindermann: Umlagerung der Phenylsulfaminsäure.

(Kingegangen am 22. März.)

Nachdem wir festgestellt hatten (worüber später nähere Angaben folgen werden), dass bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Phenylhydroxylamin ein Gemenge von Phenylsulfaminsäure und Orthoanilinsulfonsäure<sup>1)</sup> entsteht:



versuchten wir erstere in letztere umzulagern. Eine Umlagerung wurde auch thatsächlich erzielt, das Product derselben erwies sich aber als Sulfanilsäure. Ob das aus Phenylhydroxylamin und Schwefeldioxyd erzeugte orthosulfürte Anilin aus der Phenylsulfaminsäure entsteht, oder ob seine Bildung unabhängig von dieser erfolgt, muss durch weitere Versuche festgestellt werden.

<sup>1)</sup> Wir hielten die so erhaltene Säure anfangs für die Parasäure (Vierteljahrsschrift der Naturforsch. Gesellsch. in Zürich 1896, S. 176). Nachdem aber Hr. Prof. E. v. Meyer auf der Naturforscher-Versammlung zu Frankfurt mitgetheilt hatte, dass er und Hr. Bretschneider bei der nämlichen Reaction (die ohne Kenntniss unserer schon früher ausgeführten Versuche studirt worden war), Orthoanilinsulfosäure erhalten haben, prüften wir unser Präparat nochmals und erkannten es ebenfalls als Orthoverbindung. Die beiden Isomeren sind sich nämlich (das gilt auch für ihre Diazoderivate) so ähnlich, dass sie leicht verwechselt werden können; die sichere Identificirung gelang uns erst, als wir die Säure mittels der Diazoverbindung folgeweise in Chlorbenzolsulfonsäure und dann in deren Chlorid und Amid verwandelten. Der Schmelzpunkt des letzteren lag bei 188°, wie es von Bahlmann (Ann. d. Chem. 186, 325) für Orthochlorsulfonsäureamid angegeben wird.

Bei der bekannten Methode der Sulfanilsäuredarstellung dürfte, wie schon früher von anderer Seite vermuthungswies ausgesprochen wurde, die Phenylsulfaminsäure das primäre Product der Reaction sein.

Die Umlagerung



vollzieht sich beim Erhitzen des Baryumsalzes:

17 g eines Präparats, welches beim Kochen mit Salzsäure seinen gesammten Schwefelgehalt in Form von Baryumsulfat verlor:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ .

Procente: S 12.37.

Gef. » » 12.39. (J. Kunz.)

demnach rein war, wurden im Trockenschrank so lange ( $4\frac{1}{2}$  Stunden) einer Temperatur von  $180^\circ$  ausgesetzt, bis sich das Ausgangsmaterial in einer Probe nicht mehr nachweisen liess. Das erkaltete, mit heissem Wasser extrahirte und von Baryumsulfat etc. filtrirte Reactionproduct wurde mit Barytwasser bis zur starken Alkalität versetzt und durch einen Dampfstrom von Anilin befreit. Nachdem der in der rückständigen Lösung enthaltene Baryt durch Schwefelsäure beseitigt war, krystallisirte aus der zuvor eingeengten Flüssigkeit beim Erkalten Sulfanilsäure in gefärbten Blättchen aus, welche durch Entfärbung ihrer alkalischen Lösung mit Thierkohle unschwer zu reinigen waren. Ausbeute 3 g, im Wiederholungsfall 4 g. Analyse des bei  $110^\circ$  getrockneten Präparats:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NSO}_3$ .

Procente: N 8.09.

Gef. » » 8.20.

Dass die vorliegende Substanz Paraanilinsulfosäure war, bewiesen wir, indem wir sie successive in Diazosulfanilsäure, *p*-Chlorbenzolsulfosäure, deren Chlorid und Amid überführten. Letzteres — zolllange Nadeln aus erkaltendem Xylol — schmolz in Uebereinstimmung mit Goslich's Angabe<sup>1)</sup> bei  $143\text{--}144^\circ$  und ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{SO}_3\text{NH}_2$ .

Procente: N 7.31.

Gef. » » 7.63.

Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 180, 106. Es scheint übrigens dimorph zu sein; neben den langen Nadeln bemerkten wir (einige) kurze, compacte Prismen, welche sich aber von jenen im Schmelzpunkt nicht unterscheiden.

## 120. J. Herzig: Ueber Luteolin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. März.)

Bei der Bildung des Triäthylluteolins hatte ich<sup>1)</sup> ein Nebenproduct beobachtet, dessen Studium ich mir aus Mangel an Material damals vorbehalten musste.

In einer Arbeit über Maclurin erwähnt nun A. G. Perkin<sup>2)</sup>, dass bei der Methylierung des Luteolins neben dem Trimethyläther noch ein zweites, diesem sehr ähnliches Product entstehe, dessen Studium weiter fortgesetzt werde.

Ich sehe mich in Folge dessen zur Wahrung meiner Priorität gezwungen, das von mir bis jetzt gesammelte experimentelle Material hier kurz zu erwähnen.

Das bei der Aethylierung entstehende Nebenproduct ist sicher ein Luteolinderivat, weil es mit Jodwasserstoff behandelt Luteolin liefert und weil es aus dem Triäthylluteolin durch weitere Behandlung mit Jodäthyl und Kali entsteht. Da nun andererseits bei der Einwirkung von Alkali allein das Triäthylluteolin unverändert bleibt und das weisse, bei 146—149° constant schmelzende Nebenproduct nicht weiter acetylrbar ist, so muss es ein Tetraäthylluteolin sein. In der That stimmen mit dieser Annahme die gefundenen Aethoxylzahlen so gut überein, als man es nach unseren Erfahrungen in dieser Körperklasse erwarten konnte. (Gefunden 43.7 pCt.  $C_2H_5O$  berechnet 45.6 pCt.)

Sehr wichtig ist der Umstand, dass diese Verbindung mit alkoholischem Kali schon am Wasserbad sich zersetzt, ähnlich wie ich es bei den vollkommen alkylirten Fisetinen beobachtet habe. In dieser Reaction liegt die Bedeutung dieses Körpers für die Aufklärung des Luteolins und damit auch für die Charakterisirung der ganzen Körperklasse.

Das Studium dieser Zersetzung muss ich mir um so mehr vorbehalten, als der vollkommene Abschluss dieser Arbeit wegen der schwierigen Materialbeschaffung sich voraussichtlich verzögern wird.

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chemie 17, 421.

<sup>2)</sup> Referat im Central-Blatt 1897. Heft 9.



121. Ossian Aschan: Zinkstaub als oxydirendes Agens in Gegenwart von Eisessig.

(Eingegangen am 25. März.)

In der Chem.-Zeitg. No. 16 d. J. S. 140 wird über eine von John J. Sudborough der Chemical Society vorgelegte Arbeit referirt, wonach der Verf. Benzil bei der Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf Benzoin erhielt. Die Bildung eines Oxydationsproductes unter genannten Umständen erschien dem Verfasser so auffällig, dass die Einwirkung von Essigsäure allein auf Benzoin studirt wurde. Dabei zeigte sich, dass auch geringe Mengen Benzil entstehen, wenn Benzoin mit dem 6-fachen Gewicht Eisessig auf dem Wasserbade während einiger Stunden erhitzt wird.

Schon vor einiger Zeit habe ich eine Beobachtung gemacht, welche noch deutlicher zeigt, dass Zinkstaub in Gegenwart von Eisessig als oxydirendes Agens auftritt, wenn er mit einer leicht oxydablen Verbindung in Berührung kommt.

Um zu einem  $\alpha$ -hydroxylierten Derivat des Camphers zu gelangen, wurde nämlich das nach der Methode von Claisen und Manasse<sup>1)</sup>

dargestellte Campherorthochinon,  $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{C} \\ \text{CO} \end{matrix}$ , unter anderm auch der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig ausgesetzt. Die Reaction trat schon bei gewöhnlicher Temperatur ein; das erhaltene, mit Wasser ausgefällte Product zeigte indess alle Eigenschaften des Camphersäureanhydrids, das demnach nach folgender Reaction entstanden war.



Es drängte sich, bei der Eigenthümlichkeit dieser Umwandlung, zuerst der Gedanke auf, das angewandte Campherchinon sei mit Camphersäureanhydrid, welches thatsächlich bei der Bereitung des Chinons zuweilen auftritt, von vornherein vermengt gewesen. Der Versuch wurde deshalb mit reinem, bei 198—200° schmelzendem Campherchinon ausgeführt, dessen Analyse folgende Zahlen ergeben hatte.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}O_2$ .

Procente: C 72.3, H 8.4.

Gef. » » 72.0, » 8.3.

Beim Versetzen einer Lösung von 5 g des Chinons, in 30 g Eisessig gelöst, mit Zinkstaub tritt starke Wärmeentwicklung ein, und

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 274, 84.

die goldgelbe Lösung entfärbt sich binnen Kurzem. Nach Verdampfen der abfiltrirten Lösung auf etwa die Hälfte, rief Wasser eine bedeutende, krystallinische Fällung hervor, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 220° und das charakteristische Aussehen des Camphersäureanhydrids zeigte. Kein anderes Reactionsproduct konnte bei dem Versuch in genügender Menge isolirt werden. Nach Befreien der Mutterlauge von Zink mittels Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats blieb in kleiner Menge ein öliges Gemenge einer flüssigen Säure, die den Geruch der Lauronolsäure zeigte, und einer festen, indifferenten Substanz zurück.

Das Campherchinon nimmt also Sauerstoff auf und geht in Camphersäureanhydrid über. Der Sauerstoff kann unter den angegebenen Umständen wohl keiner anderen Substanz entstammen, als dem Zinkstaub, der bekanntlich sauerstoffhaltig ist. In gewöhnlichen Fällen geht dieser Sauerstoff in Gegenwart von Eisessig oder anderen Säuren in Wasser über; nur wenn leicht oxydable Körper zugegen sind, scheint er, trotz der vorhandenen Möglichkeit zur reichlichen Wasserstoffbildung, zu Oxydationszwecken verbraucht zu werden.

In dem Campherchinon hat man es, wie ich öfters gefunden habe, mit einem eminent leicht zu oxydirenden Körper zu thun. Bei seiner Bildung aus Camphocarbonsäure<sup>1)</sup> z. B. geht es, wenn es nach dem Entfärben des angewandten Kaliumpermanganats in der alkalischen Lösung mit dem Manganschlamm stehen bleibt, unter Gasentwicklung (Sauerstoff?) in Camphersäureanhydrid resp. Camphersäure über.

Es wäre interessant zu wissen, ob auch andere cyclische  $\alpha$ -Diketone ebenso leicht unter Oxydation spaltbar sind. Wenn nicht, so würde die eminente Oxydirbarkeit des Campherchinons darauf hindeuten, dass in dem Theil des Campherkerne, welcher die Ketongruppe enthält, eine ungewöhnliche Spannung vorhanden sei. Die oben erwähnten Versuche wurden von Hrn. Stud. R. Hamnerin ausgeführt.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Aschan, diese Berichte 27, 1446.

<sup>2)</sup> V. Meyer und v. Recklinghausen, diese Berichte 29, 2549.

## 122. O. Manasse: Ueber Oxycampher.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. März.)

Von den beiden einfachsten Sauerstoffderivaten des Camphers, welche das dem Campher zu Grunde liegende Ringsystem noch völlig intact enthalten und theoretisch wenigstens die Zwischenstufen bei der Oxydation des Camphers zu Camphersäure darstellen, ist nur eines, das Campherorthochinon<sup>1)</sup>, genauer untersucht worden.

Der Orthooxycampher dagegen,  $C_9H_{14}$   $\begin{matrix} \text{CHOH} \\ | \\ \text{CO} \end{matrix}$ , diese dem Campher selbst am nächsten stehende Sauerstoffverbindung, darf in ihren Eigenschaften nicht mit genügender Sicherheit als wahrer Oxycampher charakterisirt gelten.

Unter dem Namen Oxycampher findet sich in der chemischen Literatur eine ganze Anzahl von Verbindungen beschrieben, deren Entstehung und Zusammensetzung allerdings diese Bezeichnung rechtfertigen. — Wheeler<sup>2)</sup> erhielt einen Oxycampher durch Erhitzen von Chlorcampher mit alkoholischer Kalilauge auf 80° und giebt als Schmelzpunkt des so gewonnenen Productes 137° an.

Nach Schiff<sup>3)</sup> entsteht ein Oxycampher vom Schmelzpunkte 154° bis 155° neben viel Camphersäure beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässrige Lösung von Amidocampher.

Ein dritter Oxycampher, bei 59—61° schmelzend, wurde von Kachler und Spitzer<sup>4)</sup> bei der Oxydation von Camphen mit Chromsäuregemisch beobachtet. Der von denselben Forschern aus  $\beta$ -Dibromcampher durch Erhitzen mit verdünntem Alkohol und Natriumamalgam dargestellte Oxycampher<sup>5)</sup> erwies sich bekanntlich später als Campholensäure und ist in letzter Zeit von Tiemann<sup>6)</sup> sehr eingehend studirt worden.

Ausser diesen Verbindungen sind noch zu nennen: der von Schrötter<sup>7)</sup> aufgefundene Oxyisocampher (aus Borneol) vom Schmp. 248—249° und schliesslich das Schmiedeberg'sche<sup>8)</sup> Campherol.

Von allen diesen Verbindungen ist nun, soweit die vorhandenen Angaben einen Vergleich gestatten, ein Oxycampher verschieden, den

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 274, 83; diese Berichte 22, 530.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 146, 83.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 13, 1404.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 200, 358.

<sup>5)</sup> Monatsch. f. Chem. 3, 216, 4, 643.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 29, 3010.

<sup>7)</sup> Monatsch. f. Chem. 2, 226.

<sup>8)</sup> Schmiedeberg und Meyer, Hoppe-Seiler's Zeitschrift f. physiol. Chem. 3, 422.



ich durch Reduction des Campherorthochinons dargestellt und in seinem Verhalten mit Sicherheit als Ketonalkohol charakterisirt habe.

Nur das Campherol, welches von Schmiedeberg und Meyer durch Kochen der Camphoglycuronsäure mit 5-procentiger Salzsäure erhalten wurde, zeigt einige Uebereinstimmung mit dem von mir untersuchten Oxycampher, insofern sich die spärlichen chemischen Daten der genannten Forscher mit meinen Beobachtungen so ziemlich decken. Das Campherol, dem Schmiedeberg selbst die Formel

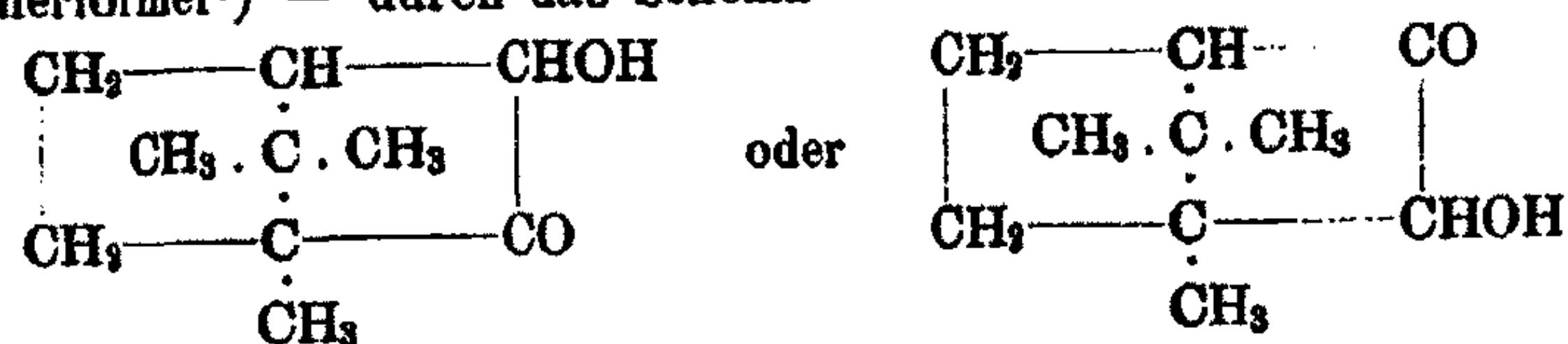
$C_8H_{14} < \begin{array}{c} \text{CHOH} \\ \text{CO} \end{array}$  zuspricht, hat annähernd denselben Schmelzpunkt

(197—198°), giebt mit Alkalien keine Salze und dreht die Polarisationssebene des Lichtes nach rechts, — wie der von mir zu beschreibende Oxycampher. Dennoch lässt die physiologische Untersuchung keinen Zweifel darüber, dass beide Verbindungen von einander verschieden sind<sup>1)</sup>.

Leider stand mir kein Präparat des Campherols für einen directen chemischen Vergleich zur Verfügung und war auch in Anbetracht der schweren Zugänglichkeit des Materials nicht zu beschaffen.

Eine Discussion über die mögliche oder wahrscheinliche Constitution der verschiedenen Oxycampher dürfte kaum angebracht sein, da nicht genügende Angaben vorliegen, um diese Frage mit einiger Sicherheit zu besprechen.

Auch über den von mir dargestellten Oxycampher lässt sich bis jetzt nur soviel mit Bestimmtheit sagen, dass in ihm der eine von den beiden stellungsisomeren Orthooxycamphern vorliegt. Ob die Constitution desselben — unter Zugrundelegung der Bredt'schen Campherformel<sup>2)</sup> — durch das Schema



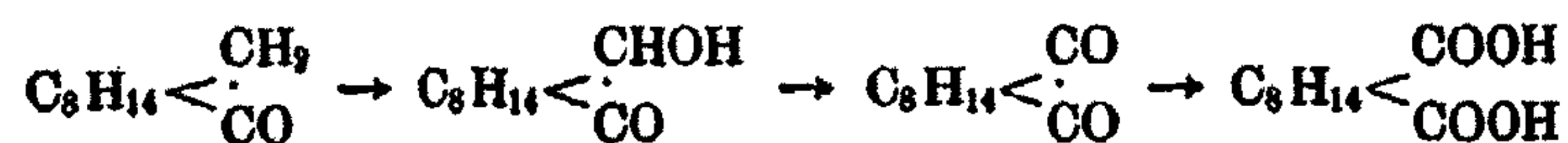
ausgedrückt werden muss, lässt sich durch die Entstehungsweise des Körpers und durch seine Derivate bis jetzt nicht entscheiden.

<sup>1)</sup> Hr. Dr. Heinz, welcher die physiologische Untersuchung des Oxycamphers freundlichst übernommen hat, theilte mir über den Vergleich der beiden Verbindungen Folgendes mit: »Die physiologische Wirkung des Campherols ist nach Schmiedeberg eine verstärkte Campherwirkung, während die Wirkung des Oxycamphers sich von der des Camphers in allen wesentlichen Punkten unterscheidet und nur geringe Analogien bietet. Danach ist zweifellos dieser Oxycampher mit dem Schmiedeberg'schen Campherol nicht identisch. (Vgl. den ausführl. Bericht über die physiologische Untersuchung des Oxycamphers.)

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2092.

Ich hoffe, dass es mir gelingen wird, die Frage durch weitere Reduction des Oxycamphers zu einem Campher zu lösen, der entweder mit dem bekannten Campher identisch oder mit ihm isomer sein muss. Vielleicht bieten die Erfahrungen, welche bei der Ueberführung des Benzöins in Desoxybenzoïn gemacht wurden, die Mittel, diese Umwandlung auch bei dem Oxycampher zu vollziehen.

Erst nach Lösung dieser Frage wird es auch festgestellt sein, ob der vorliegende Oxycampher als die erste Zwischenstufe in der Oxydationsreihe



zu betrachten ist.

Die Reduction des Campherchinons ergab anfangs, gleichgültig mit welchen Mitteln gearbeitet wurde, ein Resultat, das die Natur des vorliegenden Productes nicht klar erkennen liess.

Es entstand, gleichgültig ob das Chinon durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt war oder nicht, bei Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig oder Schwefelsäure stets ein hübsch krystallisirender Körper, der gereinigt bei 203—205° schmolz. Die Analysen stimmten auf nichts anderes als auf ein annähernd äquimolekulares Gemisch von Oxycampher und Camphersäureanhydrid. Später erst gelang es, das Camphersäureanhydrid als solches direct zu isoliren. Dasselbe schied sich in wechselnden Mengen bisweilen sofort beim Hinzufügen des Zinkstaubs zur essigsäuren Lösung des Chinons als weisses sandiges Pulver aus. Aus Wasser umkrystallisirt, schmolz der Körper bei 218° und löste sich beim Kochen mit Soda leicht zu der bei 180—181° schmelzenden Camphersäure.

Die Analyse eines dieser Präparate lieferte folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für Camphersäureanhydrid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ .

Procente: C 65.93, H 7.69.

Gef. » » 66.16, » 7.70.

Diese auffallende Erscheinung veranlasste mich, für die weiteren Reductionsversuche nicht mehr wie bisher ein Campherchinon anzuwenden, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Isonitrosocampher<sup>1)</sup> gewonnen war, sondern die Versuche mit einem mittels der Bisulfit-Methode dargestellten Chinon fortzusetzen.

Thatsächlich ergab sich jetzt ein anderes und zwar das gewünschte Resultat: das quantitativ entstehende Reductionsproduct zeigte zwar einen mit dem früheren übereinstimmenden Schmelzpunkt (203—205°), aber die Analyse liess keinen Zweifel darüber, dass jetzt der reine

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 274, 84; diese Berichte 22, 530.



Oxycampher vorlag. Bei meinen weiteren Versuchen bin ich denn auch, wie zu erwarten stand, dem Camphersäureanhydrid nicht wieder begegnet.

Das Camphersäureanhydrid muss demnach als Verunreinigung bereits in dem mittels salpetriger Säure dargestellten Campherchinon enthalten gewesen und bei der Einwirkung des Natriumnitrits auf die essigsäure Lösung des Nitrosocampfers durch zu starke Erhitzung des Reaktionsgemisches entstanden sein. —

Zur Darstellung des Oxycampfers ist es nicht nöthig, das Campherchinon zu reinigen; es genügt vollständig, das Product so anzuwenden, wie es aus der Lösung des Nitrosocampfers in Bisulfit durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen wird. Durch kleine Modificationen des Verfahrens gelang es mir dabei, das Chinon aus dem Nitrosocampher in einer Ausbeute von 80 pCt. der theoretisch verlangten darzustellen.

Es eignen sich zur Reduction eine ganze Reihe von Mitteln, welche bei richtiger Leitung der Operation zu einer quantitativen Ausbeute führen.

Meistens nahm ich die Reduction in der Weise vor, dass ich das Chinon in gewöhnlichem Aether löste, verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure und dann portionenweise in wenig Wasser aufgeschlemmten Zinkstaub hinzugab. Das Gemisch wird am besten in einer Flasche kräftig geschüttelt, bis Entfärbung — meist schon nach 10–15 Minuten — eingetreten ist.

Die Säureschicht wird alsdann von dem Aether getrennt, mit Kochsalz oder Ammonsulfat gesättigt und nochmals ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Auszüge liefern sodann nach dem Trocknen mit Chlorcalcium als Rückstand ein fast weisses Product, dem noch ein eigenthümlicher süsslich-terpentinartiger Geruch anhaftet. Zur weiteren Reinigung kann dasselbe mit Wasserdampf destillirt oder aus wenig Ligroin umkrystallisirt werden. Bei der Destillation mit Wasserdampf gehen anfänglich einige Tröpfchen eines stark riechenden Oeles über, das auf kochendem Wasserbade leicht verjagt werden kann. Die Operation ist beendet, wenn eine Probe des Destillats beim Sättigen mit Chlornatrium keine Ausscheidung von Oxycampher mehr liefert.

Zur Isolirung des gereinigten Oxycampfers wird das Gesamtdestillat mit Kochsalz übersättigt und zweimal ausgeäthert. Der ätherische Rückstand besteht nunmehr aus fast ganz reinem Oxycampher, der bei 198°–200° unter vorherigem theilweisen Sublimiren schmilzt. Krystallisirt man dieses gereinigte Product noch einmal aus Ligroin um, so schmilzt es bei 203–205°.

Gleich günstige Resultate erzielte ich bei der Einwirkung von Aluminiumamalgam <sup>1)</sup> auf die ätherische Lösung des Chinons und bei

<sup>1)</sup> Wislicenus und Kaufmann, diese Berichte 28, 1323, 1983.

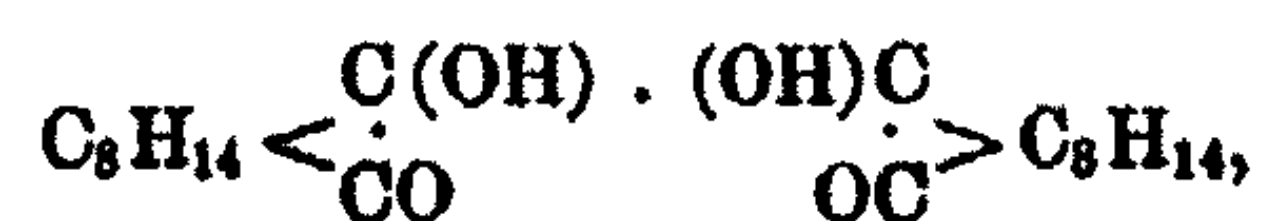


der Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure. Im ersteren Falle braucht man die Lösung des Chinons in gewöhnlichem, wasserhaltigen Aether mit dem Amalgam nur stehen zu lassen; nach einigen Minuten ist völlige Entfärbung und damit Reduction zu Oxycampher eingetreten.

Die Anwendung von Eisessig und Zinkstaub erfordert etwas mehr Vorsicht.

Die Reduction verläuft hier nur dann glatt, wenn man dafür sorgt, dass eine Temperatur von 30–40° nicht überschritten wird. Bei höherer Erwärmung tritt ein campherartig aussehendes, sehr flüchtiges und eigenthümlich riechendes Nebenproduct auf, das bei der Destillation mit Wasserdampf als zuerst übergehender Bestandtheil leicht isolirt werden kann. Ich habe den Körper noch nicht näher untersucht, hoffe aber in Kurzem über seine Natur Aufschluss geben zu können.

Nach einem vorläufigen oberflächlichen Vergleiche scheint mir derselbe mit dem Wagner'schen Camphenylglycol<sup>1)</sup> nicht identisch zu sein; auch das Vorliegen eines Pinakons



welches den bei der Reduction der fetten Diketone<sup>2)</sup> auftretenden Pinakonen entsprechen würde, ist in Anbetracht der ausserordentlichen Flüchtigkeit der Verbindung nicht wahrscheinlich.

Zur Analyse kam ein Präparat zur Verwendung, das durch Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt worden war. Kleine, federförmig verwachsene Krystalle.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ .

Procente: C 71.43, H 9.52.

Gef. » » 71.24, » 9.49.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde mit einem durch Wasserdampf gereinigten Producte nach Eykman vorgenommen.

Mol.-Gew. Ber. 168.

Gef. 156.

Der Oxycampher stellt, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, ein schneeweisses, fast geruchloses Pulver dar, das in charakteristischer Weise beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in blasigen Krusten hinterbleibt. In kaltem Wasser löst er sich 2-procentig, in warmem etwas mehr; in heissem Wasser schmilzt er und löst sich beim Kochen in ziemlich beträchtlichen Quantitäten auf.

Durch Abkühlen der Lösung kann man den grössten Theil des Oxycamphers wieder in krystallinischer Form abscheiden. Aus der wässrigen Lösung fällt der Körper durch Aussalzen so gut wie quan-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2807.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 1421, 2214.

titativ aus. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist der Oxycampher spielend leicht löslich, nur in kaltem Ligroin löst er sich ziemlich schwer und scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung in hübschen federförmigen Aggregaten ab. Die Flüchtigkeit des Camphers und des Campherchinons ist bei dem Oxycampher stark vermindert. Man kann eine Probe im Kolben ruhig längere Zeit mit Wasser auf 80° erhitzen, ohne dass beträchtlichere Mengen verloren gingen. Durch einen Wasserdampfstrom lässt sich die Verbindung, wie die Darstellung zeigte, überdestilliren; indessen bedarf es zur völligen Beendigung einer solchen Operation ziemlicher Wassermengen, so dass man zur Vermeidung grosser Flüssigkeitsmengen genöthigt ist, den Destillirkolben mit einer hinreichenden Menge von Kochsalz zu beschicken. Spuren des Oxycamphers gehen allerdings schon mit Aetherdämpfen über.

Die trockene Substanz verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht, beim Verweilen auf heissem Wasserbade dagegen verschwindet sie allmählich.

Beim Kochen des Oxycamphers mit Wasser macht sich ein schwacher, aber charakteristischer, süsslich-pfefferartiger Geruch bemerkbar, der dem Oxycampher selbst eigen zu sein scheint.

Der Oxycampher dreht die Polarisationssebene des Lichtes nach rechts. Eine 2-procentige Lösung ergab im Saccharimeter (Halbschattenapparat) im 4 dm-Rohr 2.2° rechts. Daraus ergibt sich die spec. Drehung = 9.5° rechts (unter Vernachlässigung des spec. Gewichts).

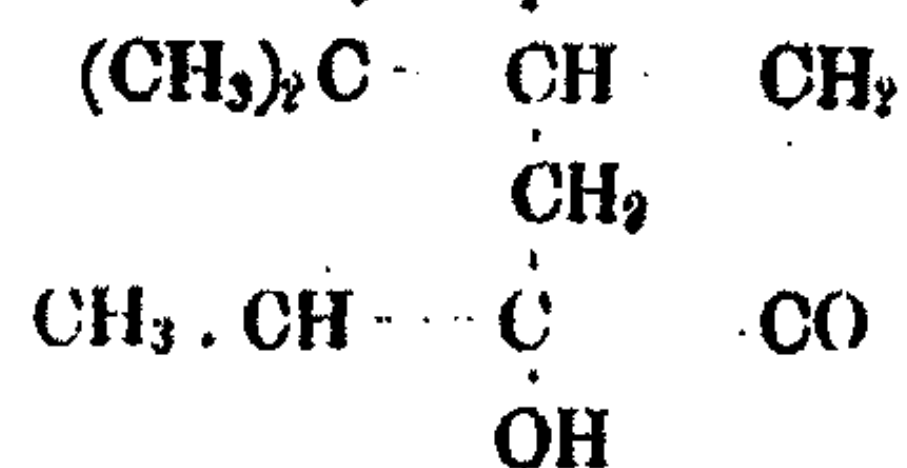
Der Oxycampher bildet mit Alkalien keine Salze. Er löst sich zwar in verdünnter Natronlauge allmählich auf und wird durch Säuren wieder gefällt, aber diese Fällung ist weiter nichts als ein Aussalzen; denn aus der alkalischen Lösung lässt sich die Verbindung mit Leichtigkeit wieder vollständig und unverändert ausäthern. Selbst durch stundenlanges Kochen mit 10-procentiger Natronlauge (am Rückflusskühler) wurde der Oxycampher kaum verändert. Bei einem solchen Versuche wurden aus 2 g Material nach 8-stündigem Kochen über 1.9 g Oxycampher zurückgewonnen; der geringe Rest, der eine Umwandlung erlitten hatte, erwies sich als eine bei 178—180° schmelzende Säure, die wohl mit Sicherheit als Camphersäure zu betrachten ist.

Ich möchte nicht unerwähnt lassen, dass Tiemann<sup>1)</sup> neuerdings das Product, welches Kachler und Spitzer<sup>2)</sup> aus  $\beta$ -Dibromcampher erhielten, als ein Gemisch von »Dihydrocampholenlacton,  $\beta$ -Campholensäure und wahrscheinlich auch  $\alpha$ -Campholensäure« erkannt hat. Zur Erklärung des Vorganges nimmt Tiemann an, dass der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 3011.

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. 3, 216: 4, 643.

$\beta$ -Dibromcampher beim Behandeln mit verdünntem Alkohol und Natriumamalgam zuerst in einen Oxycampher von der Formel



übergehe, der sich spontan in Dihydrocampholenlacton umlagere. Dieser Oxycampher würde demnach gegen Alkali ein ganz anderes Verhalten zeigen, als der von mir beschriebene.

Gegen oxydirende Agentien verhält sich der Oxycampher je nach der Wahl des Mittels verschieden. Bei Anwendung von Chromsäure zeigt er das Verhalten der v. Pechmann'schen Ketole<sup>1)</sup>. Gerade wie das einfachste Ketol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , Diacetyl liefert, so entsteht aus Oxycampher Campherchinon; und zwar vollzieht sich der Uebergang, wenn man mit der berechneten Menge Chromsäure (bei Gegenwart von starker Essigsäure) arbeitet, so gut wie quantitativ.

Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung zeigt eine andere Wirkungsweise, die besonders deutlich hervortritt, wenn man das Verhalten des Oxycamphers und des Campherchinons diesem Reagens gegenüber vergleicht.

Uebergiesst man Campherchinon mit etwas Sodalösung und schüttelt dann mit einer 10-procentigen Lösung von Wasserstoffsperoxyd, so erwärmt sich die Flüssigkeit auf 30° und entfärbt sich bald unter Bildung von Camphersäure.

Der Oxycampher zeigt sich unter den gleichen Bedingungen viel träger. Es tritt keine Temperaturerhöhung ein; nach mehrtägigem Stehen ist jedoch, ohne dass auch nur eine Spur von Campherchinon beobachtet werden kann, der grössere Theil des Oxycamphers in Camphersäure übergegangen. Aus einer Probe von 0.5 g Oxycampher liessen sich nach viertägigem Stehen mit Soda und Wasserstoffsperoxyd noch 0.2 g Oxycampher zurückgewinnen.

Ueber die physiologischen Eigenschaften des Oxycamphers war Hr. Dr. Heinz so freundlich, mir folgende Mittheilungen zu machen:

»Die Untersuchung eines löslichen Campherderivates bietet pharmakologisches Interesse, da einer genauen Analyse der Campherwirkungen, wie deren präziser therapeutischer Verwendung die Unlöslichkeit des Camphers und die Unsicherheit der Resorptionsverhältnisse entgegenstehen.

Die pharmakologischen Eigenschaften des Oxycamphers sind folgende:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1421; 23, 2421.



Oxycampher, zu 2 pCt. in Wasser löslich, neutral reagirend, riecht und schmeckt schwach pfefferartig-aromatisch. Auf Eiweiss (Eiereiweiss oder Serumeiweiss) ist Oxycampher ohne Wirkung, dagegen wird Myosin (das Globulin des Muskels) durch Oxycampher in feinen Flöckchen gefällt. Local ist Oxycampher ohne Wirkung auf Empfindlichkeit wie auf Pupillenweite.

Einzellige Lebewesen (Amöben und Infusorien) werden durch  $\frac{1}{2}$ -procentige Lösung binnen wenigen Minuten, durch  $\frac{1}{10}$ -procentige Lösung nach längerer Zeit getödtet; die Wimperbewegung von Flimmerhaaren wird durch die entsprechenden Lösungen sistirt, die amöboide Bewegung der weissen Blutkörperchen aufgehoben. Bacterienwachsthum. Fäulniß und Gährung wird durch eine 0.1-procentige Lösung deutlich gehemmt, durch  $\frac{1}{2}$ -procentige Lösung aufgehoben.

Auf Blut wirkt Oxycampher nur bei directem Zusatz ein: Die rothen Blutkörperchen werden nicht verändert oder aufgelöst; der Blutfarbstoff dagegen wird allmählich zum kleinen Theil verändert. Das Oxyhämoglobin wandelt sich in Methämoglobin um. Ausserdem wird die Sauerstoffzehrung des Blutes (die Umwandlung abgeschlossenen Oxyhämoglobins in reducirtes Hämoglobin) durch Oxycampher hintangehalten.

Der quergestreifte Muskel (Skelettmuskel wie Herz) wird durch directe Application von Oxycampher ( $\frac{1}{10}$  — 2 pCt.) zur Erstarrung mit vollständiger Aufhebung der Erregbarkeit gebracht. Kleinere Dosen verändern die Elasticitätsverhältnisse des Muskels, so dass die Curve der Muskel- wie Herz-Contraction eine gedehntere, gleichzeitig aber eine höhere wird, so dass die Muskel- wie Herz-Arbeit gesteigert wird.

Am Kaltblüter (Frosch) bewirkt Oxycampher einerseits Lähmung des Gehirns (Narkose), andererseits curareartige Lähmung der motorischen Nervenenden. Diese Wirkung ist ähnlich der des Camphers, dessen krampferzeugende Wirkung beim Kaltblüter wegen der Lähmung der Muskelnerven nicht zum Ausdruck kommt.

Beim Warmblüter zeigt sich auf Oxycampher ein von der Campherwirkung durchaus abweichendes Verhalten. Die im Thierversuch vor Allem in die Augen springenden Wirkungen: Aufregung und Krämpfe, fehlen bei innerer oder subcutaner Verabreichung von Oxycampher vollständig. Es ist vielmehr das psychische Verhalten bei Thieren kaum verändert.

Als einziges deutliches Symptom der Oxycampherwirkung zeigt sich verlangsamte Athmung, während auf Campher stark beschleunigte Athmung erfolgt.

Die nähere Analyse der Wirkung auf Blutdruck und Athmung ergibt:

Oxycampher (0.04 — 0.08 intravenös) hebt die Athmungsthätigkeit auf — und zwar nicht durch eine (curareartige) Lähmung der Athmuskeln (Lähmung der motorischen Nervenenden tritt beim Warmblüter weder auf Campher noch Oxycampher ein); Oxycampher lähmt vielmehr das nervöse Athmencentrum bezw. setzt dessen Erregbarkeit herab. Die Herabsetzung der Erregbarkeit des Athmencentrums ist die einzige hervorstechende Wirkung mässiger (subcutaner oder innerlicher) Oxycampherdosen.

Der Blutdruck wie die Herzthätigkeit werden nicht beeinflusst, das Blutdruckcentrum bleibt — auch auf grössere Dosen — gut erregbar, ebenso das Herz, das noch Stunden nach Aufhören der spontanen Athmung schlagen kann (so lange künstliche Athmung durchgeführt wird).

Die Oxycampherwirkung weicht demnach, auch was die Wirkung auf Blutdruck und Athmung betrifft, von der Campherwirkung weit ab. Jedoch ist zu bemerken, dass nach sehr grossen Camphergaben der gesteigerten Erregbarkeit des Athmencentrums schliesslich auch Lähmung desselben folgt.

Die hervorstechendste Erscheinung der Oxycampherwirkung, die Herabsetzung der Erregbarkeit des Athmencentrums, musste dazu führen, diese Wirkung bei krankhaft gesteigertem Reize auf dieses Centrum am leidenden Menschen anzuwenden; die in dieser Richtung angestellten Versuche haben ein sehr befriedigendes Resultat ergeben:

Oxycampher hat sich als ein wirksames Mittel bei verschiedenen Formen der Dyspnoë erwiesen.

#### Derivate des Oxycamphers.

Semicarbazon des Oxycamphers,  $C_8H_{11} < \begin{matrix} \text{CHOH} \\ \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$ .

Gleiche Moleküle von salzsaurem Semicarbazid und essigsaurem Natron wurden in wenig Wasser gelöst, dazu 1 Mol. Oxycampher und soviel Alkohol gegeben, dass gerade klare Lösung eintrat. Nach zweitägigem Stehen hatte sich das Semicarbazon in schönen Krystallen ausgeschieden. Ausbeute fast quantitativ. Zur Analyse wurde das Präparat noch einmal aus Spirit umkrystallisirt: Glänzende harte Prismen, die bei 182 — 183° unter geringer Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}O_2N_3$ .

Procente: C 58.66, H 8.44, N 18.66.

Gef. » » 58.55, » 8.74, » 19.02.

Einmal wurde bei der Darstellung des Semicarbazons das Auftreten eines weissen krystallinischen Pulvers beobachtet, welches sich nach einigem Erwärmen aus der Mutterlange des Semicarbazons ab-

schied. Schmp. 208—209° unter Zersetzung. Aller Wahrscheinlichkeit nach lag hier das Anhydrid des Oxycamphersemicarbazons,



vor, auf welches die Zahlen annähernd stimmen.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{17}ON_3$ .

Procente: N 20.29.

Gef. » » 19.7, 19.8.

Phenylhydrazon des Oxycamphers,  $C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} CHOH \\ C : N \cdot NHC_6H_5 \end{array} \right\rangle$

1 Mol. Oxycampher wird in Eisessig gelöst, unter Kühlung mit 1 Mol. Phenylhydrazin vermischt und einen Tag stehen gelassen. Verdünnt man mit Wasser, so fällt ein Oel aus, das beim Reiben mit einem Glasstabe sogleich erstarrt.

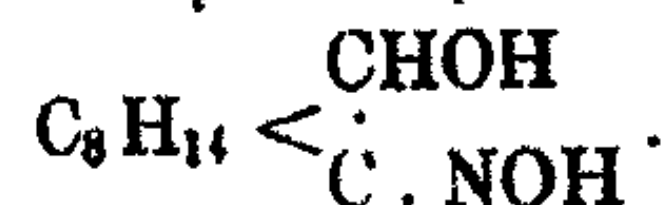
Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet das Hydrazon hübsche, schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 137.5°.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{22}ON_2$ .

Procente: N 10.85.

Gef. » » 10.89.

Oxim des Oxycamphers (Isonitrosoborneol),



1 Mol. Oxycampher wurde mit 2 Mol. salzsauren Hydroxylamins in wässriger Lösung vermischt, hierauf mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und unter Schütteln solange portionenweise Wasser zugesetzt, bis klare Lösung eingetreten war. Nach 2-tägigem Stehen wurde mit Schwefelsäure gerade angesäuert; es schied sich ein milchig-ölicher Niederschlag aus, der bald erstarrte. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Ausbeute an trockenem Oxim ca. 70 pCt. der Theorie. Aus Aether-Ligroin oder aus Alkohol und Wasser krystallisirt das Oxim in hübschen glasglänzenden und flächenreichen Pyramiden vom Schmp. 86—87°.

Das Oxim enthält  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser, welches es durch mehrtägiges Stehen im Vacuum über Schwefelsäure verliert.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}O_2N + \frac{1}{2}H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  4.67.

Gef. » » 5.00.

Das wasserfreie Oxim, welches einfach durch längeres Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure erhalten war, schmilzt bei 121—122°. Dasselbe geht bei mehrtägigem Stehen an der Luft, ja sogar beim einfachen Umkrystallisiren aus Ligroin wieder in das wasserhaltige Oxim vom Schmp. 86—87° über.



## Wasserhaltiges Oxim.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}O_2N + \frac{1}{2}H_2O$ .

Procente: N 7.29.

Gef. » » 7.32.

## Wasserfreies Oxim.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}O_2N$ .

Procente: N 7.65.

Gef. » » 7.86.

Durch Reduction des Oxims mit Eisessig und Natriumamalgam erhielt ich eine wasserlösliche Base, die einen bornylaminartigen Geruch besitzt und vermuthlich das gesuchte Amidoborneol darstellt.

Ich hoffe, bald genauere Mittheilungen über diese Base machen zu können.

## Benzoyloxycampher.

Es gelang mir bis jetzt leider nicht, das Benzoylderivat fest zu erhalten. Gleichgültig, unter welchen Bedingungen gearbeitet wurde, es entstand stets ein Syrup, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Derselbe liess sich durch Alkali leicht in seine Componenten, Oxycampher und Benzoëssäure, spalten, und ist somit zweifellos die Benzoylverbindung des Oxycamphers. — Es ist dabei bemerkenswerth, mit welcher Energie der Oxycampher benzoylirt wird. Es genügt, gleiche Moleküle Oxycampher und Benzoëssäureanhydrid zusammen zu schütteln, um eine Vereinigung derselben unter Verflüssigung des Gemisches hervorzurufen.

Das gleiche unerfreuliche Resultat ergab sich bei den Acetyilirungsversuchen des Oxycamphers. Auch hier entstand nach Anwendung der üblichen Isolirungs- und Reinigungs-Methoden ein Syrup, der sich in Oxycampher und Essigsäure spalten liess.

Phenylsulfon des Oxycamphers,  $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{matrix}$

In dem Benzolsulfosäurechlorid fand sich endlich das Mittel, einen krystallisirten Säureäther des Oxycamphers zu erhalten. Nach der Schotten-Baumann'schen Methode entstand ein Oel, das beim Anreiben mit einem Glasstabe bald erstarrte.

Das Phenylsulfon krystallisirt aus Benzol-Ligroin in hübschen pyramidenförmigen Krystallen, die bei 95—96° schmelzen. Aus der Mutterlauge derselben schieden sich ganz besonders schön ausgebildete Krystalle aus.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}O_4S$ .

Procente: C 62.34, H 6.49.

Gef. » » 62.54, » 6.58.

Die Untersuchung des Oxycamphers gedenke ich fortzusetzen. Speciell möchte ich versuchen, Halogenderivate des Körpers darzustellen, theils durch directe Halogenisirung des Oxycamphers, theils durch Reduction von Halogenverbindungen des Campherchinons. Es ist mir bereits gelungen, durch Einwirkung von Brom auf Campherchinon ein sehr schön krystallisirendes Bromcampherchinon zu erhalten, dessen Untersuchung ich begonnen habe.

**123. Heinrich Goldschmidt und August Merz:  
Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe.**

(Eingegangen am 20. März.)

So eifrig auch das Capitel der Azofarbstoffe bearbeitet worden ist, so lag doch bis jetzt das Wesen der Reaction, durch die sie entstehen, ziemlich im Dunkeln. Ein Beispiel wird zeigen, dass dies keine übertriebene Behauptung ist. Nehmen wir einen so einfachen Farbstoff, wie das  $\beta$ -Naphtholorange. Er entsteht, wenn man auf  $\beta$ -Naphthol, gelöst in Alkali, eine Lösung von Diazobenzolsulfosäure in Alkali einwirken lässt. Reagirt nun das Naphthol als Naphtholnatrium? Ist es der elektrolytisch dissociirte Antheil dieses Salzes oder das nicht dissociirte Salz, das den Farbstoff erzeugt? Ist es vielleicht das Naphthol selbst, das infolge hydrolytischer Spaltung neben dem Salz in Lösung vorhanden ist? Dieselben Fragen drängen sich bezüglich der Diazobenzolsulfosäure auf. Sie ist in der alkalischen Lösung als Salz der Syndiazobenzolsulfosäure, zum Theil elektrolytisch dissociirt, vorhanden, daneben ist auch etwas von der Verbindung,  $C_6H_4 < \begin{matrix} N_2OH \\ SO_3Na \end{matrix}$  vorhanden. Darüber, welcher dieser Bestandtheile der Lösung das für die Reaction Wesentliche ist, herrscht Unklarheit. Zwar sind schon Ansichten über den Gegenstand geäußert worden, experimentelle Untersuchungen liegen darüber so gut wie gar nicht vor<sup>1)</sup>.

Wir theilen im Folgenden einen ersten Versuch mit, in diese Verhältnisse durch Anwendung der chemischen Dynamik etwas Licht zu bringen. Inwieweit er geglückt ist, wird aus dem Folgenden ersichtlich. Wir beginnen mit der Besprechung der Amidoazokörper,

<sup>1)</sup> Bamberger hat (diese Berichte 28, 448 und 832) Ansichten über den Verlauf der Farbstoffbildung ausgesprochen und auch einige Versuche darüber mitgetheilt. Er konnte indessen keinen völligen Einblick in die obwaltenden Verhältnisse gewinnen, da er sich allein um den Zustand der Diazoverbindung bekümmerte, die ebenso wichtige Rolle des Anins, resp. Phenols aber ignorirte.

bei denen einfachere Verhältnisse, als bei den Oxyazokörpern vorliegen.

#### 1. Die Bildungsgeschwindigkeit der Amidazokörper.

Wir haben dieselbe an dem Beispiel des Methylorange studirt, indem wir die wässrige Lösung von salzsaurem Dimethylanilin mit in Wasser gelöster *p*-Diazobenzolsulfosäure zusammenbrachten und die nach bestimmten Zeiten noch vorhandene Menge Diazobenzolsulfosäure durch Messung des beim Kochen entwickelten Diazostickstoffs feststellten. Die Versuche wurden sämmtlich bei 20° C. ausgeführt. Die gewogene Diazobenzolsulfosäure wurde in 400 ccm Wasser gelöst, das Gefäss mit der Lösung wurde in einen mit Ostwald'schem Regulator und einer durch eine Turbine bewegten Rührvorrichtung versehenen Wasserbadthermostaten gestellt. Die der Diazosäure äquivalente Menge Dimethylanilin wurde in verdünnter Salzsäure, der äquivalenten Menge oder einem Vielfachen derselben entsprechend, gelöst, und die Lösung auf 100° ccm verdünnt.

Hatten beide Lösungen die Temperatur 20° angenommen, so wurde die Dimethylanilin-Lösung rasch in die durch einen Gattermann'schen Rührer in Bewegung gesetzte Diazobenzolsulfosäure-Lösung eingegossen, und dieser Augenblick wurde als der Anfangspunkt der Reaction notirt. In bestimmten Intervallen wurden mittels Pipetten 50–100 ccm der Mischung, in welcher durch den Rührer der ausgeschiedene Farbstoff suspendirt war, herausgenommen und in mit 50 ccm 33-procentiger Schwefelsäure beschickte Kölbchen, die sich in einer kräftigen Kältemischung befanden, eingetragen. Durch den grossen Ueberschuss an Schwefelsäure wird nämlich die Reaction zum Stillstand gebracht. Die Kölbchen wurden dann mittels eines breiten kurzen Kühlers mit einem Städel'schen Apparat zur Stickstoffbestimmung verbunden, zunächst durch Durchleiten von Kohlensäure von Luft befreit und sodann erwärmt. War die Stickstoffentwicklung vorüber, so wurde abermals Kohlensäure durchgeleitet. Das Verfahren war dasselbe, dessen sich Goldschmidt und Reinders<sup>1)</sup> bei der Untersuchung der Umsetzungsgeschwindigkeit der Diazoamidokörper bedient hatten. Aus dem Volumen des in ein Eudiometer übergefüllten Stickstoffs konnte die Menge der noch vorhandenen Diazobenzolsulfosäure berechnet werden.

Nun fragt es sich, nach welcher Formel die Versuche zu berechnen sind. Damit ist sogleich die Frage nach den wirksamen Bestandtheilen der Reactionsmischung gestellt. Nehmen wir zunächst an, es wäre das elektrolytisch dissociirte Dimethylanilinchlorhydrat, das die Hauptmenge der Lösung ausmacht, und dieses solle mit dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1369.



Diazokörper reagieren. Dann müsste, da der Grad der elektrolytischen Dissociation sich mit der Concentration nicht sehr ändert, die Reaction eine gewöhnliche bimolekulare sein, und die Geschwindigkeitsconstante wäre nach der Formel

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

zu berechnen, worin  $t$  die Zeit,  $a$  die Concentration des salzsauren Dimethylanilins und der Diazobenzolsulfosäure und  $x$  den umgesetzten Antheil dieser Körper nach der Zeit  $t$  bedeutet. Ferner müsste Zusatz von überschüssiger Salzsäure die Geschwindigkeit nur wenig beeinflussen, denn es ist ja bekannt, dass die elektrolytische Dissociation stark dissociirter Körper durch den Zusatz eines gleichionigen Elektrolyten nur wenig zurückgedrängt wird. Endlich müsste die Reaction um so schneller verlaufen, je grösser die angewandte Concentration ist. Nun lässt sich aber nach der oben gegebenen Formel, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, eine Constante nicht berechnen. Ferner wirkt Salzsäurezusatz in höchstem Grade verlangsamernd auf die Reaction, endlich ist auch die dritte Bedingung nicht erfüllt, folglich ist die zuerst aufgestellte Hypothese zu verlassen. Ebenso wenig kann der kleine Antheil an nicht dissociirtem Salz  $C_6H_5.N(CH_3)_2HCl$  mit der Diazobenzolsulfosäure in Reaction treten, denn in diesem Fall müsste Salzsäurezusatz die Reaction etwas beschleunigen, statt sie, wie es in Wirklichkeit der Fall ist, zu behindern.

Es bleibt somit nur noch übrig, zu untersuchen, ob nicht das hydrolytisch abgespaltene Dimethylanilin, das sich in der Lösung befindet, die Reaction bewirkt. Bekanntlich reagirt eine Lösung von Dimethylanilin in der äquivalenten Menge Salzsäure sauer, was schon darauf hindeutet, dass das Salz durch das Wasser zum Theil in Base und Säure gespalten ist. Die Leitfähigkeitsbestimmungen von Walker<sup>1)</sup> und von Bredig<sup>2)</sup> haben dies bewiesen. Wenn wir die Concentration des hydrolytisch gespaltenen Theils des Salzes, der in einem bestimmten Augenblick in der Lösung vorhanden ist,  $\xi$ , die anfängliche Concentration von Salz und Diazosäure  $a$  und die in Farbstoff umgesetzte Menge  $x$  nennen, so wird die Geschwindigkeit der Umsetzung durch die Gleichung gegeben sein:

$$\frac{dx}{dt} = \xi(a-x)k \quad \dots \quad (1).$$

$a-x$  ist die jeweilig vorhandene Menge Diazosäure, die als solche wirkend angenommen ist.  $k$  ist die Geschwindigkeitsconstante, die bei einer bestimmten Temperatur nur von der Natur der reagirenden Stoffe abhängig ist. Nun muss  $\xi$  in uns zugänglichen Grössen ausgedrückt werden. Das Massenwirkungsgesetz, das in dem gegeb-

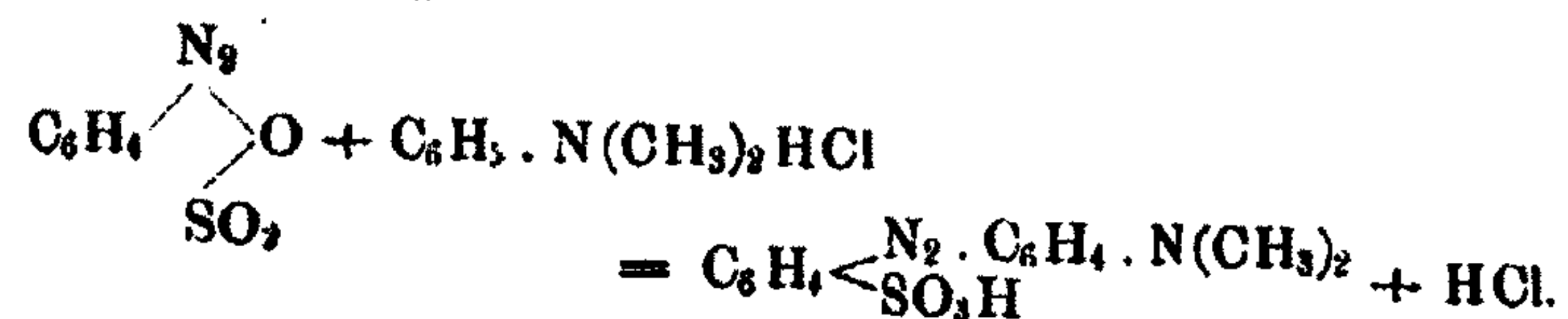
<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 4. 336.

<sup>2)</sup> *ibid.* 13, 216.

nen Fall, wo zwei starke Elektrolyte (salzsaures Dimethylanilin und Salzsäure) und zwei schwache (freies Dimethylanilin und Wasser) in Reaction treten, ohne Weiteres gültig ist<sup>1)</sup>, lehrt

$$\frac{\text{Freie Basis} \times \text{freie Säure}}{\text{Salz} \times \text{Wasser}} = \text{Const.}$$

Die freie Basis ist  $\xi$ . Bezüglich der Menge der freien Säure haben wir zu berücksichtigen, dass der Process der Farbstoffbildung nach der Gleichung verläuft:



Die Farbstoffsäure fällt zum grössten Theil als unlöslich aus, und für jedes gebildete Molekül geht ein Molekül Salzsäure in Lösung, wobei man von dem Bruchtheil, der mit dem gelösten Farbstoff zu einem Salz zusammengetreten ist, absehen kann. Sind also  $x$  Moleküle Farbstoff entstanden, so ist die Lösung um  $x$  Moleküle Salzsäure reicher geworden. Nennen wir den Zusatz an überschüssiger Salzsäure  $b$  ( $b$  ist für den Fall, dass nur die dem Dimethylanilin äquivalente Menge Salzsäure verwendet wurde, gleich Null), so setzt sich die Menge der freien Säure aus  $\xi$ , der durch Hydrolyse in Freiheit gesetzten, der freien Base äquivalenten Säuremenge, aus  $b$ , dem anfänglichen Zusatz und aus  $x$ , dem durch die Farbstoffbildung entstandenen Salzsäurequantum zusammen, die freie Säure ist demnach gegeben durch  $\xi + b + x$ . Das noch vorhandene Salz ist gleich der anfänglichen Menge  $a$ , vermindert um den durch Hydrolyse zersetzten  $\xi$  und dem zur Farbstoffbildung verbrauchten  $x$ . Seine Concentration ist also  $a - \xi - x$ . Die Menge des Wassers ist, da wir  $a$ ,  $\xi$  und  $x$  in Normalitäten ausdrücken, 1 Liter oder 55.5 Gramm-moleküle. Da seine Menge constant ist, können wir diesen Werth in die Constante ( $x$ ) einbeziehen. Wir haben demnach die Gleichung:

$$\frac{\xi(\xi + b + x)}{a - \xi - x} = x^2 \quad \dots \quad (2).$$

$\xi$  ist, abgesehen von den allerersten und den allerletzten Zeitpunkten der Reaction gegen  $x$ , resp.  $a - x$  sehr klein, so dass wir

<sup>1)</sup> Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 16.

<sup>2)</sup> Nach Vollendung dieser Arbeit hatte Hr. Dr. Bredig die Freundlichkeit, mir noch nicht veröffentlichte Versuche über die hydrolytische Spaltung des salzsauren Dimethylanilins mitzuthemen. Darnach ist  $x = 0.000067$ . In einer 0.0282 normalen Lösung des Salzes sind 1.5 pCt. hydrolytisch gespalten. Durch Salzsäurezusatz geht die Hydrolyse stark zurück, durch Verdünnung wird sie stärker.

es gegen diese Grössen vernachlässigen können. Dadurch vereinfacht sich Gleichung (2) sehr wesentlich. Wir erhalten so

$$\frac{\xi(b+x)}{a-x} = x \quad \xi = \frac{x(a-x)}{b+x} \quad \dots \quad (2a).$$

Führt man diesen Werth in Gleichung (1) ein, und bezeichnet man das Product der Geschwindigkeitsconstante mit der Gleichgewichtconstante  $xk$  mit  $K$ , so erhält man für die Geschwindigkeit der Reaction den Ausdruck

$$\frac{dx}{dt} = \frac{(a-x)^2}{b+x} \cdot K \quad \dots \quad (3).$$

Durch Integration, Einführung der Anfangsbedingung, dass für  $t = 0$  auch  $x = 0$  ist, und bei Anwendung gemeiner Logarithmen erhält man dann:

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{a+b}{a} \cdot \frac{x}{a-x} - 2.3 \log \frac{a}{a-x} \right\} \quad \dots \quad (4).$$

Hat man keinen Salzsäureüberschuss genommen, so ist  $b$  gleich Null und die Gleichung bekommt die Form

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{x}{a-x} - 2.3 \log \frac{a}{a-x} \right\} \quad \dots \quad (4a).$$

Dies ist die Formel, nach der die Umsetzung verlaufen muss, wenn die Reaction zwischen dem durch Hydrolyse entstandenen freien Dimethylanilin und der Diazobenzolsulfosäure als solcher, also als Diazoniumverbindung, verläuft. Entspricht diese Annahme den tatsächlichen Verhältnissen, so müssen für  $K$  in den mit verschiedenen Concentrationen der reagirenden Stoffe ausgeführten Versuchsreihen gleiche Werthe herauskommen. Ferner zeigen die Formeln noch einige Eigenthümlichkeiten, die durch den Versuch bestätigt werden müssen. Aus Gleichung (4) geht hervor, dass je grösser  $b$ , der Salzsäureüberschuss ist, die Reaction desto langsamer verlaufen muss. Untersuchen wir z. B., in welcher Zeit die Hälfte der reagirenden Stoffe umgesetzt ist. Dann ist

$$x = \frac{1}{2} a. \quad \frac{x}{a-x} = 1. \quad 2.3 \log \frac{a}{a-x} = 2.3 \log 2 = 0.692.$$

Ist kein Salzsäureüberschuss vorhanden, so findet man  $t_{\frac{1}{2}}$ , die zur halben Umsetzung nothwendige Zeit, durch die Formel gegeben

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K} (1 - 0.692) = \frac{0.308}{K} \quad \dots \quad (5).$$

Ist hingegen im Salzsäureüberschuss  $b$  vorhanden, so ist

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K} \left( \frac{a+b}{a} - 0.692 \right) \quad \dots \quad (6).$$



also grösser, und je mehr  $b$  wächst, desto länger wird auch die zur halben Umsetzung nothwendige Zeit werden. In der That geht, wie schon frühere qualitative Versuche ergaben, und wie durch unsere quantitativen Versuche bestätigt wird, die Reaction desto langsamer vor sich, je mehr Salzsäure vorhanden ist.

Eine andere bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit ergibt sich bei Betrachtung von Gleichung (4a). Die Zeit, in der ein bestimmter Procentsatz zu Amidoazokörper umgewandelt wird, ist von der Concentration des salzsauren Dimethylanilins und der Diazosäure unabhängig. Berechnet man die für die halbe Umsetzung nöthige Zeit, so erhält man, wie schon oben gezeigt ist

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.308}{K}$$

welcher Werth auch immer für  $a$  gewählt ist. Die zur Bildung eines bestimmten Procentsatzes an Amidoazokörper nöthige Zeit ist also nur von der Natur der in Reaction tretenden Stoffe, nicht aber von ihrer Concentration abhängig. Arbeitet man mit Salzsäureüberschuss, so tritt dieselbe Erscheinung auf, sobald nur das Verhältniss  $\frac{b}{a}$  dasselbe ist. Dies folgt aus Formel (6). Auch diese aus der Gleichung abgeleitete Folgerung hat sich bei unseren Versuchen bestätigt gezeigt. Vom theoretischen Standpunkt aus ist es interessant, dass die Unabhängigkeit der Umsetzungszeit von der Concentration, die sonst ein Characteristicum der monomolekularen Reactionen ist, auch bei der Reaction mehrerer Stoffe aufeinander auftreten kann.

Wir geben im Folgenden einen Theil der von uns ausgeführten und nach Gleichung (4) resp. (4a) berechneten Versuche, und zwar zunächst die, welche den Einfluss der überschüssigen Salzsäure zeigen. In den Tabellen bedeutet  $t$  die Zeit in Minuten, dann kommen die Procente Diazostickstoff auf die Diazobenzolsulfosäure (Procentgehalt 15.22) bezogen. Hierauf folgt die Colonne  $a - x$ , in welcher der nicht umgesetzte Antheil an Dimethylanilin, resp. Diazosäure in Grammolekülen pro Liter angegeben ist; endlich ist unter  $K$  die aus den obigen Gleichungen berechnete Constante enthalten. Die einzelnen Werthe von  $K$  stimmen in den einzelnen Versuchen nicht immer sehr gut überein. Dies muss aber mehr an der Methode der Bestimmung, als an der Berechnung liegen, denn bei der Wiederholung mancher Reihen traten die Abweichungen in anderem Sinne auf, als bei den ersten Versuchen. Sämmtliche Versuche sind, wie schon erwähnt, bei 20° ausgeführt.

Tabelle 1.  
Normalität von Dimethylanilin und Diazosäure (a) = 0.0282.  
" des Salzsäureüberschusses (b) . . . = 0.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
50	8.90	0.0165	0.0035
90	7.25	0.0184	0.0034
165	5.42	0.0100	0.0047
240	4.73	0.0088	0.0044
300	4.37	0.0081	0.0040
			Mittel: 0.0040

Tabelle 2.  
a = 0.0282 b = 0.0282 = a.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
45	12.34	0.0228	0.0057
150	8.99	0.0166	0.0057
210	7.89	0.0146	0.0057
300	6.40	0.0118	0.0068
390	5.84	0.0108	0.0058
1320	2.74	0.0051	0.0056
			Mittel: 0.0058

Eine zweite, unter denselben Bedingungen ausgeführte Reihe gab den Mittelwerth 0.0054.

Tabelle 3.  
a = 0.0282 b = 0.0564 = 2 a.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
90	12.12	0.0224	0.0060
240	9.49	0.0176	0.0056
375	7.66	0.0142	0.0061
480	6.66	0.0123	0.0063
1440	3.68	0.0068	0.0055
1800	3.11	0.0058	0.0056
			Mittel: 0.0058

Tabelle 4.  
a = 0.0282 b = 0.0846 = 3 a.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
130	12.98	0.0240	0.0048
270	10.58	0.0196	0.0052
1260	5.10	0.0094	0.0054
1650	4.08	0.0078	0.0058
2715	2.74	0.0051	0.0061
			Mittel: 0.0055

Die mit Salzsäureüberschuss ausgeführten Versuchsreihen stimmen demnach gut überein, hingegen ist die Constante in der ersten Reihe etwas zu klein. Dies dürfte seinen Grund darin haben, dass die bei der Ableitung vorgenommene Vernachlässigung des hydrolysirten Antheils in dem Fall, dass kein Salzsäureüberschuss vorhanden ist, am meisten ins Gewicht fällt. Die von der Theorie geforderte Verlangsamung der Reaction mit wachsendem Salzsäureüberschuss tritt in unseren Versuchen, wie ein Blick auf die Tabellen zeigt, scharf hervor.

Wir haben ferner noch einige Reihen ausgeführt, in denen die Werthe von  $a$  variirt sind, um die oben abgeleitete Unabhängigkeit der Umsetzungszeit von der Concentration zu beweisen.

Tabelle 5.

$$a = 0.02 \quad b = 0.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
90	10.78	0.0142	0.0034
35	9.48	0.0126	0.0038
60	7.37	0.0097	0.0057
120	6.20	0.0081	0.0047
210	5.24	0.0069	0.0040
330	4.35	0.0057	0.0038
Mittel:			0.0042

Tabelle 6.

$$a = 0.02 \quad b = 0.02 = a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
45	12.62	0.0167	0.0049
90	9.61	0.0126	0.0047
240	7.92	0.0104	0.0050
300	7.10	0.0093	0.0051
480	5.40	0.0071	0.0054
1440	3.00	0.0039	0.0046
Mittel:			0.0050

Tabelle 7.

$$a = 0.035 \quad b = 0.035 = a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
45	12.00	0.0286	0.0067
150	9.12	0.0210	0.0054
270	7.29	0.0168	0.0053
450	5.59	0.0128	0.0054
1815	1.98	0.0046	0.0062
Mittel:			0.0058



Tabelle 5 zeigt mit Tabelle 1 verglichen, dass die Umsetzungsgeschwindigkeit bei den Concentrationen 0.02 und 0.0282 nahezu gleich gross ist. Die Zeit, bei der die Umsetzung zur Hälfte vor sich gegangen ist, wurde auf graphischem Wege ermittelt und hierbei gefunden, dass sie bei der Normalität 0.02 58 Minuten, bei der Normalität 0.0282 64 Minuten beträgt. Ebenso wurden die Tabellen 6, 2 und 7 verglichen, in denen auf die Concentrationen 0.02, 0.0282 und 0.035 jeweilen die äquivalente Menge Salzsäure als Ueberschuss enthalten ist. Die Zeiten für die halbe Umsetzung ergeben sich zu 248, 238 und 234 Minuten, so dass also die für die Umsetzung gleicher Bruchtheile der angewandten Mengen nöthige Zeit wirklich von der Concentration nahezu unabhängig erscheint.

Zum Schluss geben wir noch eine Versuchsreihe, bei der ausser salzsaurem Dimethylanilin und einem äquivalenten Ueberschuss von Salzsäure noch Chlornatrium anwesend war. Letzteres erwies sich als einflusslos auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Tabelle 8.

$a = 0.0282$     $b = 0.0282$     $\text{NaCl} = 0.0847$  normal.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	$a - x$	K
45	12.57	0.0228	0.0051
120	10.02	0.0185	0.0052
240	7.63	0.0141	0.0054
420	5.71	0.0106	0.0056
1450	2.44	0.0045	0.0060
1800	1.98	0.0037	0.0063

Mittel: 0.0056

Dieser Versuch zeigt ganz deutlich, dass die verzögernde Wirkung der Salzsäure nicht durch eine Rückdrängung der elektrolytischen Dissociation des salzsauren Dimethylanilins erklärt werden darf, denn in diesem Fall müsste Chlornatrium wie Chlorwasserstoff wirken, was aber nach dem zuletzt mitgetheilten Versuch nicht der Fall ist.

Wir haben auch einige Versuche angestellt, um die Geschwindigkeit der Bildung von Methylorange aus Diazobenzolsulfosäure und Dimethylanilin in essigsaurer Lösung zu messen. Hier liegen die Verhältnisse anders, als beim Arbeiten mit Salzsäure, da ja die hydrolytische Spaltung des essigsäuren Dimethylanilins anderen Gesetzen folgt, als die des salzsauren Salzes<sup>1)</sup>. Ueber diese Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind, theilen wir vorläufig nur mit, dass die Farbstoffbildung, wie zu erwarten, viel schneller vor sich geht, als mit

<sup>1)</sup> Arrhenius, l. c.

Salzsäure und dass die Menge der angewandten Essigsäure nicht viel Einfluss auf die Geschwindigkeit hat.

## 2. Die Bildungsgeschwindigkeit der Oxyazokörper.

Die Untersuchung der Oxyazokörper wurde in der Weise vorgenommen, dass wir in zwei Molekülen Natron gelöste *p*-Diazobenzolsulfosäure auf in der berechneten Menge Natron oder einem Vielfachen derselben gelöste Phenole wirken liessen. Sämmtliche Versuche wurden bei 0° ausgeführt. Das in kohlenstoffreiem Natron gelöste Phenol wurde auf 400 ccm verdünnt, die Lösung durch Eintauchen in eine Kältemischung auf 0° abgekühlt und dann in ein grosses, mit reinem Eis gefülltes Gefäss gestellt. Die Diazobenzolsulfosäure wurde unter Abkühlung in Natronlauge (2 Mol. entsprechend) gelöst, die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt und auf 0° gebracht und dann in die durch einen Rührer in heftige Bewegung versetzte Phenollösung gegossen<sup>1)</sup>. Die Proben wurden in ähnlicher Weise wie bei den Amidoazokörpern aus den bei diesen Versuchen völlig klaren Reaktionsmischungen mit Pipetten herausgeholt. Durch Eintragen in stark unter 0° gekühlte 33-procentige Schwefelsäure wurde die Reaction zum Stillstand gebracht. Der Diazostickstoff wurde durch Kochen ausgetrieben und gemessen.

Wenn man die Gleichung für diese Reaction aufstellen soll, hat man zu berücksichtigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch Alkaliüberschuss ganz bedeutend verlangsamt wird. Nun wird daher auch darauf hingewiesen, dass die an der Reaction beteiligten Stoffe aus der alkalischen Lösung durch Hydrolyse freigemacht sind. Man kann nun verschiedene Annahmen machen. Entweder ist es das freie Phenol, das mit dem Salz der Diazobenzolsulfosäure (Syndiazosäure) reagirt, oder es reagirt das Phenolsalz mit durch Hydrolyse entstandenem primärem syndiazobenzolsulfosaurem Natrium  $C_6H_4 \begin{matrix} SO_3Na \\ \diagdown \\ N_2OH \end{matrix}$ , oder endlich freies Phenol und das primäre Natriumsalz wirken auf einander ein, also beide reagirende Stoffe sind durch Hydrolyse entstanden. Wir geben hier nicht die Ableitung der Formeln, die sich unter Annahme der beiden ersten Möglichkeiten ergeben. Sie stimmen mit den experimentellen Ergebnissen nicht überein, hingegen lässt sich unter der letzten Annahme eine Formel entwickeln, die wenigstens im Grossen und Ganzen sich dem Experiment anschliesst.

Wenn wir die Concentrationen der hydrolysirten Theile des Phenolnatriums und des secundären diazobenzolsulfosauren Natriums, die

<sup>1)</sup> Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass verdünnte alkalische Lösungen von Diazobenzolsulfosäure bei 0° während einiger Stunden keinen merklichen Stickstoffverlust erleiden. Die Isomerisirung der Säure kann bei der grossen Verdünnung, niederen Temperatur und verhältnissmässig kurzen Versuchsdauer wohl nicht in Betracht kommen.

beide anfänglich in der Concentration  $a$  (auf das Gesamtvolum der Reaktionsmischung berechnet) vorhanden sind, mit  $\xi$  und  $\eta$  bezeichnen, so ist die Geschwindigkeit durch den Ausdruck gegeben

$$\frac{dx}{dt} = \xi \cdot \eta \cdot k \quad \dots \quad (1)$$

worin  $k$  wieder die Geschwindigkeitsconstante bedeutet.  $\xi$  ist durch das Massenwirkungsgesetz gegeben. Wenn  $x$  die jeweiligen in Farbstoff verwandelte Phenolmenge,  $b$  der Zusatz an überschüssigem Natron bedeutet, so wird die Gleichung

$$\frac{\text{Freies Phenol} \times \text{freies Alkali}}{\text{Phenolsalz} \times \text{Wasser}} = \text{Const.}$$

$$\text{zu} \quad \frac{\xi(\xi + b + x)}{(a - \xi - 1)} = x_1 \quad \dots \quad (2).$$

Die Menge des freien Alkalis ist  $\xi + b + x$ , weil ausser dem von vornherein zugesetzten Alkali  $b$  und dem durch Hydrolyse abgespaltenen  $\xi$  noch  $x$  Mol. durch die Farbstoffbildung hinzutreten:



Für jedes entstandene Farbstoffmolekül wird nach obiger Gleichung ein Mol. Alkali in Freiheit gesetzt. In Wirklichkeit wird es etwas mehr als ein Molekül sein, da das secundäre Salz durch Hydrolyse theilweise in Natron und primäres Salz gespalten ist. Doch kann dieses Plus an Natron in der Rechnung vernachlässigt werden<sup>1)</sup>.

Durch Vernachlässigung von  $\xi$  gegen  $x$  erhält man

$$\frac{\xi(b + x)}{a - x} = x_1 \quad \xi = \frac{x_1(a - x)}{b + x} \quad \dots \quad (2a).$$

In ähnlicher Weise wird  $\eta$ , die Concentration des durch Hydrolyse entstandenen primären syndiazobenzolsulfosauren Natriums gefunden:

$$\eta = \frac{x_2(a - x)}{b + x} \quad \dots \quad (3).$$

Die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit wird dann

$$\frac{dx}{dt} = \left( \frac{a - x}{b + x} \right)^2 K \quad \dots \quad (4)$$

worin  $K$  das Product der zwei Gleichgewichtconstanten  $x_1$  und  $x_2$  und der Geschwindigkeitsconstante  $k$  bedeutet. Durch Integration erhält man daraus

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{(a + b)^2}{a} \cdot \frac{x}{a - x} - 4 \cdot 6(a + b) \log \frac{a}{a - x} + x \right\} \quad (5)$$

und für den Fall, dass kein Alkaliüberschuss angewandt worden ist

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{a \cdot x}{a - x} - 4 \cdot 6 a \log \frac{a}{a - x} + x \right\} \quad \dots \quad (5a).$$

<sup>1)</sup> Dies geht aus den kryoskopischen Versuchen über Salze der *p*-Oxyazokörper von H. Goldschmidt und O. Girard (diese Berichte 29, 1224) hervor.



In dieser Ableitung ist noch eine Ungenauigkeit enthalten. Bei der Berechnung von  $\xi$  und  $\eta$  ist so verfahren, wie wenn jeder der reagirenden Körper für sich allein in der Lösung vorhanden wäre, nicht aber beide zugleich. Dies wird aber einen, wenn auch nicht bedeutenden Einfluss haben. Dass indessen die Gleichungen (5) und (5a) trotzdem angenähert den Thatsachen Rechnung tragen, geht aus der guten Uebereinstimmung hervor, die die Werthe von  $K$  bei der Aenderung von  $a$  und  $b$  zeigen. Die Gleichungen drücken ferner den verlangsamen Einfluss des Alkaliüberschusses richtig aus. Endlich bringen sie in Uebereinstimmung mit dem Experiment den Einfluss der Concentration zum Ausdruck. Wir haben bei den Amidoazokörpern gezeigt, dass die Umsetzungszeit von  $a$ , der Concentration, unabhängig ist. Bei den Oxyazokörpern liegen nun andere Verhältnisse vor, wenn man die für die halbe Umsetzung nöthige Zeit  $t_{1/2}$  berechnet. Dann ist

$$\frac{x}{a-x} = 1, \quad \log \frac{a}{a-x} = 0.30103 \quad \text{und} \quad x = \frac{1}{2} a.$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{K} (a - 1.385 a + 0.5 a) = \frac{0.115}{K} a.$$

Das heisst, die Umsetzungszeit ist proportional der Concentration des Phenols, resp. des Diazokörpers. Die Bildung eines Oxyazokörpers wird sich also um so schneller vollziehen, je verdünnter die Lösung des Phenols und des Diazokörpers ist. Das Experiment hat diese von der Gleichung geforderte Eigenthümlichkeit, die den Verhältnissen bei den gewöhnlichen bimolekularen Reactionen gerade entgegengesetzt ist, vollständig bestätigt.

#### a) Versuche mit *m*-Kresol.

Während bei Versuchen, die wir mit Phenol selbst anstellten, gewisse Störungen auftraten, die sich nicht beseitigen liessen, konnten mit *m*-Kresol, von dem uns ein sehr reines Präparat zur Verfügung stand, gute Resultate erzielt werden. Die Reaction geht sehr rasch vor sich, es ist daher darauf zu achten, dass beim Zusammengiessen der Lösungen die Mischung möglichst schnell erfolgt. Alle Versuche über Oxyazokörpern sind bei der Temperatur 0° ausgeführt.

Tabelle 9.  
a = 0.0282    b = 0.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
3	4.73	0.0088	0.0089
6	3.18	0.0059	0.0072
10	2.18	0.0040	0.0084
15	1.77	0.0033	0.0064
30	1.20	0.0022	0.0071
		Mittel:	0.0076

Tabelle 10.

$$a = 0.0282 \quad b = 0.0564 = 2a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	10.89	0.0201	0.0108
10	9.08	0.0168	0.0096
20	6.72	0.0124	0.0100
40	4.45	0.0082	0.0108
65	3.22	0.0060	0.0108
95	2.36	0.0044	0.0113
			Mittel: 0.0105

Tabelle 11.

$$a = 0.0282 \quad b = 0.1128 = 4a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	13.49	0.0250	0.0119
15	11.44	0.0212	0.0108
30	9.14	0.0169	0.0113
60	6.97	0.0129	0.0110
100	4.70	0.0087	0.0127
160	3.21	0.0059	0.0140
			Mittel: 0.0119

Tabelle 12.

$$a = 0.0282 \quad b = 0.2538 = 9a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
20	13.50	0.0250	0.0148
40	12.37	0.0229	0.0135
70	11.01	0.0204	0.0129
120	9.60	0.0178	0.0117
180	7.17	0.0133	0.0153
300	5.68	0.0105	0.0141
			Mittel: 0.0137

Bei dem Versuch ohne Natronüberschuss kommt die Constante etwas kleiner heraus, als bei den übrigen, ähnlich, wie es bei der Bildung des Methylorange beobachtet wurde. In den übrigen Reihen sind die Werthe von K nicht viel differirend, immerhin bemerkt man, dass K mit der Zunahme des Alkalis etwas wächst. Die Verzögerung der Farbstoffbildung mit wachsender Alkalimenge kommt scharf zum Ausdruck.

Der Einfluss der Concentration auf die Umsetzungszeit wurde zunächst so geprüft, dass noch zwei Versuchsreihen ohne Alkaliüberschuss mit den Concentrationen 0.04 und 0.0564 ausgeführt wurden.

Tabelle 13.

$$a = 0.04 \quad b = 0.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
3	5.18	0.0136	(0.0051)
6	3.37	0.0089	0.0084
10	2.57	0.0068	0.0089
15	1.86	0.0049	0.0102
30	1.08	0.0028	0.0119
			Mittel: 0.0099

Tabelle 14.

$$a = 0.0564 \quad b = 0.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
3	6.42	0.0238	(0.0043)
6	4.41	0.0163	(0.0066)
10	3.30	0.0122	0.0103
15	2.44	0.0090	0.0092
30	1.46	0.0054	0.0107
			Mittel: 0.0100

Die Anfangswerthe stimmen in beiden Reihen nicht gut überein, später aber treten Werthe auf, die mit den bei den früheren Reihen beobachteten fast zusammenfallen. Die Verlangsamung der Reaction ist an den Procentzahlen deutlich wahrnehmbar. Construiert man sich aus den Werthen der beiden Tabellen eine Curve, indem man die Zeiten als Abscissen, die Procente als Ordinaten aufträgt, und sucht man sich mittels der Curve die Zeiten auf, die dem Procentgehalt 2 entsprechen, wenn also der Diazostickstoffgehalt der Diazobenzolsulfosäure von 15.22 auf 2 pCt. gefallen ist, so findet man für die Concentration 0.04 die Zeit 14.1 Minuten, für die Concentration 0.0564 21.3 Minuten. Berechnet man aus ersterem Werthe die Zeit, die für die entsprechende Umsetzung bei der stärkeren Concentration nöthig ist, indem man entsprechend dem Satz, dass die Umsetzungszeit der Concentration proportional ist, 14.1 mit  $\frac{0.0564}{0.04}$  multiplicirt, so findet man 20 Minuten. Die Uebereinstimmung ist also ganz befriedigend.

Da die Versuche mit Natronüberschuss stets bessere Uebereinstimmung der Constanten geben, als die ohne einen solchen, so haben



wir noch eine Reihe ausgeführt, bei der die Concentration von Phenol und Diazosäure gleich 0,04 gewählt war, während 2 Mol. Natron als Ueberschuss genommen wurden. Diese Reihe ist mit der in Tabelle 10 mitgetheilten direct vergleichbar. Der Satz von der Proportionalität der Umsetzungszeit und der Concentration ist auch bei Alkaliüberschuss gültig, wenn nur das Verhältniss  $b:a$  in den verglichenen Fällen dasselbe ist. In diesem speciellen Fall ist  $\frac{b}{a}$  gleich 2.

Tabelle 15.

$$a = 0,04 \quad b = 0,08 = 2a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	11,93	0,0314	0,0098
10	10,19	0,0268	0,0094
20	7,83	0,0206	0,0100
40	5,31	0,0140	0,0110
65	3,76	0,0099	0,0121
		Mittel:	0,0104

Die K-Werthe stimmen mit den in Tabelle 10 gegebenen fast vollständig überein. Construiert man sich wieder in der oben angegebenen Weise die Curven, so findet man für die Hälfte der Umsetzung (7,6 pCt. Diazostickstoff) für die Concentration 0,0282 16 Minuten, für die Concentration 0,04 23 Minuten. Aus ersterem Werth berechnet sich durch Multiplication mit  $\frac{0,04}{0,0282}$  22,7 Minuten für die stärkere Concentration.

Um zu sehen, inwieweit die Voraussetzungen, von denen wir bei der Aufstellung unserer Gleichung für die Oxyazokörper ausgingen, richtig sind, haben wir einen Versuch noch so variirt, dass wir die Concentrationen von Kresol und Diazosäure im Gegensatz zu allen übrigen Versuchen ungleich wählten. Nennt man die Concentration der Diazosäure  $a$ , die des Kresols  $c$ , die des Natronüberschusses  $b$ , so erhält man für die Geschwindigkeit den Ausdruck

$$\frac{dx}{dt} = \frac{(a-x)(c-x)}{(b+x)^2} \cdot K \quad \dots \quad (6).$$

Daraus erhält man durch Integration

$$K = \frac{1}{t} \left[ x + \frac{2c}{a-c} \left\{ (c+b)^2 \log_e \frac{a}{c-x} - (a+b)^2 \log_e \frac{a}{a-x} \right\} \right] \quad (7).$$

Für die Concentration der Diazosäure ( $a$ ) wählten wir 0,0282. für die des  $m$ -Kresols ( $c$ ) 0,02,  $b$  war 0,1128, also  $4a$ . Die Reaction

musste bis zu dem Punkt gehen, dass von den 15.22 pCt. Diazostickstoff noch 4.43 pCt. übrig blieben.

Tabelle 16.

$$a = 0.0282 \quad c = 0.02 \quad b = 0.1128 = 4a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	13.68	0.0252	0.0155
15	11.85	0.0219	0.0140
30	10.45	0.0193	0.0120
50	8.70	0.0161	0.0131
90	6.81	0.0126	0.0147
240	4.37	0.0081	—
			Mittel: 0.0138

Der Mittelwerth von K, 0.0138, stimmt mit dem bei gleichen Molekülen und demselben Natronüberschuss (Tabelle 11) erhaltenen, 0.0119, leidlich überein.

#### b) Versuche mit anderen Phenolen.

Die beim Studium der Umsetzung des *m*-Kresols mit Diazobenzol-sulfosäure erhaltenen allgemeinen Resultate wurden an Versuchen mit *o*-Kresol auf ihre Gültigkeit geprüft. *o*-Kresol ist eine stärkere Säure, als die Metaverbindung, wie aus der Untersuchung von Bader<sup>1)</sup> hervorgeht. Durch Bestimmung der Leitfähigkeit fand dieser die Affinitätsconstante (100 k) für die Metaverbindung zu 0.0000017, für die Orthoverbindung zu 0.0000042. Dies ist für unsere Gleichungen insofern von Einfluss, als die Constante  $\alpha$ , in Gleichung (2) der Affinitätsconstante des Phenols umgekehrt proportional ist. Trotz der Verschiedenheit der Affinitätsgrösse hat sich aber die Gleichung für die Bildungsgeschwindigkeit auch beim *o*-Kresol bewährt, wie die folgenden Versuchsreihen ergeben.

Tabelle 17.

$$a = 0.0282 \quad b = 0.0564 = 2a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	11.17	0.0207	0.0098
10	9.55	0.0177	0.0098
25	6.28	0.0116	0.0092
40	4.93	0.0091	0.0090
90	3.31	0.0061	0.0114
			Mittel: 0.0098

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chemie 6, 292.

Tabelle 18.

$$a = 0.0282 \quad b = 0.1128 = 4a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	13.51	0.0250	0.0119
15	11.78	0.0218	0.0094
30	9.83	0.0182	0.0091
60	7.26	0.0134	0.0098
100	4.98	0.0092	0.0116
			Mittel: 0.0102

Tabelle 19.

$$a = 0.0282 \quad b = 0.1692 = 6a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
10	13.71	0.0242	(0.0167)
25	11.75	0.0217	0.0127
50	10.07	0.0186	0.0112
95	8.16	0.0151	0.0102
180	5.35	0.0099	0.0120
240	4.02	0.0074	0.0141
			Mittel: 0.0120

Die Constanten kommen nahezu gleich gross heraus, wie bei *m*-Kresol. Damit ist aber nicht gesagt, dass die Geschwindigkeitsconstanten der beiden Isomeren gleich gross sind. K ist ja das Product von k, der Geschwindigkeitsconstante, mit  $K_1$  und  $\kappa_2$ , den Constanten der Hydrolyse des Phenolsalzes und des sec. syndiazobenzolsulfosaurem Natriums. Nun verhalten sich die Constanten  $K_1$  für die beiden Kresole, wie oben erwähnt, umgekehrt, wie die Affinitätsgrössen;  $\kappa_2$  hat für beide Combinationen denselben Werth, folglich verhält sich die Geschwindigkeitsconstante des *o*-Kresols zu der des *m*-Kresol angenähert, wie 42 zu 17.

Wir haben noch Versuche mit Phenol angestellt, die aber wenig befriedigend ausfielen. Während nämlich bis ungefähr zur Hälfte der Umsetzung die Constanten ganz gut stimmten, trat nachher ein sehr beschleunigtes Verschwinden der Diazosäure auf, das durch eine Nebenreaction hervorgerufen zu sein scheint. Ferner wurden einige Versuche mit Thymol, Resorcin und  $\beta$ -Naphtol ausgeführt. Bei letzterem Körper tritt eine Complication auf, da der resultirende Farbstoff  $C_{10}H_6 < \begin{matrix} OH \\ N_2 \end{matrix} . C_6H_4 . SO_3H$  als Orthooxyazokörper ein secundäres Salz liefert, das nur bei Gegenwart von viel überschüssigem Alkali in Lösung bestehen kann. Infolgedessen wird bei der Farbstoffbildung



erheblich mehr als 1 Mol. Natron abgespalten, was natürlich auf die Geschwindigkeit von Einfluss ist. Nur bei grossem Alkaliüberschuss konnten stimmende Werthe erhalten werden. Dass ein secundäres Salz  $C_{10}H_7 \begin{matrix} ONa \\ \leftarrow N_2 C_6 H_4 SO_3 Na \end{matrix}$  in Lösung existirt, geht daraus hervor, dass das primäre Salz in reinem Wasser viel schwerer löslich ist, als in Natronlauge. Wir wollen die verschiedenen Versuchsreihen nicht erst anführen, sondern geben nur eine Zusammenstellung der abgerundeten Werthe von K, die sich beim Studium der Kuppelung der verschiedenen Phenole mit *p*-Diazobenzolsulfosäure ergeben haben.

	K
Phenol . . . . .	0.0008
<i>o</i> -Kresol . . . . .	0.01
<i>m</i> -Kresol . . . . .	0.01
$\beta$ -Naphtol . . . . .	0.03
Thymol . . . . .	0.11
Resorcin . . . . .	0.2

Fassen wir die Resultate unserer Arbeit zusammen, so scheinen, trotz mancher Unvollkommenheiten, sich doch die folgenden Sätze mit grosser Wahrscheinlichkeit zu ergeben:

1. Bei der Kuppelung des salzsauren Salzes eines tertiären Amins mit Diazobenzolsulfosäure reagirt die durch Hydrolyse in Freiheit gesetzte Base mit der Diazobenzolsulfosäure als solcher.
2. Ueberschuss an Salzsäure verringert die Kuppelungsgeschwindigkeit.
3. Die Concentration des salzsauren Salzes und der Diazobenzolsulfosäure ist ohne Einfluss auf die Umsetzungszeit.
4. Bei der Bildung von Oyyazokörpern aus Phenolen und Diazokörpern in alkalischer Lösung sind die wirksamen Bestandtheile die durch Hydrolyse in Freiheit gesetzten Antheile des Phenols und der Syndiazoverbindung.
5. Ueberschuss an Alkali wirkt verlangsamernd.
6. Die zur Umsetzung erforderliche Zeit ist um so grösser, je concentrirter die Lösung des Phenols und des Diazokörpers ist.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

124. C. Liebermann und H. Voswinckel: Zur Kenntniss  
des Cochenillefarbstoffs.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. März.)

Die bisher erhaltenen charakteristischen Spaltungsproducte des Cochenillefarbstoffs leiden an dem Mangel, dass sie unter Mithilfe solcher Reagentien, wie Salpetersäure und Brom, entstehend, nur in nitro- oder bromsubstituierter Form bekannt sind. In der Absicht, diese Complication zu vermeiden, haben wir uns zu der schon oft vergeblich versuchten Oxydation zurückgewandt, und haben zunächst in den Persulfaten genügend milde Oxydationsmittel zur Verwirklichung unseres Zweckes gefunden. Man erhält dabei Producte, welche sich von der gleichen Grundlage wie die Nitrococussäure und die von Will und Leymann <sup>1)</sup> aus dem Bromcarmin erhaltene Bibromoxyhomophthalsäure ableiten.

Die Unterbrechung unserer Arbeit durch die Ferien lässt es uns erwünscht erscheinen, unsere Resultate, so unfertig sie auch sind und mit allem Vorbehalt, mitzuthemen, um uns die ungestörte Ausarbeitung derselben zu sichern.

Zur Gewinnung der Oxydationsproducte mussten wir, der noch sehr mangelhaften Ausbeute wegen, von grösseren Materialmengen ausgehen. Wir haben dazu theils Cochenillecarmin, grösstentheils aber selbstbereiteten rohen Cochenillefarbstoff benutzt, der durch Fällen wässriger Cochenilleabkochung mit Barytwasser und Zersetzen des rohen carminsauren Baryums mit schwach überschüssiger Schwefelsäure dargestellt war.

Der Gang der Operationen war folgender: Der aus je 1 kg Cochenille, bzw. aus je 150 g Cochenillecarmin bereitete Farbstoff befand sich in 3 l angesäuertes wässriger Lösung. Zu dieser wurden bei gewöhnlicher Temperatur 125 g festes Kali, in etwa 250 ccm Wasser gelöst, und 100 g mit Wasser angeriebenes Kaliumpersulfat gegeben. Nach kurzer Zeit trat ein Farbenumschlag ein, indem die violette Farbe der Lösung in Gelbbraun überging, und sich zugleich ein brauner, z. Th. aus anorganischen Salzen bestehender Niederschlag abschied.

Von diesem wird abfiltrirt, das Filtrat angesäuert und auf  $\frac{1}{6}$  seines Volumens eingedampft, wobei die Lösung tief nachdunkelt. Diese Lösung wurde dann mit Aether, dem absichtlich etwas Alkohol zugesetzt war, ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Abdestilliren schwach gelbliche krystallinische Krusten. Das Aus-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 3180.

schütteln musste oftmals wiederholt werden, um die gesammte ätherlösliche Substanz zu extrahiren. Die Ausbeuten waren, so lange kleinere Mengen Substanz, z. B. 50 g Carmin in Arbeit genommen wurden, nicht gerade ausnehmend schlecht, indem sie etwa 10 pCt. des vorhandenen Farbstoffs an der neuen Substanz ergaben; mit wachsender Materialmenge aber verschlechterten sie sich beträchtlich, so dass z. B. bei der grössten, noch ohne Kenntniss dieser Sachlage von uns verarbeiteten Portion von 7.5 kg Cochenille schliesslich nur 40 g an rohem Oxydationsproduct erhalten wurden. Dies hängt wahrscheinlich mit dem Verlauf der Oxydation zusammen und wird sich später, sei es durch vervielfältigte kleinere Oxydationen oder in anderer Art, leicht verbessern lassen. Wahrscheinlich werden, nachdem einmal die Erhältlichkeit und die Natur der Oxydationsproducte feststeht, auch noch andere Oxydationsmittel unter den geeigneten Cautelen Verwendung finden können.

Das Reactionsproduct erwies sich als aus mehreren Säuren bestehend, von denen die beiden der Hauptmenge nach vorhandenen folgendermaassen getrennt werden können.

Die vom Aetherabdampf hinterbleibende Masse ist in siedendem Wasser leicht löslich. Sie wird in der annähernd nöthigen Menge desselben gelöst (wobei man event. schon einen Theil der schwerer löslichen Säure durch Filtration abtrennen und für sich weiter behandeln kann), mit Blutkohle zur Entfärbung gekocht, und das Filtrat abgekühlt. Die schwerer lösliche Säure krystallisirt hierbei nach kurzer Zeit in Nadelchen oder Flocken aus. Ihre Menge beträgt meistens nur etwa  $\frac{1}{10}$  der Gesammtmenge. Das Filtrat wird mit Bleiacetat ausgefüllt. Das Bleisalz fällt in dichten weissen Flocken, leicht filtrir- und auswaschbar. Aus dem Filtrat vom Bleisalz fällt auf Zusatz von Ammoniak eine kleine Menge anscheinend desselben, nur unreineren Bleisalzes, welches vielleicht durch die aus dem Bleiacetat beim Fällen frei gewordene Essigsäure in Lösung gegangen war.

Die Säure des ersteren Bleisalzes bildet die überwiegende Hauptmenge des Oxydationsproducts. Aus dem letzten Filtrat liessen sich nach Entfernung des Bleies nur geringe Mengen organischer Substanz gewinnen.

Der Bleiniederschlag, unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, giebt im Filtrat vom Schwefelblei die Säure, die man durch Abdampfen noch mit einem schwachen Stich in's Gelbliche gewinnt.

Wir wollen diese Säure vorläufig als Cochenillesäure, die zuerst ausfallende in Wasser schwer lösliche Säure als Coccinsäure bezeichnen.

Beide Säuren sind stickstofffrei, was in Anbetracht des bekannten Tyrosingehalts der Cochenille und der Proteïnsubstanzen des Carmins hervorzuheben ist.



Cochenillesäure ( $C_{10}H_8O_7$ ?)

Die Säure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem mässig löslich, in Aethyl- und Methyl-Alkohol, Eisessig und Aceton so leicht, dass sie durch Wasser nicht wieder gefällt wird; Benzol und aromatische Kohlenwasserstoffe, desgleichen Aether lösen wenig, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform fast gar nicht. Am besten krystallisirt man sie um, indem man sie in sehr wenig Methylalkohol löst und mit viel Chloroform fällt; erhält man hierdurch keine geeignete Ausscheidung, so destillirt man unter Erneuerung des Chloroforms so viel vom Lösungsmittel ab, bis die dadurch verminderte Menge Methylalkohol die Ausscheidung ermöglicht. Man erhält die Säure in feinen weissen Nadelchen, welche bei  $224-225^\circ$  unter Kohlensäureentwicklung schmelzen.

Die Analysen verschiedener Darstellungen ergaben übereinstimmende Resultate.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8O_7$ .

	Procente: C 50.00.	H 3.33.
Gef.	49.67, 49.74.	3.61, 3.45.

Die Zahlen stimmen zur Formel  $C_{10}H_8O_7$ , welche sich leicht als eine Kresoltricarbonsäure deuten liesse; doch haben wir gegen diese Formel, namentlich wegen der Zusammensetzung des Calciumsalzes, noch einige Bedenken, die wir bei der Fortführung der Arbeit bald erledigen werden. Wir betrachten daher bis dahin diese, wie die folgenden Formeln, nur als vorläufige.

Mit der ammoniakalischen Lösung der Säure geben Chlorcalcium und Chlorbaryum keine Niederschläge. Zur Darstellung des Calciumsalzes wurde daher die wässrige Lösung der Säure mit Marmorpulver gekocht. Es ging aber nur relativ wenig Calciumsalz in Lösung, das durch Abdampfen gewonnen, nach dem Trocknen bei  $110^\circ$ , einen Kalkgehalt von 15.13 und 15.76 pCt. Ca zeigte, welcher wohl zur Formel  $C_{10}H_8O_6Ca$ . aber nicht zu  $C_{10}H_8O_7Ca$  stimmt. Die meiste Säure bleibt beim Calciumcarbonat, so dass hier ein complicirter Vorgang vorzuliegen scheint.

Das in der Cochenillesäure vorhandene Phenolhydroxyl giebt sich in der schön rothen Färbung kund, welche die wässrige Lösung der Säure bei Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid annimmt. Dieselbe, nur etwas violetttere, Färbung, zeigt mit dem gleichen Reagens auch die Coccinsäure.

Von Bromwasser wird die nicht zu verdünnte wässrige Lösung der Cochenillesäure gefällt. Man erhält weisse Nadeln, die bei  $220^\circ$  schmelzen. Eisenchlorid färbt ihre Lösung roth. Sie besitzen die Zusammensetzung einer Tribromkresotinsäure:  $C_6Br_3(CH_3)(OH)(CO_2H)$ .

Analyse: Ber. für  $C_6H_5O_3Br_3$ .

	Procente: C 24.68,	H 1.29,	Br 61.69.
Gef.	25.13, 25.28,	1.54, 1.59,	61.57, 61.69.

Diese bisher noch unbekannte Säure bildet demnach das Analogon der mittels Salpetersäure aus Cochenillefarbstoff entstehenden Nitrococcussäure, welche van Dorp und der Eine von uns<sup>1)</sup> als Trinitrokresotinsäure erkannten.

Coccinsäure ( $C_9H_8O_5$ ?)

Die Säure ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Aus der Lösung in nicht zu viel heissem Alkohol fällt sie nach Zusatz heissen Wassers beim Abkühlen in feinen Nadeln, die bei 293° unter Zers. schmelzen. Nicht absolut reine Präparate schmelzen schon viel niedriger, von 270° ab.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8O_5$ .

Procente: C 55.10, H 4.08.

Gef.    "    " 54.58,    " 4.29.

Das Calciumsalz ergab auch hier etwas schwankende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_9H_8O_5Ca$ .

Procente: Ca 17.09.

Gef.    "    " 17.21, 16.38,

so dass wir bei der Möglichkeit noch anderer Formeln denselben Vorbehalt wie oben machen, obgleich die Formel der Coccinsäure sich leicht als Kresoldicarbonsäure deuten liesse.

Organisches Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.

125. C. Liebermann: Zur Tautomerie der Orthoaldehydsäuren. III.

(Eingegangen am 25. März.)

In meiner letzten Mittheilung<sup>2)</sup> über diesen Gegenstand musste ich es dahingestellt sein lassen, ob die Methylnoropiansäure sich aromatischen Basen gegenüber von der Opiansäure abweichend verhält, und nicht wie diese in der Oxyptalid- sondern in der Aldehydsäure-Form reagirt. Diese Ungewissheit rührte daher, dass die Verbindungen der Methylnoropiansäure mit primären Basen nicht mehr wie die der Opiansäure in kalter Soda unlöslich waren, und dass die Verbindung von Methylnoropiansäure mit dem secundären Tetrahydrochinolin zwar sodaunlöslich war, aber lediglich als Folge der Bildung eines schwerlöslichen Natriumsalzes. Dieses Verhalten konnte aber, wie auch damals hervorgehoben wurde, ebenso gut wie von der Aldehydsäureform auch vom Phenolhydroxyl herrühren, das in der Methylnoropiansäure, abweichend von der Opiansäure, enthalten ist. Im Folgenden sind die Beweise beige-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 3180.

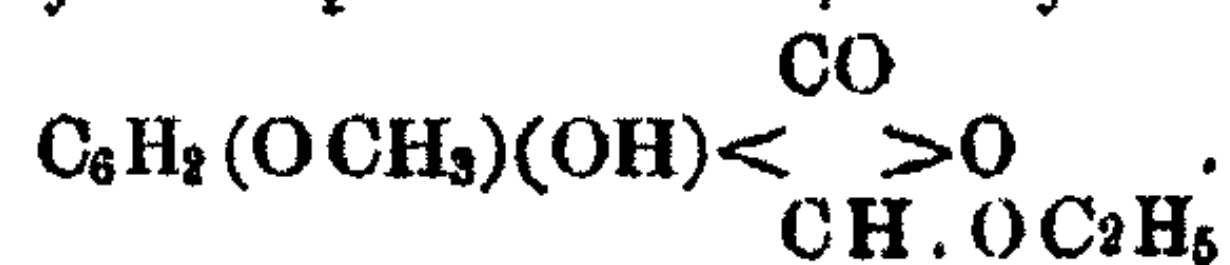
<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2033.

bracht, dass thatsächlich das Phenolhydroxyl die Ursache der Sodalöslichkeit ist, und also die Methylnoropiansäure sich der Opiansäure vollkommen analog verhält. Endlich ist die Arbeit noch etwas ergänzt und zum Abschluss gebracht worden.

Um zu zeigen, dass das Phenolhydroxyl der Methylnoropiansäure-derivate an sich zu ihrer Löslichmachung in Soda genüge, wurden die Ester der Methylnoropiansäure dargestellt. Dabei zeigte es sich, dass diese Säure ganz wie die Opiansäure, zwei isomere Esterreihen, die normalen und die  $\psi$ -Ester bildet, welche beide momentan in kalter verdünnter Soda löslich und daraus unverändert wieder fällbar sind, wobei nur das Phenolhydroxyl die Ursache der Löslichkeit sein kann<sup>1)</sup>.

Die beiden Esterreihen der Methylnoropiansäure entstehen unter denselben Bedingungen wie bei der Opiansäure, die  $n$ -Ester aus der Behandlung des Silbersalzes mit Jodalkyl, die  $\psi$ -Ester beim Kochen der Säure mit Alkoholen.

Methylnoropiansäure- $\psi$ -äthylester,



Die Säure wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde mit absolutem Alkohol gekocht, der überschüssige Alkohol verjagt, und der gepulverte Rückstand mit kaltem Benzol ausgezogen, worin sich der gebildete  $\psi$ -Ester löst, die Säure aber unlöslich ist. Aus der Benzollösung fällt man den  $\psi$ -Ester mit Ligroin als weisse Nadelchen, die bei  $101-102^\circ$ , nach mehrfachem Umkrystallisiren bei  $104-106^\circ$ , schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$ .

Procento: C 58.93, H 5.35,  
Gef.        "        58.75,    "    5.41.

In verdünnter kalter Soda löst sich der  $\psi$ -Ester glatt auf, mit concentrirter bildet er ein schwerlösliches Natriumsalz, das sich in reinem Wasser wieder löst. Aus der Sodalösung wird er durch Salzsäure grösstentheils unverändert wieder abgeschieden, ein kleiner Theil geht indess dabei wieder in die Säure zurück. Wie der entsprechende  $\psi$ -Ester der Opiansäure geht er beim Abdampfen mit Wasser glatt in die Säure (Schmp.  $155^\circ$ ) über. 100 Th. Ester gaben 88 Th. Methylnoropiansäure (Ber. 87.5 Th.). Durch ihren  $\psi$ -Ester als Zwischenglied lässt sich daher die Methylnoropiansäure gut reinigen. Auf diese Weise können die bei der bisherigen Darstellung der

<sup>1)</sup> Vanillin, das abgesehen von der vertauschten Stellung von Hydroxyl und Methoxyl als entcarboxylirte Methylnoropiansäure betrachtet werden kann, löst sich bekanntlich auch in einem Tropfen Soda viel leichter, als in Wasser, aus dieser Lösung durch Säure ausfällend. Hier genügt also das gleiche Hydroxyl auch zur Sodalöslichkeit.



Methylnoropiansäure (diese Berichte 29, 2038) nicht mehr ergiebigen Mutterlaugen noch weiter aufgearbeitet werden, indem man sie mit absolutem Alkohol einige Zeit kocht, zur Trockne dampft, mit kaltem Benzol auszieht, fractionirt — zur Beseitigung zuerst ausfallender Schmierer — mit Ligroin fällt und den so gewonnenen  $\psi$ -Ester mit Wasser zerlegt.

Methylnoropiansäure- $\psi$ -methylester schmolz von 67—71°.

Methylnoropiansäure- $n$ -äthylester  $C_6H_2(OCH_3)(OH)(CHO)(CO_2C_2H_5)$ . Das Silbersalz der Methylnoropiansäure fällt schleimig und ist weder ganz lichtbeständig noch ganz unlöslich in Wasser. Der durch 4—5 stündiges Kochen des trockenen Silbersalzes mit Jodäthyl gebildete Aether ist zuerst bräunlich und harzig. In Benzol ist er sehr löslich. Aus dieser Lösung gewinnt man ihn, nach Ausfällung der Verunreinigungen durch Ligroin, beim Eindampfen als bei 102—103° schmelzende Krystallmasse. Viel kochendes Wasser löst den Aether unverändert auf, aus der Lösung krystallisiert er beim Abkühlen. Dies Verhalten kann sogar zur Reinigung benutzt werden. Hierdurch unterscheidet sich der  $n$ -Ester durchaus vom  $\psi$ -Ester.

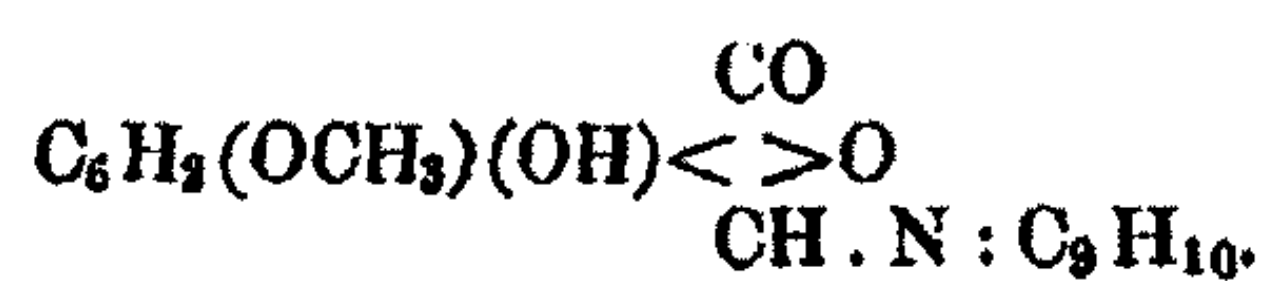
Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{12}O_6$ .

Procente: C 58.93, H 5.35.

Gef. » » 58.41, » 5.32.

In wenig kalter Soda löst sich der  $n$ -Ester sofort vollkommen mit gelblicher Farbe. Bei sehr vorsichtiger Neutralisation dieser Lösung scheidet er sich unverändert in feinen Nadeln aus.

Methylnoropiansäuretetrahydrochinolid ist ebenso wie sein Natriumsalz, bereits in der vorigen Abhandlung beschrieben worden. In letzterem wurde jetzt eine Na-Bestimmung vorgenommen um die Zahl der eingetretenen Natriumatome zu erfahren. Leider lässt das Natriumsalz, das mit Ueberschuss von Soda dargestellt werden muss, sich nicht ohne theilweise Zersetzung umlösen. Man musste sich daher damit begnügen, es auf Porzellanthon scharf abzusaugen und zu trocknen. Es enthält nur 1 At. Natrium, und da dieses, wie gezeigt, vom Phenolhydroxyl gebunden wird, so ist eine freie Carboxylgruppe in der Verbindung nicht vorhanden, in Folge dessen derselben die Oxyphthalidform:



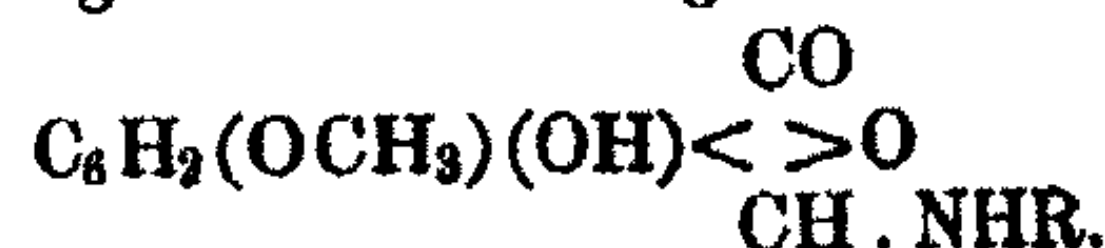
zukommt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}NO_4Na$ .

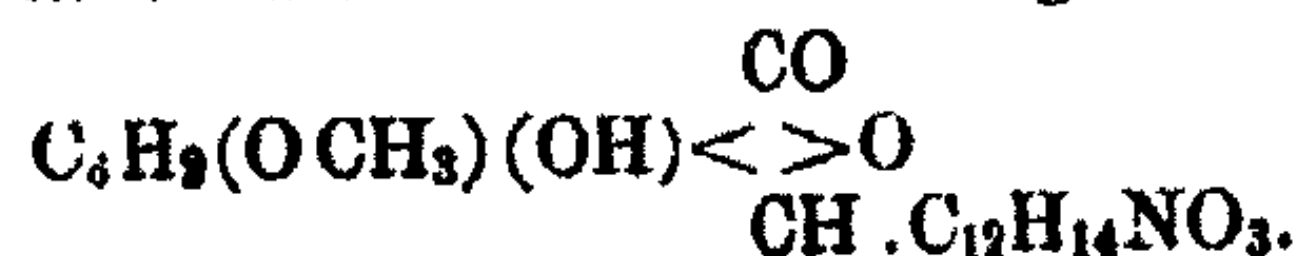
Procente: Na 6.91,

Gef. » » 7.25.

Die Verbindungen der Methylnoropiansäure mit primären Basen besitzen demgemäss gleichfalls die allgemeine Formel:

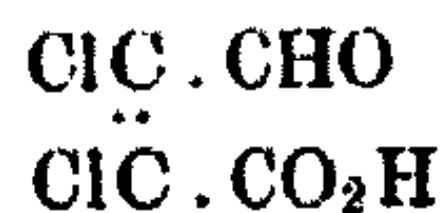


und auch dem Methylnorisonarkotin kommt von den beiden noch offenen Formeln die dem Isonarkotin analoge:



zu. Dass es sich in dem Methylnorisonarkotinnatrium um ein am Phenolsauerstoff befindliches Natrium handelt, geht auch aus folgendem Versuch hervor, welcher zeigt, dass Methylnorisonarkotin mit Calciumcarbonat kein Salz bildet. Methylnorisonarkotin in wenig Salzsäure gelöst, wurde mit überschüssigem Calciumcarbonat digerirt. Beim Calciumcarbonat bleibt nach dem Abfiltriren das Methylnorisonarkotin frei zurück und ist daraus durch Auskochen mit Alkohol kalkfrei (Gef. 0.14 pCt. Ca) ausziehbar.

Die merkwürdige Umsetzung der aromatischen Basen mit Phthalaldehydsäuren legte die Frage nahe, ob sich 1.4-Aldehydsäuren der offenen Kette ähnlich verhalten möchten. Mucochlor- und Mucobromsäure zeigen einen solchen Bau:



Zuerst wurde die leichter darstellbare Mucobromsäure untersucht. In so viel warmem Wasser aufgenommen, dass sie beim Erkalten eben gelöst bleibt, giebt sie mit Anilinwasser eine schön eigelbe Fällung, die aber durch 1 Mol. Anilin nicht vollständig wird, da ein 2. Mol. Anilin im Filtrat einen neuen, und im Filtrat hiervon selbst ein 3. Mol., allerdings erst nach einiger Zeit und einen weniger bedeutenden, Niederschlag hervorruft. Die einzelnen Niederschläge haben verschiedene Schmelzpunkte und erwiesen sich verschieden zusammengesetzt. Der bei Zusatz von nur circa  $\frac{3}{4}$  Mol. Anilin auf 1 Mol. Mucobromsäure entstehende ist wesentlich noch das Anilid der Mucobromsäure. Bei 2 Mol. Anilin tritt zugleich Bromwasserstoff aus, und es entstehen die schon von Hill und Palmer<sup>1)</sup> beschriebenen Anilide der Mucoxybromsäure.



Diese sämtlichen Verbindungen sind aber in kalter Soda momentan löslich, wodurch sie sich jedenfalls als den fraglichen Opiansäurederivaten nicht analog kennzeichnen.

<sup>1)</sup> Jahresber. der Chem. 1887, 1673.

Auch bei der Mucochlorsäure wurden die analogen z. Th. bereits bekannten <sup>1)</sup> Verbindungen dargestellt und untersucht, aber auch hier dasselbe Verhalten festgestellt.

Als aromatische *o*-Aldehydsäure bot sich noch die von Graebe und Bossel <sup>2)</sup> vom Acenaphten aus dargestellte Benzaldehyddicarbonsäure  $C_6H_3(CO_2H)(CHO)(CO_2H)$  dar. Leider ist sie sehr schwer zugänglich, da sie, wie mir eine Privatmittheilung Graebe's bestätigt, nur in sehr geringer Menge entsteht und von der begleitenden Hemimellithsäure schwer trennbar ist. 75 g Acenaphten gaben indess schliesslich noch 1.4 g dieser Säure in nicht ganz reinem Zustande.

Die alkoholische Lösung der Benzaldehyddicarbonsäure giebt mit einer kalt conc. Lösung von  $\alpha$ -Naphthylamin (1 oder mehrere Mol.) versetzt, nach wenigen Minuten einen fast quantitativ ausfallenden gelblichen Niederschlag einer Naphthylaminverbindung. Darin unterscheidet sich diese Säure vollständig von der begleitenden Phenylglyoxyldicarbon- und Hemimellith-Säure, welche unter denselben Bedingungen erst nach vielen Stunden bezw. Tagen, Ausscheidungen geben. Die aus den beiden letzteren Säuren entstehenden sind ihrem Verhalten nach Naphthylaminsalze. Für die gleiche Reaction mit Anilin wurde die Salzform auch durch die Analyse bestätigt.

Monoanilinsalz der Hemimellithsäure



Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}NO_6$ .

Proc.: C 59.41, H 4.27, N 4.62.

Gef. » » 59.90, » 4.37, » 5.28.

Dianilinsalz der Phenylglyoxyldicarbonsäure <sup>3)</sup>,



Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{22}N_2O_8$ .

Procente: C 59.73, H 4.98, N 6.33.

Gef. » » 60.04, » 5.21, » 6.08.

Dagegen ist die Verbindung der Benzaldehyddicarbonsäure mit  $\alpha$ -Naphthylamin, wie die Analysen zeigen, unter Austritt eines Moleküls Wasser zu Stande gekommen.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{13}NO_4$ .

Procente C 71.47, H 4.08, N 4.39.

Gef. » » 72.51, » 4.52, » 4.66.

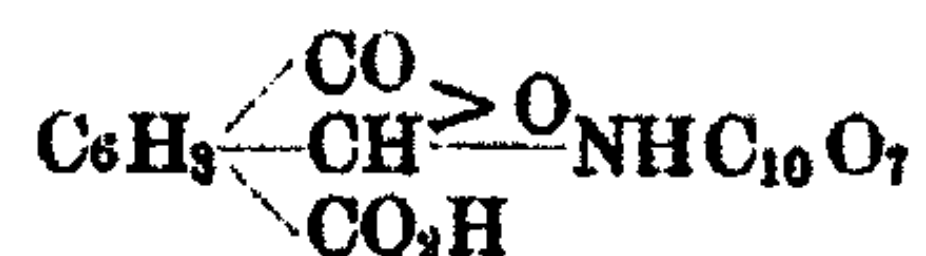
<sup>1)</sup> Jahresber. der Chem. 1887, 1673.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 290, 215.

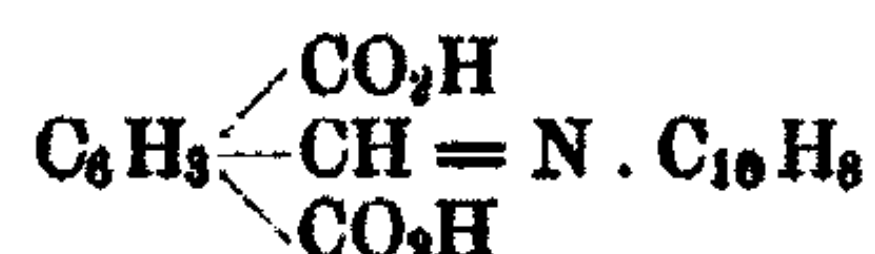
<sup>3)</sup> Salze mit organischen Basen, namentlich Anilin, haben mir in den letzten Jahren zur Trennung und Reindarstellung schwer trennbarer Säuren so häufig gute Dienste geleistet, dass ich dieselben für diese Zwecke nur dringend empfehlen kann.



Sie konnte demnach die dem Phtaldehydnaphthylamid analoge Formel:



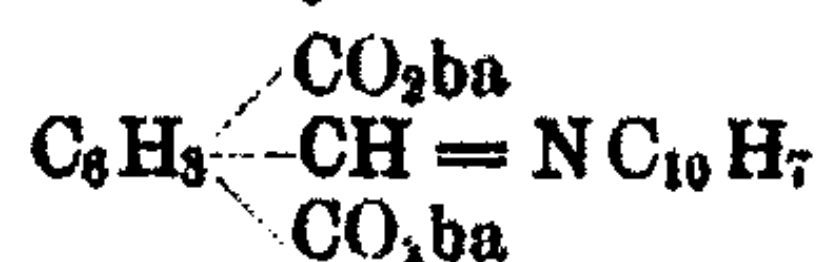
besitzen. Wenn sie sich nun auch in kalter Soda löslich erweist, so müsste sie dies auch bei vorstehender Formel in Folge des überschüssigen Carboxyle thun. Die Frage lässt sich hier aber durch Untersuchung der Salze bezüglich ihres Metallgehalts lösen, da die obige Formel 1 Atom, die Formel:



dagegen 2 durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome aufweist.

Die Analysen des Baryum- und des Silber-Salzes haben für die letztere Formel entschieden. Zur Darstellung dieser Salze muss man die wässrige Lösung der Säure mit der nur eben genügenden Menge Ammoniak (1—2 Mol.) versetzen, da sie gegen einen Ueberschuss desselben auch schon in der Kälte höchst empfindlich ist, und dadurch nach wenigen Minuten unter Abscheidung von Oeltröpfchen von Naphtylamin, die später erstarren, zerfällt. Auch muss die Salzfallung dann sogleich vorgenommen werden. Chlorbaryum fällt aus der richtig vorbereiteten Lösung ein schwach gelbliches Baryum-, Silbernitrat ein weisses Silber-Salz.

Baryumsalz des Benzaldehyddicarbonsäure- $\alpha$ -naphthylamids.



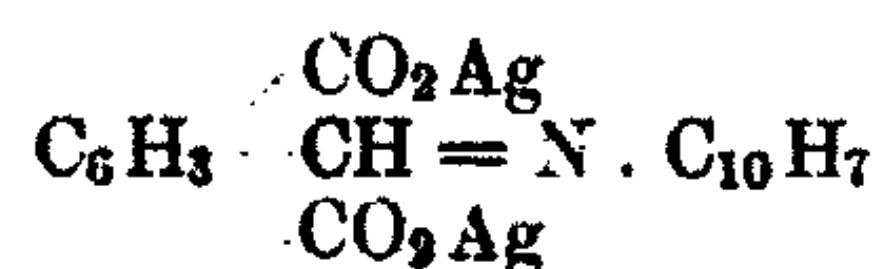
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{Ba}$ .

Procente Ba 30.17.

Gef. » » 29.42.

Beim Trocknen riecht das Salz etwas nach  $\alpha$ -Naphtylamin.

Das Silbersalz hat die Formel:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{Ag}_2$ .

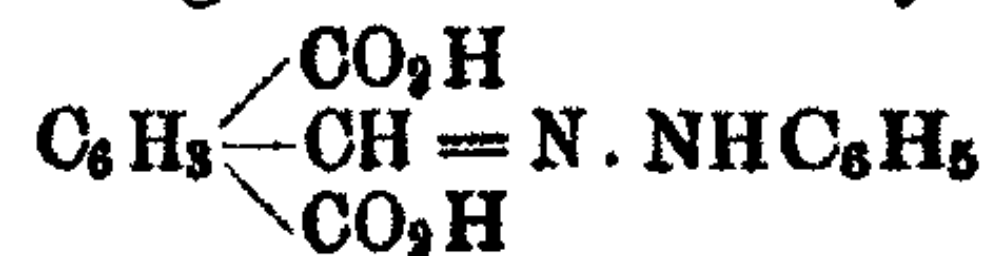
Procente: Ag 40.52.

Gef. » » 38.14.

Die wenig scharfen Zahlen für Ba und Ag rühren z. Th. von den kleinen Mengen Ausgangsmaterials her, mit denen die Versuche durchgeführt werden mussten, die eine absolute Reinigung erschwerten.

Benzaldehyddicarbonsäure verhält sich also den Aminbasen gegenüber nicht mehr ganz analog der Opian- und Phtaldehyd-Säure.

Dieser Unterschied, der nur der neu in Orthostellung hinzugekommenen Carboxylgruppe zugeschrieben werden kann, findet sich in gleicher Weise beim Phenylhydrazinderivat der Benzaldehyddicarbonsäure, welchem Graebe und Bossel allerdings nur auf Grund einer Stickstoffbestimmung die Formel des Hydrazons



zuschreiben, während bei der Opian- und Phtalaldehyd-Säure bekanntlich Ringschliessung unter Austritt eines zweiten Wassermoleküls stattfindet.

Die leichte Bildung, Abscheidung und Spaltung des Benzaldehyddicarbonsäure- $\alpha$ -naphthylamids macht es zu einem geeigneten Mittel für die Reindarstellung der Benzaldehyddicarbonsäure. Direct aus der Schmelze der Phenyglyoxyldicarbonsäure (Graebe und Bossel, l. c.) vermochte ich, wegen ihres geringen Gehalts an Benzaldehyddicarbonsäure, letztere zwar noch nicht als Naphthylamid abzuscheiden, wohl aber aus den bei der weiteren Aufarbeitung abfallenden, an Benzaldehyddicarbonsäure reicheren Mutterlaugen. Das Naphthylamid schmilzt bei 202—207°, und lässt sich, falls nicht rein, leicht aus Alkohol umkrystallisiren. Man zersetzt dann mit Ammoniak, filtrirt vom  $\alpha$ -Naphthylamin, bezw. äthert aus, und schüttelt nach dem Ansäuern von Neuem mit Aether die Benzaldehyddicarbonsäure aus. Für diese Säure fand ich den Schmelzpunkt etwas niedriger als Graebe und Bossel angeben, nämlich bei 162—165° statt 175—178°. Die ausgeätherte Säure wurde durch die Analyse ihres Silbersalzes identificirt, welches in krystallinischen Flocken ausfiel:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{Ag}_2$   
 Procente: Ag 52.94.  
 Gef. » » 52.94.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. G. Cybulski, sage ich für seine Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besten Dank.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

## 126. O. Bleier: Ueber gasanalytische Apparate.

[4. Abhandlung. <sup>1)</sup>

(Eingegangen am 28. März.)

### I. Ein Universalapparat für die technische Gasanalyse.

Ein gasanalytischer Universalapparat muss nicht alle für die Gasanalyse in Betracht kommenden Gaspipetten, Verbrennungsvorrichtungen etc. in einem einzigen Apparat vereinigen; es genügt, dass die am häufigsten in Verwendung kommenden Gaspipetten mit der Messröhre

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 28, 2423; 29, 260, 1761.

ständig verbunden sind, während ausserdem die Möglichkeit geboten ist, noch beliebige andere Gaspipetten und Verbrennungscapillaren leicht und ohne einen Fehler zu verursachen, mit der Messröhre zu verbinden. Diese Bedingung wird durch den in Fig. 1 dargestellten Apparat erfüllt, bei welchem jede Gaspipette durch eine besondere Capillare mit der Messröhre direct verbunden ist, sodass ein einziger Glashahn genügt, um alle möglichen Communicationen herzustellen.

**Beschreibung.** Die mit einem Wassermantel umgebene Messröhre *A* endigt unten in den Dreiweghahn  $h_1$ , der mit dem cylindrischen Niveaugefässe *B* verbunden ist, oben in den Hahn  $h_2$ , der die Verbindung von *A* mit der Capillare *a* und mit den Gaspipetten *I*, *II* und *III* herstellt. Die Messröhre fasst zwischen den Glashähnen genau 100 ccm und ist mit Ausnahme des obersten Theiles (30–40 ccm) in  $\frac{1}{2}$  ccm getheilt.

An den horizontalen Zweig des Dreiweghahnes  $h_1$ , ist durch ein Schlauchstückchen eine capillare Wasserauslaufspitze *b* angesetzt, durch welche der Inhalt der Messröhre in 2–3 Minuten auslaufen kann.<sup>1)</sup>

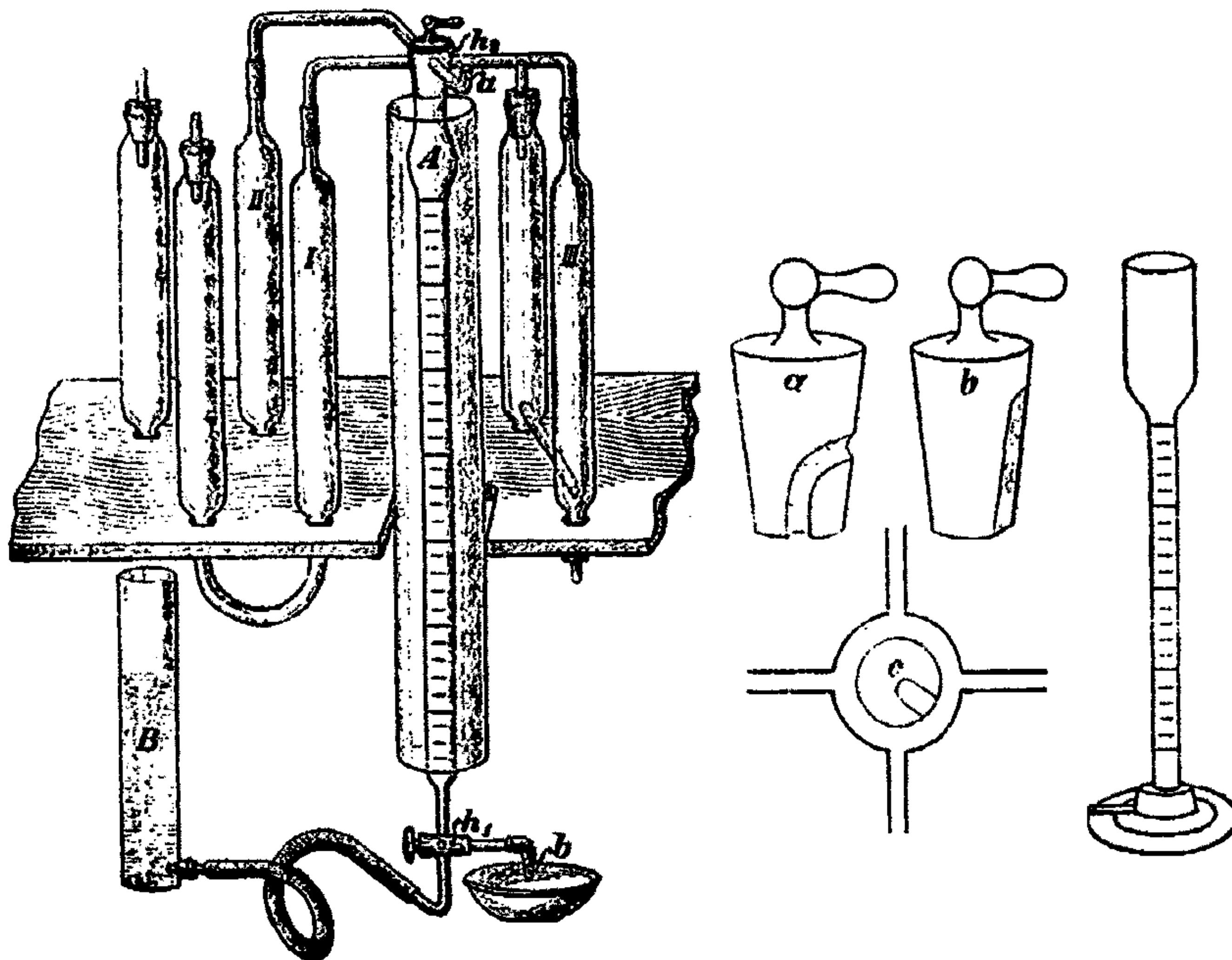


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Der Hahnkücken des Glashahnes  $h_2$  besitzt entweder eine einfache Bohrung (Fig. 2a) während im Hahnmantel eine Anzahl von Capillaren

<sup>1)</sup> Ueber die automatische Gasabmessung vergl. auch diese Berichte 28, 2424 und 29, 260.



kreisförmig in einer Ebene angesetzt sind, (Fig. 2 c) oder einen seitlichen Kanal wie ein Tropfglaspropfen (Fig. 2 b); in letzterem Falle müssen die Capillaren nicht in einer Ebene angeordnet sein, was dann von Vortheil ist, wenn die Zahl der angesetzten Capillaren grösser ist, als 4.

Die an das Hahngehäuse angesetzten Capillaren sind rechtwinklig nach abwärts gebogen und durch Schlauchstückchen mit den Gaspipetten *I*, *II* und *III* verbunden, welche die bei Orsat's Apparat gebräuchliche Form haben.

Der ganze Apparat befindet sich in einem Holzkasten mit Schiebdeckeln, der auf der Zeichnung nicht ersichtlich gemacht ist.

**Handhabung.** Nachdem man sich überzeugt hat, dass die Flüssigkeit der verschiedenen Gaspipetten bis dicht an den Glashahn  $h_2$  heranreicht, füllt man durch Heben des Niveaufässes die Messröhre und die Capillare *a* mit Wasser und lässt das zu untersuchende Gas bei *a* eintreten, während das Sperrwasser durch die Auslaufspitze *b* in eine Schale ausfliesst, aus der es wieder in das Niveaufäss ge-gossen wird. Indem man nun den Hahn  $h_2$  um je  $90^\circ$  immer in demselben Sinne dreht, wird die Communication der Messröhre mit den einzelnen Pipetten, in welche das Gas aus der Messröhre übergeführt wird, hergestellt. Soll die Analyse nun noch weiter fortgesetzt werden, so füllt man, während das Gasgemenge sich noch in *III* befindet, die Capillare *A* mit Wasser und verbindet dieselbe mit der nun zur Verwendung gelangenden Gaspipette. Die Analyse wird nun genau so fortgesetzt, als ob die Messröhre *A* eine Hempel'sche Bürette wäre.

Die Gasabmessung erfolgt im Allgemeinen in der Messröhre *A*. Der nicht graduirte Theil derselben kommt gewöhnlich nicht zur Verwendung, weil die Restgase fast immer mehr als 30—40 ccm betragen. Wenn dies ausnahmsweise nicht der Fall ist, so muss die Abmessung im Niveaufässe erfolgen, welches deshalb zweckmässig die in Fig. 3 abgebildete Form erhält, derart, dass die unteren 50 ccm in  $\frac{1}{5}$  ccm getheilt sind, während der obere Theil erweitert ist.

Selbstverständlich sind die am Apparat vorhandenen Gaspipetten nicht an eine bestimmte Zahl gebunden. Der Hahn  $h_2$  kann selbst 6—8 Communicationen herstellen, wobei jede zweite Gaspipette mit einem besonderen Hahn zu versehen ist. Auch können bei der letzten der nebeneinander geschalteten Gaspipetten noch eine Anzahl hintereinander geschaltet werden, wie dies bei Orsat's Apparat der Fall ist. —

## II. Explosionscapillaren.

Die in der Gasanalyse gebräuchlichen Apparate<sup>1)</sup> zur Einwirkung des elektrischen Funkens oder elektrisch glühender Drähte auf Gasmenge können mit Vortheil ersetzt werden durch die in Fig. 4 abgebildeten Explosionscapillaren, welche je nach Bedürfniss mit rechtwinklig gebogenen Capillarstückchen verbunden werden können, wie dies aus Fig. 4, *b* ersichtlich ist.

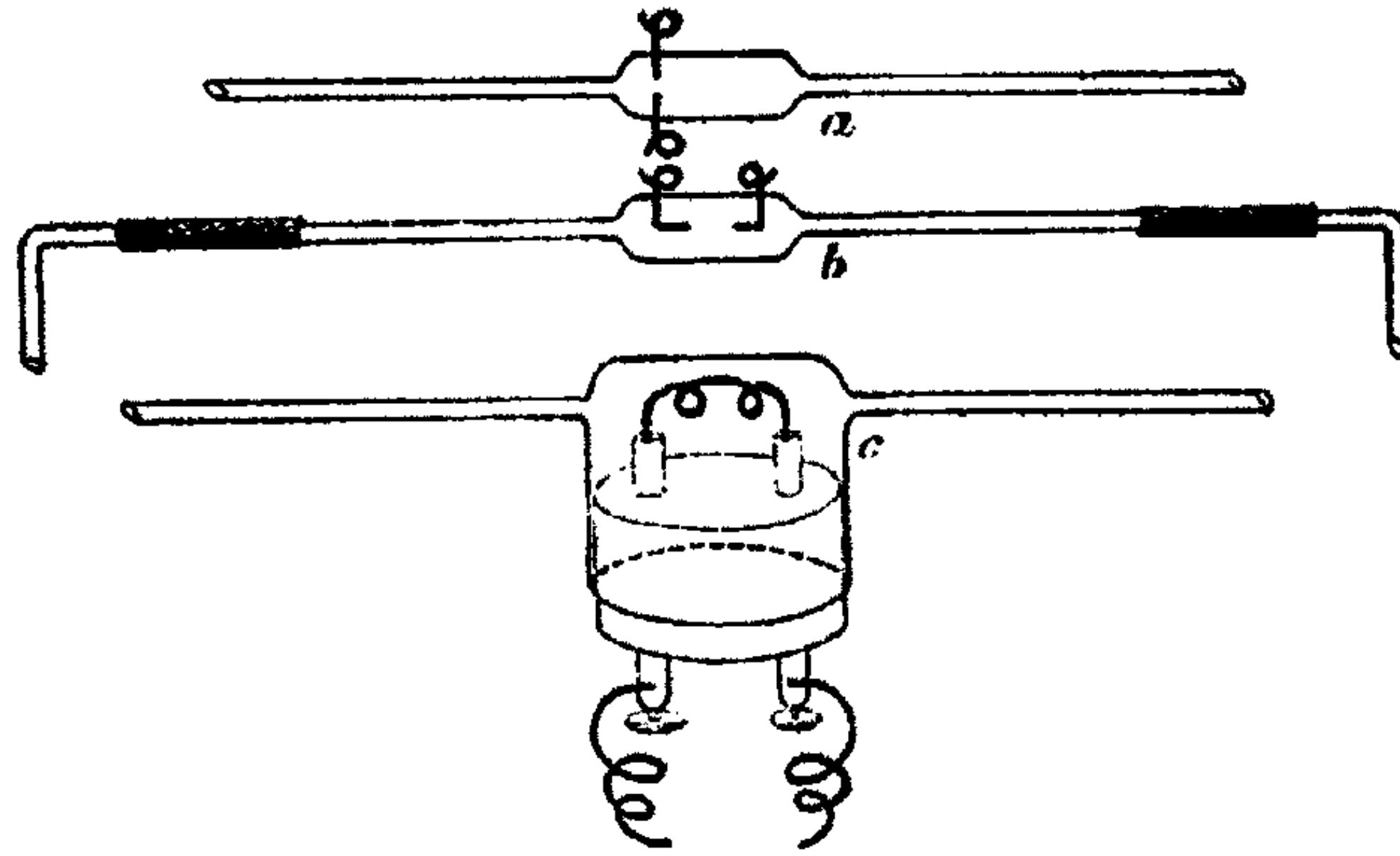


Fig. 4.

Dieselben sind Capillaren, welche in ihrer Mitte zu einem Hohlraum erweitert sind, in den entweder Platinelektroden eingeschmolzen sind (Fig. 4, *a* u. *b*) oder eine Platin- oder Palladium-Spirale mittels eines doppelt durchbohrten Stopfens eingeführt werden kann (Fig. 4 *c*). In den Hohlraum der Capillare *c* können mittels des doppelt durchbohrten Stopfens auch beliebige Elektroden eingeführt werden, z. B. Magnesiumelektroden zur Argondarstellung.

Die Verwendung dieser Explosionscapillaren geschieht in folgender Weise: Zunächst werden dieselben mit einer Gaspipette verbunden und mit Wasser gefüllt. Dann wird das freie Ende mit dem Gefäße verbunden, welches das zu untersuchende Gas enthält, z. B. mit einer Gasbürette, und der Strom geschlossen, der also zunächst durch das Wasser geht. Dann erst lässt man das Gas eintreten.

Auf diese Weise kann man mittels der Explosionscapillaren *a* und *b* beliebige Mengen eines Knallgases vollständig und gefahrlos explodieren, indem man dasselbe nur einmal aus der Pipette in die Bürette überführt. Die Explosion vollzieht sich nur innerhalb des Hohlraumes und pflanzt sich durch die feuchte Capillare nicht fort.

<sup>1)</sup> W. Hempel's Explosionspipette, W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 1890, S. 101, Cl. Winkler's Apparat zur Methanbestimmung, Cl. Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse 1892, S. 154 und Cl. Winkler's Apparat zur Untersuchung methanhaltiger Grubenwetter, Cl. Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, 1892, S. 159.

Ist das Knallgas mit anderen Gasen gemengt, so ist die Explosion beim ersten Ueberführen keine vollständige, auch dann nicht, wenn das Gasgemenge sich über der Explosionsgrenze befindet. Die Ursache ist die abkühlende Wirkung der nahen Glaswände. Dagegen kann durch mehrmaliges Ueberführen auch dann noch eine vollständige Verbrennung erzielt werden, wenn das Gasgemenge sich unter der Explosionsgrenze befindet.

Die Capillare *c* dient besonders zur Verbrennung von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen. Genauere Resultate als mittels der Gasbüretten kann man erzielen, wenn man den von mir beschriebenen Apparat zur Gastitrirung<sup>1)</sup> durch die Explosionscapillare *c* mit einer Gaspipette oder mit einem gleichartigen Apparat verbindet. Das Gasgemenge wird in dem ersten Apparat abgemessen, und nach der Verbrennung die Gesamtcontraction gasvolumetrisch, die erzeugte Kohlensäure titrimetrisch bestimmt.

### III. Stickstoffverbrennung. (Vorläufige Mittheilung.)

Seit der Entdeckung des Argons erscheint es nothwendig, auch eine directe Stickstoffbestimmung in den Gang der Gasanalyse aufzunehmen. Hierzu eignet sich besonders die sogenannte Sauerstoffmethode, die man in der Weise ausführen kann, dass man durch die Explosionscapillare *b* eine Gasbürette mit einer Gaspipette verbindet, welche beide mit verdünntem Alkali gefüllt sind, und den im richtigen Verhältniss mit Sauerstoff gemischten Stickstoff längere Zeit durch die Capillare hin und her leitet. Bei den bisherigen Versuchen, die ich in dieser Weise anstellte, blieb die Geschwindigkeit der Stickstoffabsorption hinter der von Rayleigh und Ramsay in ihren Apparaten bei gleicher Funkenlänge erreichten bedeutend zurück. Dagegen lässt sich eine raschere Absorption erzielen durch Einschaltung mehrerer Explosionscapillaren in den Gasstrom, in denen der Inductionsfunken zu gleicher Zeit durchschlägt.

Zur praktischen Anwendung dieser Methode ist eine Vorrichtung nothwendig, um das Hin- und Herleiten des Gasgemenges automatisch zu besorgen, da das Heben und Senken des Niveaufässes zu ermüdend ist. Andernfalls könnte man mit Hülfe einer Sprengel'schen Luftpumpe das Gas in ähnlicher Weise kreisen lassen, wie dies Ramsay bei seiner sogenannten Magnesiummethode zur Argondarstellung anwendet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 263.



## 127. Richard Willstätter: Ueber Hydroecgonidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. März.)

Während die Tropinreihe schon vor zehn Jahren von A. Ladenburg<sup>1)</sup> vervollständigt wurde durch die Darstellung ihrer Stammsubstanzen, der gesättigten und sauerstofffreien Basen Hydrotropidin und Norhydrotropidin, deren Abbau zum  $\alpha$ -Aethylpyridin einen wichtigen Schritt zur Aufklärung des Atropins bedeutete, hat die Gruppe des Ecgonins eine entsprechende Ergänzung bisher nicht erfahren. Die Untersuchung des carboxylirten Hydrotropidins d. i. des gesättigten Reductionsproductes von Anhydroecgonin schien mir theoretisches Interesse zu beanspruchen nicht allein, weil für die Aufklärung des Cocaïns noch eine Reihe von Einzelfragen, wie bezüglich der Stellung von Hydroxyl und Carboxyl, zu lösen sind, sondern namentlich, weil G. Merling's<sup>2)</sup> im Princip neue und überzeugende Auffassung von der Constitution der stickstoffhaltigen Spaltungsproducte des Atropins und Cocaïns zur sicheren Erkenntniss das lückenlose Studium der Substitutionsproducte des in jenen Alkaloiden angenommenen eigenthümlichen Ringsystems geboten erscheinen lässt. Insbesondere gab die auffällige, strenger Analogieen entbehrende Jodmethylatspaltung von Ecgonin und Anhydroecgonin Anlass zur Vervollständigung unserer Kenntnisse vom Verhalten der Ecgoninderivate bei erschöpfender Methylierung nach A. W. Hofmann's Methode, deren Bild in keiner Gruppe von Basen mannigfaltiger und interessanter ist, als in der Tropin- und Ecgonin-Reihe.

Tropidin und Anhydroecgonin sind viel schwerer reducierbar, als einfache Pyridinderivate; so versagte beim Anhydroecgonin beispielsweise die Reductionsmethode mit Zinn und Salzsäure, mittels deren E. Jahns<sup>3)</sup> die Ueberführung von Nicotinsäuremethylätherchlor-methylat in Arecaidin und *n*-Methylnipecotinsäure bewirkt hat, und deren sich neuerdings W. Königs und F. Wolff<sup>4)</sup> zur Reduction der Apophyllensäure bedienten. Auch auf die Verwendung der Halogenwasserstoffadditionsproducte, mittels deren aus Tropidin nach Ladenburg<sup>5)</sup> und nach Merling<sup>6)</sup> das Hydrotropidin gewonnen wird, musste beim Anhydroecgonin verzichtet werden, da das Anhydroecgoninhydrobromid nach A. Eichengrün und A. Einhorn<sup>7)</sup> eine sehr schwer zugängliche Verbindung ist.

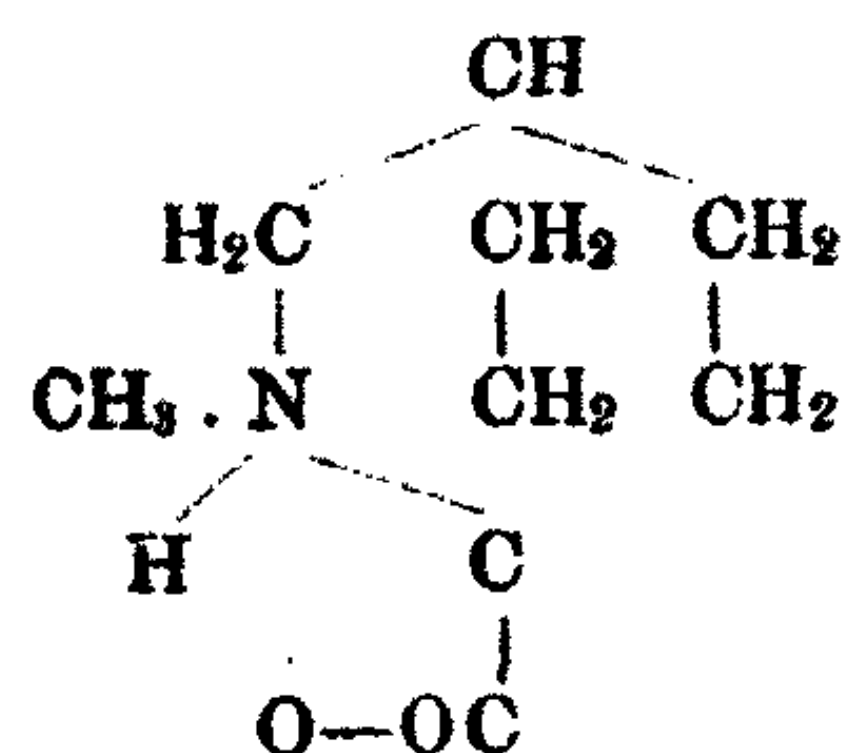
<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 1408 und 20, 1647. <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3108.

<sup>3)</sup> Arch. d. Pharm. 229, 691. <sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 2187.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 16, 1408. <sup>6)</sup> Diese Berichte 25, 3124, Fussnote 3.

<sup>7)</sup> Diese Berichte 23, 2888.

Die Reduction von Anhydroecgonin hat sich glatt ausführen lassen nach dem Verfahren, welches A. Ladenburg<sup>1)</sup> mehrfach zur Hydrierung von Pyridincarbonsäuren gedient hat: beim Behandeln mit Natrium in amylalkoholischer Lösung gehen Anhydroecgonin (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>) und seine Ester (merkwürdiger Weise aber nicht sein Chlorhydrat) durch Addition von zwei Atomen Wasserstoff quantitativ über in eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>, welche sich durch ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat als gesättigt erweist. Diesem Reductionsproduct, für welches ich an Stelle der nächstliegenden, aber zu schwerfälligen Bezeichnung Dihydroanhydroecgonin den Namen »Hydroecgonidin« (in Analogie mit dem um die CO<sub>2</sub>-Gruppe ärmeren Hydrotropidin) vorschlagen möchte, ist auf Grund der Merling-Einhorn'schen Anhydroecgoninformel nachstehende Constitutionsformel<sup>2)</sup> zuzuschreiben:



Diese Formel giebt einen befriedigenden Ausdruck für die Thatsache, dass aus dem ungesättigten Anhydroecgonin durch Anlagerung zweier Wasserstoffatome eine perhydrirte Verbindung entsteht, während nach Ladenburg's<sup>3)</sup> noch heute aufrecht gehaltener Formulirung der neue Körper C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> eine Doppelbindung enthalten müsste.

Das Hydroecgonidin ist eine gut krystallisirende, neutral reagirende, betainartige, dem Anhydroecgonin ähnliche, aber beständigere Verbindung, welche mit Mineralsäuren charakteristische, wohl krystallisirbare Salze bildet, und deren Ester flüssige, unter vermindertem Druck unzersetzt destillirende Basen sind, welche in ihren Eigenschaften an das Hydrotropidin erinnern. Ecgonin und Anhydroecgonin enthalten drei bzw. zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und sind optisch activ<sup>4)</sup>; hingegen ist das Hydroecgonidin optisch inactiv, indem durch die Sättigung des Hydrobenzolringes die Asymmetrie zweier Kohlenstoffatome des Anhydroecgonins aufgehoben wird. Folgende, etwas

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2768.

<sup>2)</sup> Bezüglich der Betainformel cfr. A. Einhorn und R. Willstätter, diese Berichte 27, 2439; die Stellung des Carboxyls in der obenstehenden Constitutionsformel halte ich für noch nicht eindeutig bestimmt; vergl. diese Berichte 29, 1576, Fussnote 1.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 1060 und 29, 421; Ann. d. Chem. 279, 344.

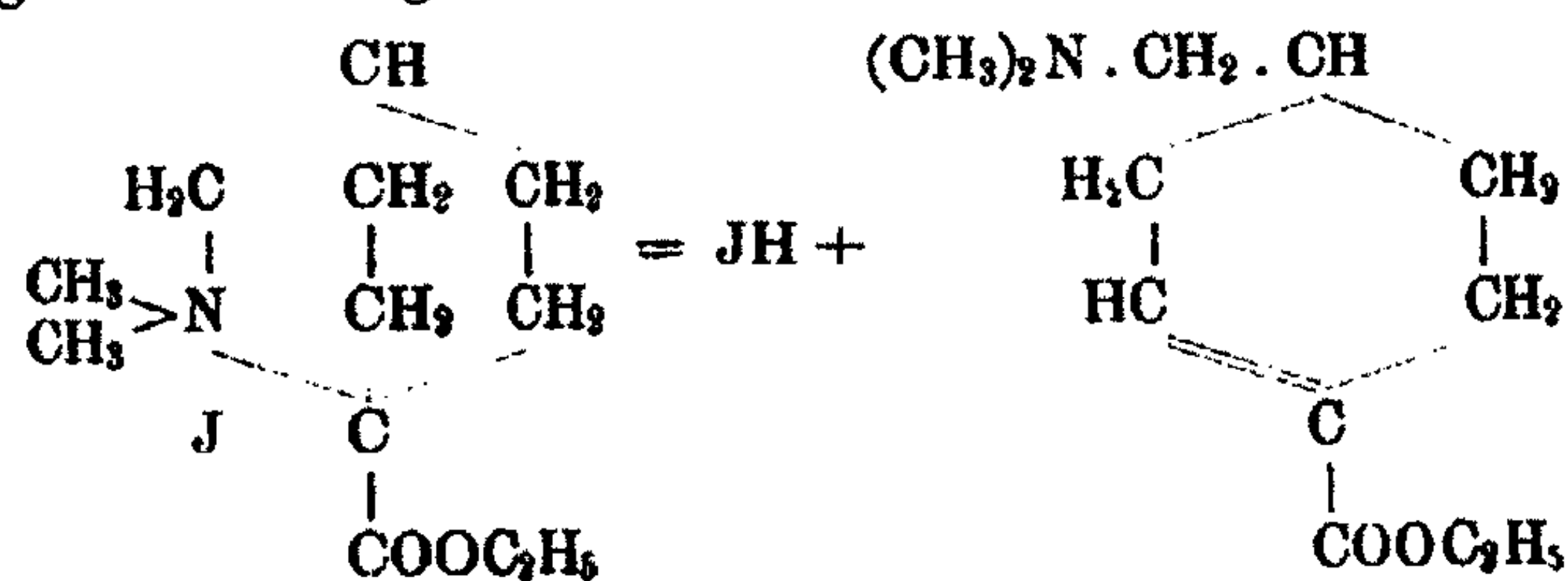
<sup>4)</sup> cfr. Einhorn, diese Berichte 22, 1495.





Piperidin, Tropolin und Tropinsäure, sondern auch der oben beschriebenen Spaltung von Egonin und Anhydroegonin.

Der Hydroegonidinäthylester ist eine starke tertiäre Base, welche Jodmethyl unter heftiger Reaction anlagert. Es entsteht ein schön krystallisirendes Jodmethylat von der Formel  $C_7H_{11}CO_2C_2H_5 \cdot NCH_3 \cdot CH_3J$ , für welches zwei Golddoppelsalze charakteristisch sind: das beim Behandeln mit Chlorsilber und dann mit Goldchlorid gebildete goldchlorwasserstoffsäure Salz des Hydroegonidinäthylesterchlormethylats und das durch Einwirkung von Silberoxyd und darauffolgende Fällung mit Goldchlorwasserstoffsäure unter Verseifung der Estergruppe entstehende Golddoppelsalz des Hydroegonidinchlor-methylats. — Das Hydroegonidinerjodmethylat spaltet unter der Einwirkung wässriger Alkalien kein Dimethylamin ab; es erfährt vielmehr die sogenannte Hofmann'sche intramolekulare Spaltung, welche dem Uebergang von Dimethylpiperylumjodid in Dimethylpiperidin entspricht und vollkommen analog der Bildung von Methyltropinsäureester aus Tropinsäureesterjodmethylat verläuft. Das Hydroegonidinerjodmethylat zerfällt nämlich beim Behandeln mit ätzenden oder kohlensauen Alkalien in wässriger Lösung partiell schon in der Kälte, mit besserer Ausbeute bei kurzem Erwärmen, in Jodwasserstoff und Methylhydroegonidinäthylester gemäss folgender Gleichung:

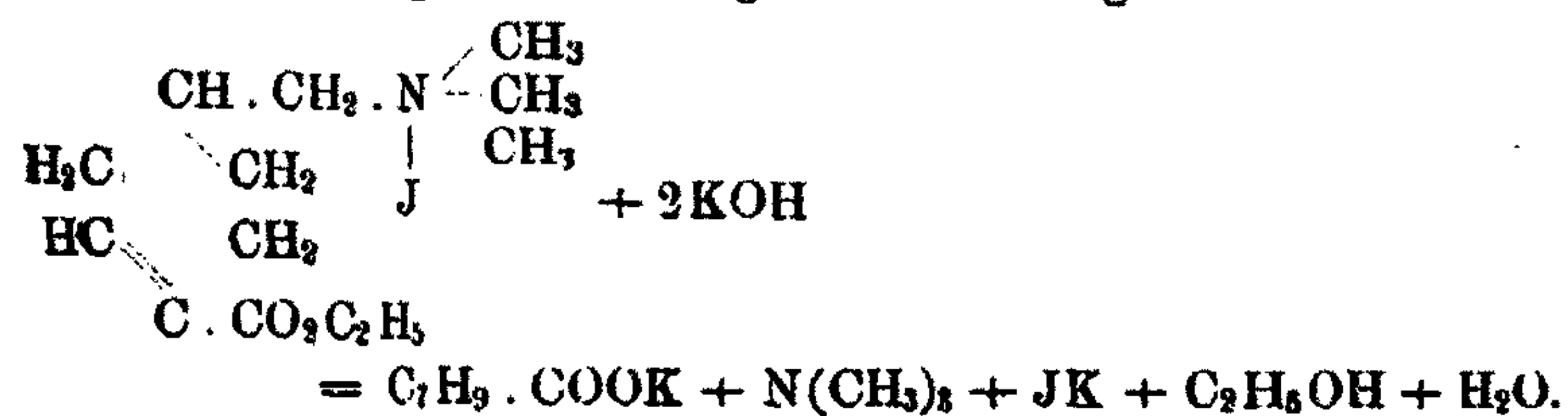


Der entstehende Ester unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung durch das Plus einer Methylengruppe von der Ausgangsverbindung, ist wie die letztere eine destillirbare tertiäre Base und zeigt im Gegensatz zum Hydroegonidin Unbeständigkeit gegen Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung, was auf das Vorhandensein einer Doppelbindung hinweist. Wenn man im Egonin die von Einhorn und Tahara begründete Stellung der Carboxylgruppe annimmt, so hat man den Methylhydroegonidinerester als einen Tetrahydro-*p*-dimethylbenzylamincarbonsäureäthylester<sup>1)</sup> zu betrachten, dessen Doppelbindung wahrscheinlich den Ort *A*<sup>1</sup> einnimmt.

<sup>1)</sup> Partiiell hydrirte Benzylamincarbonsäuren sind noch nicht bekannt; (cfr. A. Einhorn und R. Willstätter, diese Berichte 27, 2439); über perhydrirte Benzylamincarbonsäuren cfr. A. Einhorn, diese Berichte 29, 1590.

Gegen die hier gegebene Erklärung für die Spaltung des Hydroecgonidinerjodmethylats könnte man einwenden<sup>1)</sup>, diese Verbindung sei ihrem Verhalten nach nicht als Ammoniumjodid, sondern als jodwasserstoffsäures Salz einer methylierten tertiären Base anzusprechen. Diese Möglichkeit ist aber hier gänzlich ausgeschlossen; aus dem sicher tertiären Anhydroecgonin kann durch Reduction unter Erhaltung des Ringsystems nur eine Verbindung mit tertiärem Stickstoff entstehen, welche einfach Jodmethyl addirt. Wäre aber bei der Hydrirung eine Aufspaltung eingetreten, so könnte Hydroecgonidin von der Formel  $C_9H_{16}NO_2$  keine gesättigte Verbindung sein. — Mit der Annahme eines tertiär gebundenen Stickstoffatoms im Hydroecgonidin steht die Beobachtung im Einklang, dass diese Verbindung und ihr Ester nicht mit salpetriger Säure reagiren, und der hier gegebenen Erklärung für die Jodmethylatspaltung entspricht ferner die Einwirkung von Silbercarbonat auf das Hydroecgonidinerjodmethylat. Während nämlich das jodwasserstoffsäure Salz einer Base mit Silbercarbonat genau ebenso wie mit kohlensaurem Kali die freie Base liefern würde, erhält man durch Behandeln dieses Jodmethylats mit kohlensaurem Silber nicht den sog. Methylhydroecgonidinerester oder ein Verseifungsproduct desselben, sondern eine Lösung, welche auf Zusatz von Goldchlorid das goldchlorwasserstoffsäure Salz des Hydroecgonidinchlormethylats ausscheidet.

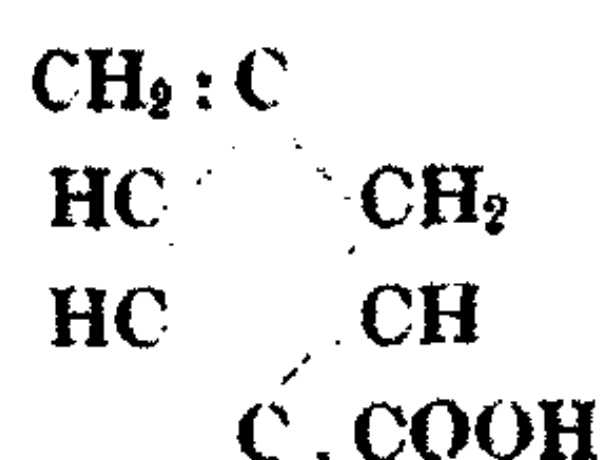
Wie seine Analogie mit Dimethylpiperidin erwarten lässt, lagert der Methylhydroecgonidinäthylester abermals ein Molekül Jodmethyl an unter Bildung eines dem Trimethylpiperylumjodid entsprechenden Ammoniumjodids. Dasselbe weicht in seinem Verhalten von dem ersten Esterjodmethylat durchaus ab, indem es in verdünnter wässriger Lösung von Alkalien nicht angegriffen wird. hingegen beim Kochen mit ätzenden Alkalien in concentrirtester Lösung eine glatte Spaltung erleidet, welche dem — übrigens viel leichter stattfindenden — Zerfall von Methyltropinsäureesterjodmethylat in Piperylencarbonsäure und Trimethylamin analog ist. Es entsteht nämlich hierbei aus dem Methylhydroecgonidinerjodmethylat neben Trimethylamin eine stickstofffreie, einbasische, ungesättigte Carbonsäure von der empirischen Formel  $C_8H_{10}O_2$  gemäss der folgenden Gleichung:



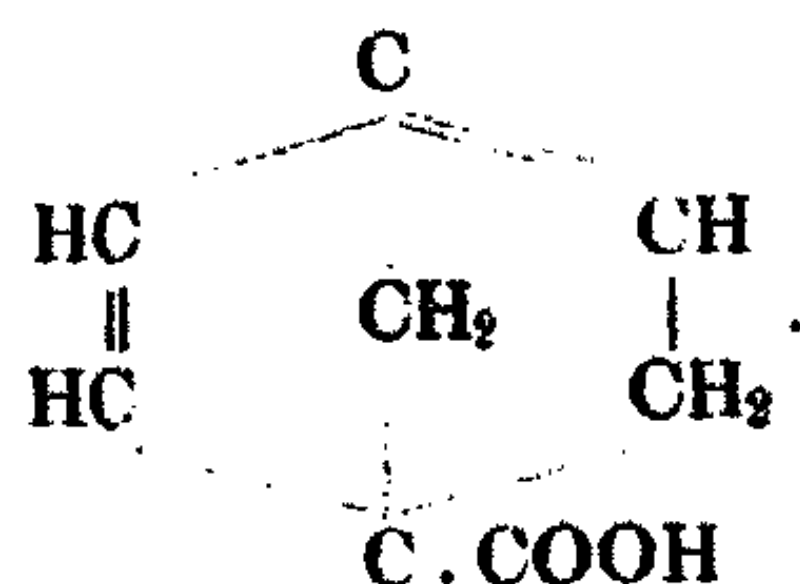
<sup>1)</sup> Vergl. A. Ladenburg, diese Berichte 29, 421; ferner A. Lipp, Ann. d. Chem. 294, 163.

Diese Spaltungssäure, eine prächtig krystallisierende Verbindung, ist um zwei Wasserstoffatome reicher, als die *p*-Methylen-dihydrobenzoesäuren, welche bei der Jodmethylatspaltung von Ecgonin und Anhydroecgonin resultiren; sie lässt sich auffassen als eine Carbonsäure des Kohlenwasserstoffs Hydrotropiliden ( $C_7H_{10}$ ), welchen ich bei der erschöpfenden Methylierung des Hydrotropidins (vergl. die nachfolgende Mittheilung) gewonnen habe, und soll demgemäss als »Hydrotropilidencarbonsäure« bezeichnet werden<sup>1)</sup>.

Für die *p*-Methylen-dihydrobenzoesäure aus Anhydroecgonin hatten Einhorn und Tahara<sup>2)</sup> ursprünglich folgende Constitutionsformel:



aufgestellt. Eine spätere Untersuchung von Einhorn und Willstätter<sup>3)</sup> machte es aber sehr wahrscheinlich, dass diese Säure keine freie Methylengruppe enthält, sondern dass die Methylengruppe an zwei Kohlenstoffatome des partiell hydrierten Kernes gebunden ist, nämlich an das Kohlenstoffatom, welches das Carboxyl trägt, und an das zu ersterem in *p*-Stellung stehende, entsprechend dem Schema:



Während also beim Ecgonin und Anhydroecgonin der Hydro-pyridinring sich unter Ausschaltung des Stickstoffs zum Kohlenstoff-fünfring schliesst, der mit dem Hydrobenzolring in Combination tritt, entsteht die neue Spaltungssäure  $C_8H_{10}O_2$  aus einem Hydrobenzol-derivat, in welchem bereits eine offene Seitenkette gebildet ist, nämlich aus einer substituirten Hydrotoluylsäure. Wenn demgemäss aus der Constitution der *p*-Methylen-dihydrobenzoesäure auf diejenige der Hydrotropilidencarbonsäure nicht direct geschlossen werden darf, so

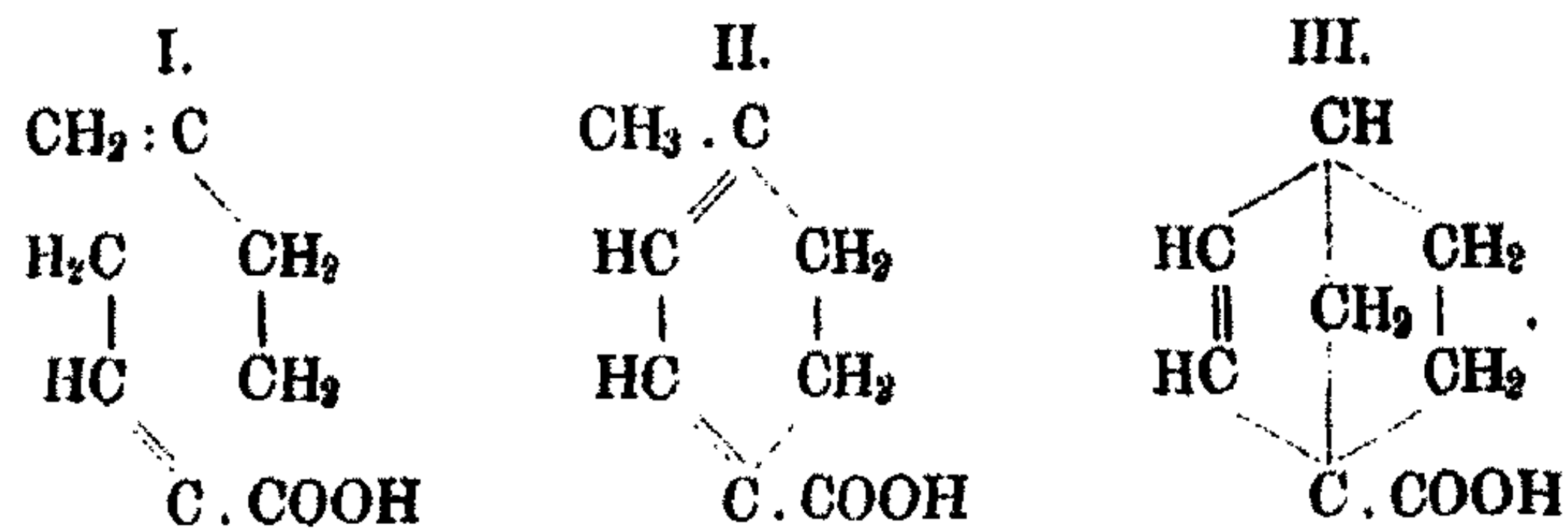
<sup>1)</sup> Die nahe liegende Bezeichnung »*p*-Methylentetrahydrobenzoesäure« möchte ich vermeiden, um mit dem Namen keine noch unbegründete Ansicht über die Constitution auszusprechen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 325.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 280, 96; Diese Berichte 27, 2823.



scheinen mir für die Letztere besonders drei Möglichkeiten in Betracht zu kommen, die in folgenden Formeln<sup>1)</sup> ihren Ausdruck finden:



Die Spaltungssäure des Hydroecgonidins kann also die Constitution einer *p*-Methylentetrahydrobenzoësäure (I.) mit freier Methylengruppe oder die einer Dihydro-*p*-toluylsäure (II.) besitzen, oder sie kann eine der Einhorn'schen *p*-Methylendihydrobenzoësäure analog constituirte<sup>2)</sup> Verbindung sein (III.), die nach dem Nomenclaturvorschlag von J. Brecht<sup>3)</sup> als Carbonsäure des Meso-*p*-methylencyclohexens zu bezeichnen wäre. Die Constitution der Hydrotropilidencarbonsäure eindeutig festzustellen, möge einer in Aussicht genommenen, eingehenden Untersuchung vorbehalten bleiben; vorläufig habe ich mich mit der Feststellung begnügen müssen, dass die neue Säure  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ , Bromdämpfen ausgesetzt, leicht vier Atome Brom addirt unter Bildung eines wohlkrystallisirten, permanganatbeständigen, also gesättigten Additionsproductes. Es folgt daraus, dass die Hydrotropilidencarbonsäure entweder zwei Doppelbindungen enthält oder dass sie (cfr. Formel III) das Halogen unter Sättigung einer Doppelbindung und Sprengung einer Ringbindung anlagert, ebenso wie es bei der Addition von vier Atomen Brom an die *p*-Methylendihydrobenzoësäure constatirt worden ist.

Die erschöpfende Methylierung des Hydroecgonidins correspondirt in jeder Phase, wenn man von der unwesentlichen Ausführungsweise der einzelnen Reactionen absieht, mit dem Abbau des *N*-Methylpiperidins zum Kohlenwasserstoff Piperylen nach A. W. Hofmann's<sup>4)</sup> Methode und bestätigt aufs Deutlichste (woran der ungemein leichte Zerfall der Ecgonin- und Anhydroecgonin-Jodmethylate Zweifel auf-

<sup>1)</sup> In der zweiten und dritten Constitutionsformel findet sich der Ort der Doppelbindung willkürlich angenommen: auch kommt ausser der Bindung der Methylengruppe an zwei paraständige Kohlenstoffatome die Bindung an zwei benachbarte oder in Metastellung befindliche in Betracht.

<sup>2)</sup> Die Hydrotropilidencarbonsäure stimmt in der Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften mit keinem von den Reductionsproducten der *p*-Methylendihydrobenzoësäure überein, deren Ringsystem bei ihren verschiedenen Additionsreactionen gesprengt wird.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 292, 123.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 14, 494 und 659.

kommen lassen konnte), dass der Stickstoff im Hydroecgonidin, mithin im Ecgonin, ringförmig gebunden ist, ebenso wie im Piperidin.

Das Verhalten der Jodmethylate in der Tropin- und Ecgonin-Gruppe (einschliesslich der Tropinsäure) erschien, wie in jüngster Zeit A. Lipp<sup>1)</sup> in den Schlussbemerkungen seiner interessanten Abhandlung über hydrirte Pyridinderivate betont hat, unverständlich und verwirrend. Es lässt sich indessen heute wohl erkennen, dass die Muttersubstanz dieser Gruppe, das Hydrotropidin, in der Jodmethylatreaction nicht den mindesten Unterschied vom Methylpiperidin zeigt, und welche Abweichungen durch verschiedenartige Substitution des Hydrotropidins bewirkt werden. Der einfache Carbonsäureester (Hydroecgonidinerester) steht in seinem Verhalten am nächsten dem Hydrotropidin einerseits und dem Dicarbonsäureester des *N*-Methylpiperidins, dem Tropinsäureäther, andererseits; durch den Eintritt einer Doppelbindung in das Hydroecgonidin, wie das Anhydroecgonin sie enthält und das Ecgonin sie leicht entstehen lässt, wird eine ähnliche Lockerung des Ring-systems bewirkt wie durch den Ketonsauerstoff des Tropinons. — Das Hydroxyl des Tropins und die Doppelbindung des Tropidins haben nur geringe Unterschiede vom Hydrotropidin zur Folge; und das in einer Methylengruppe der Kohlenstoffbrücke durch Hydroxyl und Carboxyl substituirte Hydrotropidin, d. i. das  $\alpha$ -Ecgonin<sup>2)</sup>, zeigt die nämliche Stabilität, welche beim Carbonsäureester des Methylpiperidins, beim *N*-Methylpiperidinsäureäther, beobachtet wurde. Hydroecgonidin und  $\alpha$ -Ecgonin verhalten sich nun allerdings völlig verschieden, aber dieselben Unterschiede zeigen sich ja auch zwischen einfachen Derivaten des Piperidins, nämlich zwischen *N*-Methylpiperidin und Methylpiperidinsäureester sowie Arecolin, ferner zwischen Tropinsäure und dem *N*-Methylderivat der isomeren Cincholoiponsäure<sup>3)</sup>.

In der im Vorausgehenden wiederholt berührten Analogie zwischen der erschöpfenden Methylierung von Hydroecgonidin und Tropinsäure habe ich eine erwünschte Bestätigung erblicken dürfen für die Erklärung, welche ich vor einiger Zeit für den Abbau der Tropinsäure zur Piperylendicarbonsäure gegeben habe<sup>4)</sup>. Die aus meinen Versuchen über Tropinsäure abgeleiteten Folgerungen hat A. Ladenburg<sup>5)</sup> in einer Notiz »Zur Constitution des Tropins« verworfen, um an seiner alten Auffassung von der Constitution des Tropins und der Tropinsäure festzuhalten. In Kürze möchte ich hier auf Ladenburg's Einwände entgegen<sup>6)</sup>, welche übrigens gerade die entscheidenden Ver-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 294, 163.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2216.

<sup>3)</sup> Zd. H. Skraup, Monatshefte für Chemie 17, 365.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 3271.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 29, 421.

<sup>6)</sup> cfr. R. Willstätter: Untersuchungen in der Tropingruppe. Habilitationsschrift, München 1896.

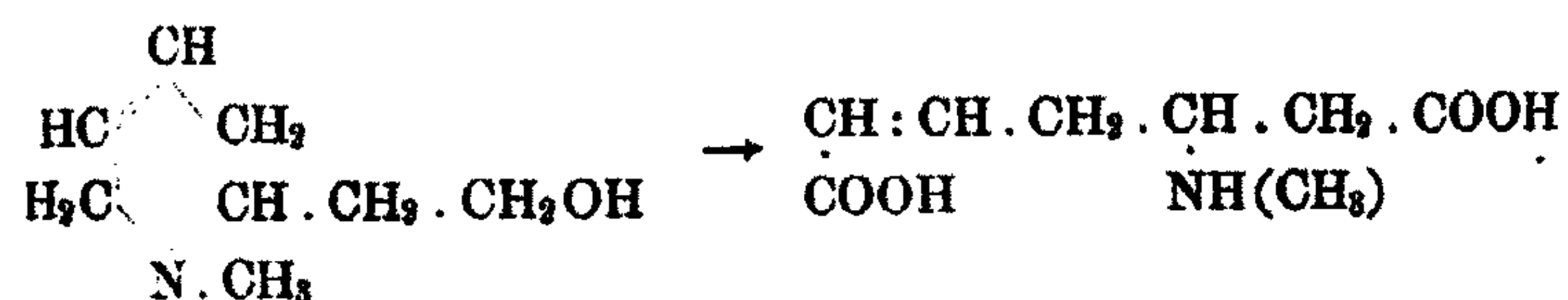


suche, wie die Bildung von Tropinsäure aus Dioxytropidin, unberücksichtigt gelassen haben.

Ladenburg führt an, dass das Methylpiperidin sich bei der Hofmann'schen Reaction wie eine secundäre Base mit offener Kette verhalte, und folgert: »Da sich nun die Tropinsäure ganz ähnlich wie Methylpiperidin verhält, so liefern Willstätter's Versuche nur neue Argumente zu Gunsten meiner Ansicht über jene Säure.« Mir scheint es hingegen nur erlaubt und am nächsten liegend, zu folgern, dass die Tropinsäure, da sie sich ganz ähnlich wie Methylpiperidin verhält, diesem analog constituirt ist. (Nach Ladenburg's Auffassung ist Tropinsäure bekanntlich eine ungesättigte Säure mit offener Kette und secundärem Stickstoff).

Ladenburg spricht (ohne eigene Versuche) die Ansicht aus: »Der von Willstätter Tropinsäureesterjodmethylat genannte Körper ist also in der That Methyltropinsäureesterjodhydrat.« Dies ist unrichtig; jener Körper ist ein wahres Jodmethylat und gleicht in seinem Verhalten völlig dem oben beschriebenen Jodmethylat des Hydroecgonidinessers. Das Jodmethylat des Tropinsäureesters, eine neutral reagirende Verbindung, liefert mit kohlensaurem Kali, aber nicht mit Silbercarbonat, den Methyltropinsäureester.

Unvereinbar mit Ladenburg's Ansicht über die Constitution der Tropinsäure ist ferner die Bildung von Adipinsäure aus dem erwähnten Jodmethylat. Würde nämlich die Tropinsäure aus Tropin (nach Ladenburg's Formel) durch Oxydation des Carbinols und Sprengung des Hydroxydpyridinringes entstehen, so käme für sie nur folgende Constitutionsformel in Betracht, in welcher der Ort der Doppelbindung ohne Bedeutung ist:

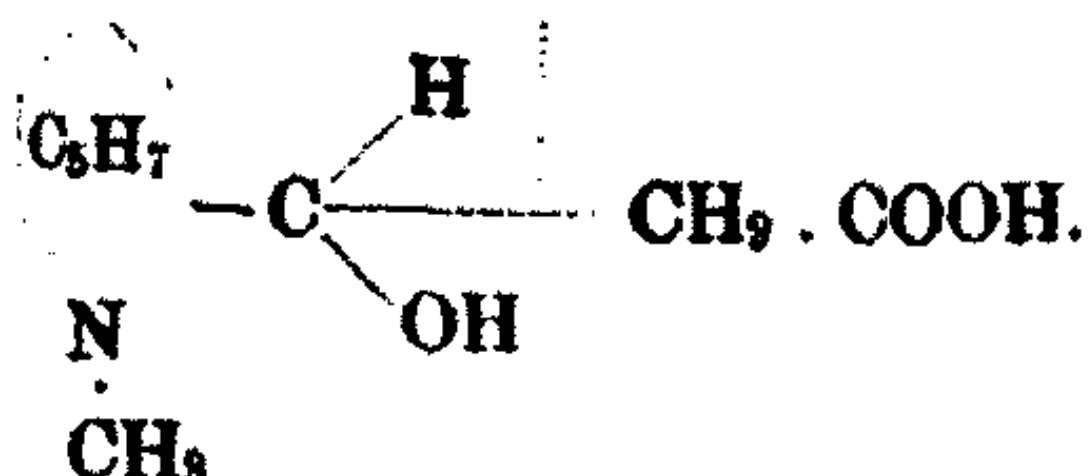


Unter keinen Umständen vermag eine derartig constituirte Säure, selbst bei einer so eingreifenden Reaction wie bei der Kalischmelze, in Adipinsäure überzugehen; auch wenn an Stelle des Amins nicht Hydroxyl, sondern Wasserstoff träte, so könnte eine Sprengung der Kohlenstoffkette doch nur am Ort der Doppelbindung eintreten. Eine solche ungesättigte Säure mit offener Kette könnte nicht ein einzelnes Kohlenstoffatom der Kette verlieren, sondern sie müsste mindestens zwei Kohlenstoffatome abspalten und folglich ein niedrigeres Spaltungsproduct, als Adipinsäure, liefern.

Endlich möchte ich noch ein einfaches Argument zur Entscheidung zwischen Merling's und Ladenburg's Tropinsäureformeln anführen.



Die nämliche Tropinsäure entsteht aus Tropin und Ecgonin. Diesen beiden Verbindungen kommen, wie auch Ladenburg annimmt, analoge Constitutionsformeln zu. Im Ecgonin kann nun sicher das Hydroxyl nicht in  $\alpha$ -Stellung (cfr. meine Versuche über  $\alpha$ -Ecgonin), also nicht näher, denn in  $\beta$ -Stellung zum Carboxyl stehen. Wenn nun (entsprechend Ladenburg's Erklärung) das Hydroxyl des Ecgonins ebenso wie das des Tropins das eine Tropinsäurecarboxyl liefert, so müssen (unter Voraussetzung der Ladenburg'schen Formulirung) bei der Oxydation des



Ecgonins zwei Atome Kohlenstoff abgespalten werden; es könnte also aus dem Ecgonin  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3$  keinesfalls eine Tropinsäure von der Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_4$  entstehen!

Mag auch die Constitution der Tropinsäure noch nicht einwandfrei aufgeklärt sein, soviel steht fest, dass dieselbe eine Dicarbonsäure eines gesättigten Kohlenstoff-Stickstoffringes ist und dass sie ein tertiär gebundenes Stickstoffatom enthält.

#### Experimenteller Theil.

##### Hydroecgonidin (Dihydroanhydroecgonin), $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2$ .

Die Reduction von Anhydroecgonin lässt sich mit Natrium in amyalkoholischer Lösung am vortheilhaftesten unter folgenden Bedingungen ausführen:

20 g Anhydroecgonin werden mit 100 ccm reinem Amylalkohol zum Kochen erhitzt und in die am Rückflusskühler siedende Flüssigkeit 20 g Natrium in kleinen Stücken und in rascher Folge eingetragen; sobald die Reaction träge wird und festes Natriumamylat sich auszuscheiden beginnt, fördert man die Auflösung des Natriums durch allmählichen Zusatz von heissem Amylalkohol, in vier Portionen von 40 ccm. Beim Eintragen des Natriums geht das zuvor nur zum Theil gelöste Anhydroecgonin sofort völlig in Lösung, und diese bleibt bis zum Schluss der Operation klar und farblos. Nach beendigter Auflösung des Natriums wird die auf etwa  $80^\circ$  abgekühlte Flüssigkeit mit ca. 200 ccm 20-procentiger Salzsäure, dann mit der gleichen Menge Wasser durchgeschüttelt, die wässrig-salzsäure Lösung vom Amylalkohol getrennt und zur Trockne verdampft. Dem aus Chlornatrium und salzsaurem Hydroecgonidin bestehenden, krystallinischen, schnee-weissen Rückstand wird das Reactionsproduct durch Extrahiren mit

absolutem Alkohol in beinahe theoretischer Ausbeute entzogen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht völlig gereinigt.

Statt des freien Anhydroecgonins kann man sich auch des Aethyl-esters zur Reduction bedienen, welche dann ebenso glatt verläuft; doch ist in diesem Falle dem als Reactionsproduct gewonnenen salzsauren Hydroecgonidin eine wechselnde, oft nicht unbeträchtliche Menge von syrupösem Hydroecgonidinäthylester- und Amylesterchlorhydrat beige-mengt (eine Probe von solchem Chlorhydrat giebt mit Sodalösung Oelauusscheidung), und der daraus dargestellte Hydroecgonidinäthylester besitzt infolge einer Beimengung von Amylester keinen scharfen Siede-punkt. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure erhält man aus dem Chlorhydratgemenge reines salzsaures Hydroecgonidin.

Bei wiederholten Versuchen, zur Hydrirung von Anhydroecgonin mit Natrium in äthylalkoholischer wie auch in amylalkoholischer Lö-sung das Chlorhydrat anzuwenden, wurde auffälliger Weise die Haupt-menge unverändert zurückgewonnen; doch mag es nicht ausgeschlossen sein, dass unter abgeänderten Bedingungen die Reduction auch mit Anhydroecgoninsalzen ausgeführt werden kann.

Zur Darstellung von freiem Hydroecgonidin kann man entweder das Chlorhydrat in den Aethylester überführen und diesen durch Erhitzen mit Wasser im Autoclaven verseifen oder, was wegen der schweren Verseifbarkeit des Esters den Vorzug verdient, die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit gefällttem Silberoxyd behandeln. Die Lösung wird dann vom Chlorsilber abfiltrirt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von einer geringen Menge in Lösung gegangenen Silbers befreit und eingedunstet; es hinterbleibt ein farbloser Syrup, der beim Verreiben mit Essigäther unter Zusatz von wenigen Tropfen Alkohol sich in eine, aus weichen mikroskopischen Nadeln bestende, weisse Krystallmasse verwandelt. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, enthält das Hydroecgonidin  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser; es verliert dasselbe vollständig bei  $105^{\circ}$  und schmilzt entwässert bei  $200^{\circ}$ . (Schmp. von Anhydroecgonin ist  $235^{\circ}$ .)

Analyse: Ber. für  $C_9H_{15}NO_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  5.06, C 60.67, H 8.99, N 7.87.  
Gef. » » 5.66, 5.55, » 60.70, 60.78 » 9.10, 9.16, » 8.02.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{15}NO_2$ .

Procente: C 63.90, H 8.88, N 8.28.  
Gef. » » 63.74, » 9.20, » 8.40.

Hydroecgonidin ist in wasserhaltigem wie in entwässertem Zustand äusserst hygroskopisch; es ist in Wasser spielend leicht, in Alkohol und (namentlich wasserfrei) in Chloroform sehr leicht, in Aceton und Essigäther in der Wärme recht schwer löslich, in der Kälte unlöslich (in mikroskopischen Nadeln daraus krystallisirend), in Aether eben-falls unlöslich. Bei langsamem Zufügen von Aether oder Essigäther



zur alkoholischen Lösung scheidet sich das Hydroecgonidin in Krystallwarzen und Büscheln ab, welche aus Prismen bestehen.

Die wässrige Lösung von Hydroecgonidin zeigt völlig neutrale Reaction und besitzt einen schwach süßlich-bitteren Geschmack. Die Lösung giebt mit Phosphormolybdänsäure einen gelblichen, flockigen Niederschlag, welcher sich in Alkohol und in Salzsäure leicht löst. dagegen mit Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, Jodjodkaliumlösung und Gerbsäure keinen Niederschlag.

Die schwefelsaure Lösung von Hydroecgonidin bleibt auf Zusatz eines Tropfens Kaliumpermanganatlösung stundenlang roth gefärbt, während Anhydroecgonin unter gleichen Umständen eine grosse Quantität Permanganat augenblicklich reducirt. Diese Reaction eignet sich deshalb am besten, um die Reinheit des Reductionsproductes zu kontrolliren.

Es sei hier noch erwähnt, dass Hydroecgonidin ebenso wenig mit Hilfe von Natriumamalgam wie mit Zinn und Salzsäure aus Anhydroecgonidin gewonnen werden konnte.

#### Salze von Hydroecgonidin.

Das Chlorhydrat ist in Wasser äusserst leicht, in Alkohol in der Siedehitze sehr leicht, in der Kälte schwer löslich (bildet oft übersättigte Lösungen), in Aether und Essigäther unlöslich. Es krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen, glänzenden, rechteckigen Tafelchen, ist sehr hygroskopisch und schmilzt bei 234—236°. Eine zehnprocentige wässrige Lösung des Salzes liess im 2 dm-Rohr keine Drehung der Polarisationsenebene erkennen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{15}NO_2, HCl$ .

Procente: C 52.55, H 7.79, Cl 17.28.

Gef. " " 52.63, " 7.95, " 17.00, 17.25.

Das platinchlorwasserstoffsäure Hydroecgonidin ist in Wasser spielend leicht löslich und scheidet sich aus concentrirtester Lösung bei längerem Stehen als ein Brei feiner, glänzender, orangerothcr Prismen aus, welche  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser enthalten (Anal. I.) oder auf Zusatz von Alkohol als rothgelbe krystallinische Kruste mit 2 Mol. Krystallwasser (Anal. II.). Es ist in kaltem Alkohol unlöslich, in heissem sehr schwer löslich und scheidet sich daraus in fleischfarbigen Flocken mikroskopischer Nadelchen ab; aus siedendem Weingeist krystallisirte es in gut ausgebildeten, flächenreichen Tafelchen.

Analyse: Ber. für  $PtCl_6H_2(C_9H_{15}NO_2)_2, 1\frac{1}{2}H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  I. 3.48.

Gef. " " 3.19.

Analyse: Ber. für  $PtCl_6H_2(C_9H_{15}NO_2)_2, 2H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  II. 4.59.

Gef. " " 4.97, 5.01.



Analyse: Ber. für  $\text{PtCl}_6 \text{H}_2 (\text{C}_9 \text{H}_{15} \text{NO}_2)_2$ .

Procente: Pt 26.07.

Gef. » » 26.17, 26.00.

Das Golddoppelsalz des Hydroecgonidins ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und bildet mattgelbe, undeutlich ausgebildete Blätter, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten. Es schmilzt beim Erwärmen mit Wasser, getrocknet aber unter Zersetzung erst bei 210—212°. In Alkohol ist es leicht, in der Wärme sehr leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{AuCl}_4 \text{H} \cdot \text{C}_9 \text{H}_{15} \text{NO}_2 \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$ .

Procente:  $\text{H}_2 \text{O}$  9.59.

Gef. » » 9.58, 9.70.

Analyse: Ber. für  $\text{AuCl}_4 \text{H} \cdot \text{C}_9 \text{H}_{15} \text{NO}_2$ .

Procente: Au 38.70.

Gef. » » 38.97, 38.43.

#### Hydroecgonidinäthylester, $\text{C}_{11} \text{H}_{19} \text{NO}_2$ .

Zur Darstellung des Esters leitet man in die Lösung von Hydroecgonidinchlorhydrat in der achtfachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols anfangs unter Erwärmen, dann unter Kühlung, einen lebhaften Strom von trockenem Chlorwasserstoff, lässt die Flüssigkeit dann 24 Stunden lang stehen und dunstet darauf die alkoholische Salzsäure ab. Das zurückbleibende syrupöse Chlorhydrat wird in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung alkalisch gemacht und mit Kaliumcarbonat gesättigt. Das ausgeschiedene Oel extrahirt man mit Aether und dampft die mit kohlensaurem Kali getrocknete ätherische Lösung ein. Man gewinnt auf diese Weise den Ester in einer Ausbeute von ca. 90 pCt. und erhält ihn leicht völlig rein durch Destillation unter vermindertem Druck, wobei er unzersetzt innerhalb weniger Grade vollständig übergeht.

Der Hydroecgonidinäthylester destillirt unter 20 mm Druck zwischen 137 und 139° (corr.); er ist ein farbloses, mit Alkohol und Aether mischbares Oel von schwachem, nicht unangenehmem, basischen Geruch. Der Ester löst eine nicht unbedeutende Menge Wasser auf, er ist in kaltem Wasser nicht leicht, aber beträchtlich löslich, weit schwerer hingegen in warmem Wasser. Die kaltgesättigte Lösung trübt sich daher schon beim Erwärmen mit der Hand, eine verdünntere beim Kochen; bezüglich seiner Löslichkeit steht der Ester mithin zwischen Anhydroecgoninäthylester und Hydrotropidin.

Hydroecgonidinerester giebt mit Pikrinsäure nur in concentrirter wässriger Lösung eine ölige Fällung, welche sich beim Erwärmen leicht auflöst. Die salzsaure Lösung des Aethers giebt mit Quecksilberchlorid

<sup>1)</sup> Für die Krystallwasserbestimmung sind die Substanzen, wenn nicht anders angegeben, bei 105° getrocknet worden.

keinen Niederschlag; auch das Platindoppelsalz ist sehr leicht löslich. Der Ester ist eine starke Base, welche aus Metallsalzen die Oxyde abscheidet, z. B. aus Silbernitrat. Derselbe ist schwierig zu verseifen; bei hundertstündigem Kochen mit Wasser wurde ein beträchtlicher Antheil unverändert zurückgewonnen; fast quantitativ verläuft die Hydrolyse bei eintägigem Erhitzen auf über 160° im Einschlussrohr.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{19}NO_2$ .

Procente: C 67,00, H 9,65, N 7,11.

Gef. » » 67,34, 67,30, » 9,92, 9,89, » 7,23.

Um die Unterschiede des Hydroecgonidinäthylesters vom Anhydroecgoninester erkennen zu lassen, möchte ich die von Einhorn<sup>1)</sup> gegebene Beschreibung der letzteren Verbindung ergänzen. Anhydroecgoninäthylester siedet unter 16 mm Druck unzersetzt bei 136,5–138,5° (corr.) als farbloses, schwach basisch riechendes Oel, welches in der Kälte mit Wasser mischbar, in warmem Wasser aber schwer löslich ist; die wässrige Lösung giebt mit Pikrinsäure einen anfangs öligen, rasch krystallisirenden, in kaltem Wasser recht schwer löslichen Niederschlag, der sich aus heissem Wasser in langen glänzenden Nadeln ausscheidet.

Das goldchlorwasserstoffsäure Salz des Hydroecgonidinäthylesters ist in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in warmem löslich, sehr leicht in heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem. Es krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in goldgelben, glänzenden Prismen vom Schmp. 121–122°.

Analyse: Ber. für  $AuCl_4H.C_{11}H_{19}NO_2$ .

Procente: Au 36,69.

Gef. » » 36,79.

#### Hydroecgonidinäthylesterjodmethylat,



Da die Einwirkung von Jodmethyl auf den Hydroecgonidinäthylester stürmisch verläuft, empfiehlt es sich, zur Darstellung des Jodmethylats das Halogenalkyl auf die kalte Mischung des Esters mit dem dreifachen Volumen Aethylalkohol bis zum Eintreten neutraler Reaction einwirken zu lassen, wobei die Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei erstarrt.

Das Jodmethylat ist in Wasser, Methylalkohol und siedendem Aethylalkohol sehr leicht, leicht in Chloroform, schwer löslich in kaltem absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in farblosen, seidenglänzenden, centimeterlangen Nadeln erhalten, welche scharf bei 156° schmelzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1221.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{22}NO_2J$ .

Procents: J 37.46.

Gef. » » 37.30, 37.54.

Beim Kochen des Jodmethylats mit Alkalien wird kein Dimethylamin abgespalten.

Golddoppelsalz des Hydroecgonidinäthylesterchlormethylats. Behandelt man die wässrige Lösung des Jodmethylats mit frisch gefälltem Chlorsilber und fügt zu der entjodeten, vom Silberniederschlag abfiltrirten Lösung Goldchlorwasserstoffsäure, so scheidet sich das Goldsalz als dichter, flockiger Niederschlag ab, welcher beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol grosse, flimmernde Blätter bildet, die aus parallel aneinandergereihten Prismen bestehen. Das Golddoppelsalz des Chlormethylats ist in Wasser und Alkohol in der Hitze leicht löslich, in der Kälte beinahe unlöslich; es schmilzt bei  $168-169^\circ$ .

Analyse: <sup>1)</sup> Ber. für  $AuCl_4C_{12}H_{22}NO_2$ .

Procents: Au 35.75,

Gef. » » 35.85.

Golddoppelsalz des Hydroecgonidinchlormethylats. Aus dem Jodmethylat vom Schmp.  $186^\circ$  erhält man ein zweites Goldsalz, welches zum Unterschiede vom ersten an Stelle der Estergruppe das freie Carboxyl enthält, wenn man die Entjodung durch frisch gefälltes Silberoxyd bewirkt. Hierbei findet gleichzeitig Verseifung statt. Das Salz ist in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer, in heissem Wasser und in heisser Salzsäure ziemlich leicht, in siedendem Alkohol leicht löslich. Es bildet einen eigelben, flockigen Niederschlag, aus Wasser umkrystallisirt, ein kanariengelbes, dichtes Krystallmehl, das 4 Mol. Wasser enthält; aus concentrirter Salzsäure scheidet es sich in keilförmig zugespitzten, mikroskopischen Prismen aus, welche bei ungefähr  $255^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $AuCl_4C_{10}H_{18}NO_2 \cdot 4H_2O$ .

Procents:  $H_2O$  12.10.

Gef. » » I. 11.83, II. 11.76.

Analyse: Ber. für  $AuCl_4C_{10}H_{18}NO_2$ .

Procents: Au 37.67.

Gef. » » I. 37.71, II. 37.68.

Das nämliche Golddoppelsalz des Hydroecgonidinchlormethylats (cfr. theoret. Theil) wurde beim Erwärmen der wässrigen Lösung von Hydroecgonidinerjodmethylat mit kohlen-saurem Silber und Fällen der vom Silberniederschlag abfiltrirten Lösung mit Goldchlorwasserstoffsäure erhalten. (Siehe oben Analyse II.)

<sup>1)</sup> Die krystallwasserfreien Substanzen wurden für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.



Methylhydroecgonidinäthylester,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_{10} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

Die Spaltung des Hydroecgonidinerjodmethylats mit Alkalien geschieht am besten nach dem Verfahren, das ich bei der Darstellung von Methyltropinsäuredimethyläther beschrieben habe<sup>1)</sup>. Giebt man zur heissen wässrigen Lösung des Jodmethylats die heisse Lösung von mehr, als der theoretisch erforderlichen Menge Kaliumcarbonat, so trübt sich die Flüssigkeit augenblicklich, und es sammelt sich an der Oberfläche ein farbloses, klares, stark lichtbrechendes, mit Aether mischbares Öl, dessen Menge durch etwa 2 Minuten dauerndes Erwärmen auf ca. 75° noch erhöht wird. Man kühlt sodann die Flüssigkeit ab, sättigt dieselbe mit Potasche, extrahirt mit Aether und dampft die mit kohlen-saurem Kali getrocknete ätherische Lösung des Esters ein; durch Destillation im Vacuum wird der letztere leicht in völlig reinem Zustande erhalten. Die Ausbeute betrug bei wiederholten Versuchen nur etwa 60 pCt. der berechneten Menge; sie leidet nämlich darunter, dass der Ester während seines Entstehens bereits zum Theil verseift wird.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ .

Procente: C 68.25, H 9.95, N 6.64.

Gef. » » 68.30, 68.38, » 10.21, 10.23, » 6.89.

Die methyilirte Verbindung siedet beträchtlich höher, als der Hydroecgonidinerester; sie destillirt nämlich unter ca. 16 mm Druck constant bei 156° (corr.) als farbloses Öl, welches in kaltem Wasser schwer, in warmem noch schwerer löslich ist und stark alkalische Reaction besitzt.

Von der Ausgangsverbindung unterscheidet sich der Methylhydroecgonidinerester am deutlichsten dadurch, dass er in schwefelsaurer Lösung Kaliumpermanganat momentan entfärbt.

Mit Goldchlorid und mit Pikrinsäure giebt die Lösung des neuen Esters ölige, wenig charakteristische Niederschläge. Seine concentrirte salzsaure Lösung giebt mit Quecksilberchlorid eine flockige Ausscheidung, die in heissem Wasser leicht löslich ist und daraus in stark lichtbrechenden, schön ausgebildeten Prismen krystallisirt.

Besonders charakteristisch für den Methylhydroecgonidinäthylester ist sein prächtig krystallisirendes

Platindoppelsalz. Dasselbe ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem recht leicht löslich, in Alkohol in der Hitze schwer löslich, in der Kälte unlöslich. Aus siedendem Wasser scheidet es sich in krystallwasserfreien, orangerothern, durchsichtigen, lanzetförmigen Blättern ab, aus heissem Alkohol in flimmernden, hellgelben Blättchen. Es schmilzt scharf bei 148°.

<sup>1)</sup> R. Willstätter, diese Berichte 28, 3282.

Analyse: Ber. für  $\text{PtCl}_6\text{H}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_2)_2$ .  
 Procente: Pt 23.44.  
 Gef. » » 23.46, 23.50.

Methylhydroecgonidinäthylesterjodmethylat,  
 $\text{C}_7\text{H}_{10} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$ .

Zur Gewinnung dieses Jodmethylats lässt man am besten auf die absolut-ätherische Lösung des Methylhydroecgonidines in der Kälte Jodmethyl so lange einwirken, bis die alkalische Reaction verschwunden ist. Das Jodmethylat scheidet sich zunächst unter Entbindung von Wärme ölig aus, erstarrt aber bald krystallinisch. Es ist in Wasser, Chloroform, Methylalkohol und heissem Aethylalkohol sehr leicht löslich, schwerer, wenn auch immerhin beträchtlich, in kaltem Aethylalkohol; es bildet, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, derbe rechteckige Tafeln, welche bei  $149-150^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$ .  
 Procente: J 35.98.  
 Gef. » » 36.14.

Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge erleidet dieses Jodmethylat, abgesehen von der Verseifung der Estergruppe, keine Veränderung; hingegen wird es beim Kochen mit Aetzkalken in concentrirtester Lösung vollständig in Trimethylamin und eine stickstofffreie Carbonsäure, die Hydrotropilidencarbonsäure, gespalten.

Golddoppelsalz des Methylhydroecgonidinäthylesterchloromethylats. Durch successive Behandlung mit Chlorsilber und mit Goldchlorid erhält man aus diesem Jodmethylat ein charakteristisches Golddoppelsalz. Dasselbe ist in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich, löst sich aber in beiden Solventien in der Hitze ziemlich leicht. Es bildet einen eigelben, flockigen Niederschlag, welcher, aus Wasser umkrystallisirt, in glänzenden, langen Spiessen erscheint, die oft sägenförmig mit kleinen Prismen besetzt sind. Schmp.  $153-154^\circ$ . Dieses goldchlorwasserstoffsäure Salz enthält in lufttrockenem Zustande  $2\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser, welche es über Schwefelsäure völlig abgibt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .  
 Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  7.38.  
 Gef. » » 7.66, 7.55.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$ .  
 Procente: Au 34.87.  
 Gef. » » 34.88.

Hydrotropilidencarbonsäure,  $\text{C}_7\text{H}_9 \cdot \text{COOH}$ .

Die Zersetzung des Methylhydroecgonidinesesterjodmethylats lässt sich durch Einkochen mit Natronlauge im Silbertiegel bis zu einer

Temperatur von etwa 120° ausführen; bei den für die Darstellung der Spaltungssäure verfügbaren geringen Mengen des kostbaren Materials erwies es sich indessen als vortheilhafter, mit kleinen Portionen im Reagirglas zu arbeiten, wobei sich die einzelnen Phasen der Spaltung gut beobachten liessen.

Giebt man zur heissen Lösung von 0.5 g des Jodmethylats in 0.5 g Wasser 1 g Natronlauge (1:1), so scheidet sich das Jodmethylat als klares, stark lichtbrechendes, zu Boden sinkendes, ätherunlösliches Oel ab; beim Erhitzen verwandelt es sich in eine trübe, schwammige Masse, indem unter Entweichen von Alkoholdämpfen Verseifung eintritt. Kocht man nun kurze Zeit über freier Flamme unter beständigem Schütteln, ohne die Wasserdämpfe zurückzuleiten, so findet völlige Zersetzung statt; unter lebhaftem Aufschäumen entwickelt sich Trimethylamin in Strömen, und die fest werdende weisse Masse enthält das Natriumsalz einer ungesättigten Carbonsäure, die sich beim Anlösen des Reactionsproductes in Wasser und Ausäuern milchig ausscheidet und bald zu dichten Flocken weisser Nadelchen erstarrt. Die krystallinische Säure wurde abgesaugt und zur vollständigen Reinigung aus Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Alkohol umkrystallisirt; die Ausbeute an dem Spaltungsproduct belief sich im Mittel von fünf Versuchen auf 85 pCt. der Theorie.

Zur sicheren Identificirung des abgespaltenen Amins habe ich dasselbe bei einem dieser Versuche in verdünnter Salzsäure aufgefangen und durch sein gold- und platinchlorwasserstoffsäures Salz charakterisirt. Das schwer lösliche Golddoppelsalz krystallisirte aus heissem Wasser in blattförmigen Aggregaten mikroskopischer Prismen (Schmp. unter Zers. ca. 250°); das Platindoppelsalz bildete schöne, tesserale Krystalle, welche unter Zersetzung bei 240—242° schmelzen. Die Analyse bestätigte die Identität der Base mit Trimethylamin.

Analyse: Ber. für  $\text{PtCl}_6\text{N}_3\text{C}_3\text{H}_9$ .

Procente: Pt 36.93.

Gef. \* \* 37.11.

Die Hydrotropilidencarbonsäure scheidet sich aus heissem Weingeist in sehr langen, farblosen, glänzenden Krystallnadeln aus, welche bei 74—75° schmelzen. Sie ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin und Eisessig sehr leicht, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem beträchtlich löslich. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich mit einem an Hydrobenzoësäuren erinnernden Geruch; im Probirrohr destillirt die Säure unzersetzt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ .

Procente: C 69.57, H 7.25.

Gef. \* \* 69.18, 69.24, \* 7.31, 7.36.



Titration: 0.1279 g Säure neutralisirten 9.2 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Alkalilauge (berechn. 9.27).

Die Hydrotropilidencarbonsäure ist eine starke Säure, welche aus Carbonaten Kohlensäure entbindet; ihre Lösung in Soda entfärbt Kaliumpermanganat momentan in sehr beträchtlicher Menge. Sie addirt leicht Brom und Bromwasserstoff.

Von ihren Salzen ist charakteristisch das

**Silbersalz.** Beim Versetzen der wässrigen Lösung des Natronsalzes von Hydrotropilidencarbonsäure mit Silbernitrat scheidet sich sofort das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Silbersalz in Flocken ab, welche aus kleinen Nadeln bestehen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin es sich ziemlich leicht löst, gewinnt man das Silbersalz in farblosen, lichtempfindlichen, glänzenden, langen, weichen Nadeln, die für die Analyse über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9 \cdot CO_2Ag$ .  
 Procente: Ag 44.08.  
 Gef. » » 44.05, 44.22.

**Tetrabromid der Hydrotropilidencarbonsäure,**

$C_7H_9Br_4 \cdot CO_2H$ .

Um einen Einblick in die Constitution der Spaltungssäure des Hydroecgonidins zu gewinnen, wurde die Addition von Brom untersucht; es zeigte sich, dass die Säure leicht und glatt 4 Atome Brom anlagert unter Bildung eines gesättigten Additionsproductes.

Zur Darstellung des Letzteren habe ich eine genau abgewogene Menge der feingepulverten Säure auf einem Uhrglase über einer Schale mit Brom unter einer Glasglocke 24 Stunden lang stehen lassen, dann das anhaftende Brom im Vacuumexsiccator abgesaugt. Die Gewichtszunahme betrug 229 pCt., während sich für die Addition von 4 Atomen Brom 232 pCt. berechnen. Das Reactionsproduct, eine feste, schwach gelblich gefärbte Masse, wurde für die Analyse durch Umkrystallisiren aus concentrirter Ameisensäure gereinigt. Es ist in diesem Lösungsmittel in der Wärme ziemlich leicht, kalt sehr schwer löslich und krystallirt daraus in farblosen, glänzenden Blättchen, welche bei 196—197° unter Zersetzung schmelzen.

In Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Benzol ist die Tetrabromsäure sehr leicht, schwerer löslich in kaltem Benzol, in Wasser unlöslich. Ihre Lösung in Soda ist beständig gegen Kaliumpermanganat im Sinne der von Baeyer'schen Reaction.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9O_2Br_4$ .  
 Procente: Br 69.87.  
 Gef. » » 69.66.

Titration: 0.1220 g Säure neutralisirten 2.4 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Alkalilösung (berechn. 2.3 ccm.)

Die Firma E. Merck in Darmstadt hat mich bei dieser Untersuchung mit werthvollem Ausgangsmaterial unterstützt, wofür ich ihr auch an dieser Stelle den verbindlichsten Dank ausspreche.

Mit der Fortsetzung der Untersuchung des Hydroecgonidins bin ich beschäftigt.

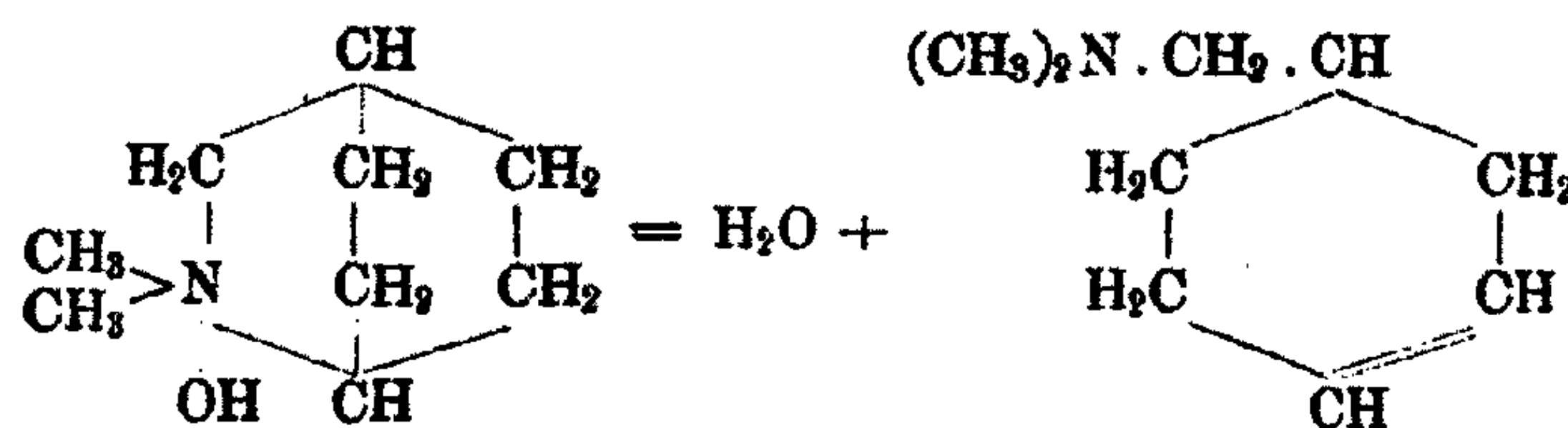
### 126. Richard Willstätter: Erschöpfende Methylierung von Hydrotropidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. März.)

Die erschöpfende Methylierung nach A. W. Hofmann's Methode verläuft beim Hydrotropidin, dem von A. Ladenburg<sup>1)</sup> dargestellten Reductionsproduct des Tropidins, durchaus normal und analog dem Abbau von *N*-Methylpiperidin zum Kohlenwasserstoff Piperylen, zeigt aber mehrfache Unterschiede von der erschöpfenden Methylierung des Tropidins, welche Ladenburg<sup>2)</sup> und besonders G. Merling<sup>3)</sup> eingehend untersucht haben.

Das Jodmethylat des Hydrotropidins wird durch Behandeln mit Silberoxyd in Hydrotropidinmethylammoniumoxydhydrat übergeführt, das beim Destilliren seiner concentrirten wässrigen Lösung in Wasser und die neue ungesättigte Base Methylhydrotropidin ( $C_9H_{17}N$ ) zerfällt, im Sinne folgender Gleichung:

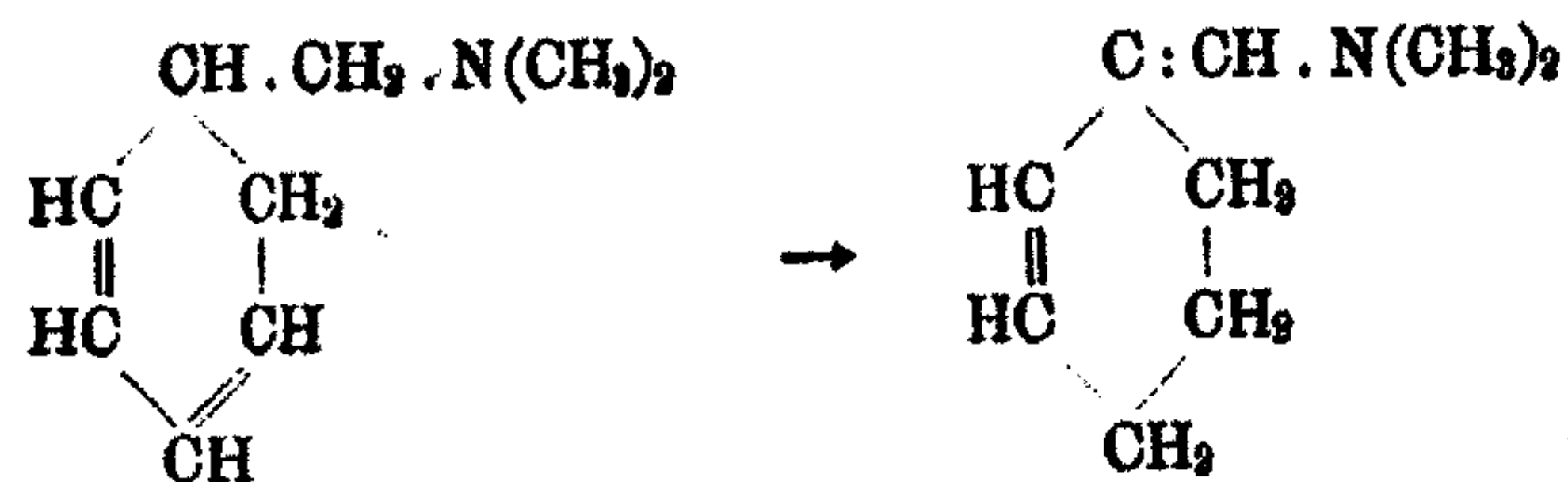


Das Methylhydrotropidin, ein Tetrahydrobenzylidimethylamin, correspondirt gemäss seiner Bildung mit dem  $\alpha$ -Methyltropidin von Merling; während aber letzteres beim Erwärmen zum Siedepunkt in eine isomere Base,  $\beta$ -Methyltropidin,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 1408.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 217, 74, 135.

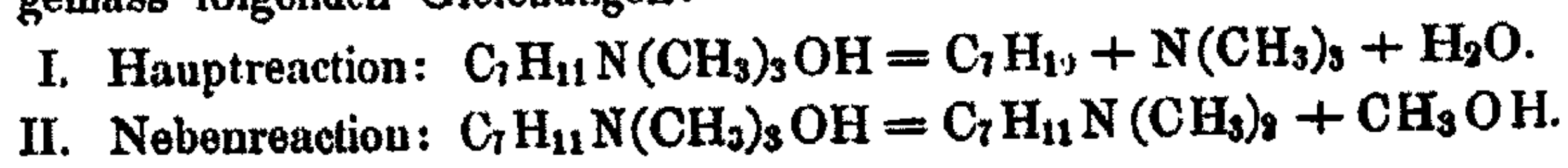
<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 3108.



umgewandelt wird, erleidet das Methylhydrotropidin selbst bei stundenlangem Erhitzen zur Siedetemperatur keine Veränderung. Dass es aber dennoch in seiner Constitution dem  $\alpha$ -, nicht dem  $\beta$ -Methyltropidin entspricht, beweist seine Beständigkeit beim Erwärmen mit Säuren sowie mit Alkalien; während unter diesen Bedingungen das  $\beta$ -Methyltropidin in Dimethylamin und Tropilen (Tetrahydrobenzaldehyd) zerfällt, lässt sich beim Methylhydrotropidin eine analoge Spaltung, welche zum Hexahydrobenzaldehyd führen müsste, nicht bewirken. Hieraus ist zu folgern, dass die Doppelbindung im Methylhydrotropidin sich nicht in der Seitenkette, sondern im Hydrobenzol-kern, und zwar vermuthlich in der  $\Delta^2$ -Stellung, befindet.

Auch bei der erschöpfenden Methylierung von *N*-Methylgranatenin, dem Kernhomologen des Tropidins, gelingt es nach den Untersuchungen von G. Ciamician und P. Silber<sup>1)</sup> nicht, die zwei dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyltropidin entsprechenden Basen zu gewinnen; aber im Gegensatz zum Abbau von Hydrotropidin erhält man hier nur die  $\beta$ -Verbindung, welche die Aldehydspaltung (Bildung von Granatal  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ ) zeigt und nicht zum Kohlenwasserstoff abgebaut werden kann.

Das Methylhydrotropidin verbindet sich mit Jodmethyl zu einem Ammoniumjodid, welches durch Silberoxyd in Methylhydrotropidin-methylammoniumoxyhydrat übergeführt wird. Beim Destilliren seiner wässrigen Lösung zerfällt dieses in vorwiegender Menge in Trimethylamin und einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $\text{C}_7\text{H}_{10}$ , in untergeordneter, aber immerhin ganz beträchtlicher Quantität unter Rückbildung von Methylhydrotropidin und Abspaltung von Methylalkohol, gemäss folgenden Gleichungen:



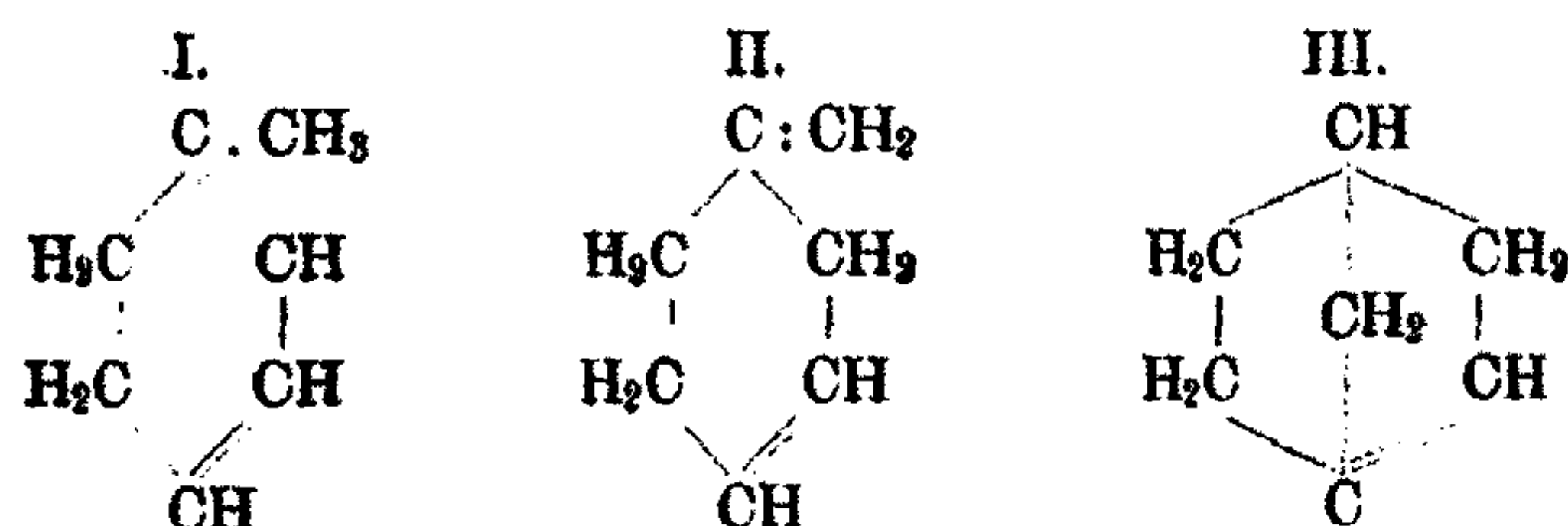
Der neue Kohlenwasserstoff, ein Analogon des Piperylens, enthält zwei Wasserstoffatome mehr, als das bei erschöpfender Methylierung von Tropidin und Tropin entstehende Tropiliden<sup>2)</sup> und möge daher als »Hydrotropiliden« bezeichnet werden; er ist isomer mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2738.

<sup>2)</sup> Ladenburg, Ann. d. Chem. 217, 133; Merling, diese Berichte 24, 3121.



dem Kohlenwasserstoff  $C_7H_{10}$  (Sdp. 115°) von Saytzeff<sup>1)</sup>, einem aus dem Chlorür des Diallylcarbinols bereiteten Triolefin. Für die Constitution des Hydrotropilidens, welches durch sein hohes specifisches Gewicht und seinen hohen Siedepunkt charakterisirt wird, kommen, da es keine Acetylenbindung besitzt und gemäss seiner Bildung den Kohlenstoffsechsring enthält, im Wesentlichen drei Annahmen in Betracht, welche in folgenden Formeln ihren Ausdruck finden:



Das Hydrotropiliden könnte also ein Dihydrotoluol (Formel I), oder ein Methylentetrahydrobenzol (nach II) sein — zwei Annahmen, welche die physikalischen Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs wenig wahrscheinlich machen —, oder, was ich für plausibler halte, es kann ein dicyclisches Gebilde vorliegen, ein Tetrahydrobenzol, in welchem zwei in *p*-Stellung stehende Kohlenstoffatome durch eine Methylengruppe verbunden sind, ebenso wie dies eine Hypothese von A. Einhorn und R. Willstätter<sup>2)</sup> bei dem Tropiliden angenommen hat.

Die mir zur Verfügung stehende, sehr geringe Menge des so schwer zugänglichen Kohlenwasserstoffs hat die Lösung der Constitutionsfrage nicht gestattet; ich habe mich nur darüber orientiren können, dass das Hydrotropiliden Halogene und Halogenwasserstoffsäuren addirt, und zwar ein Molekül Bromwasserstoff unter Bildung eines ungesättigten Hydrobromids, welches allerdings ebenso wohl durch Sättigung einer Aethylenbindung, wie durch Sprengung einer cyclischen Bindung entstanden sein kann. Vielleicht wird sich für die Beurtheilung der Constitution ein Anhaltspunkt aus der optischen Untersuchung des Kohlenwasserstoffs ergeben, um welche ich mir erlaubt habe Hrn. Prof. J. F. Eykman in Amsterdam zu ersuchen.

#### Darstellung von Hydrotropidin.

Das Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche habe ich zum Theil nach dem Verfahren von Ladenburg<sup>3)</sup> durch Behandeln von Tropiniodür mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure, zum Theil nach den Angaben von Merling<sup>4)</sup> durch Einwirkung von Zink und ver-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 185, 144.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 1408.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 280, 96.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 3124.

dünnter Schwefelsäure auf bromwasserstoffsäures  $\alpha$ -Tropidinhydrobromid gewonnen. Nach diesen Methoden gelang es mir indessen bei zahlreichen Versuchen nie, völlig reines Hydrotropidin darzustellen; die Reductionsproducte waren vielmehr mit wechselnden, allerdings manchmal geringen Mengen von Tropidin verunreinigt; Proben derselben entfärbten in schwefelsaurer Lösung rasch Kaliumpermanganat<sup>1)</sup>.

Die Reinigung des Hydrotropidins gelang mir durch Behandeln der in Eisessig gelösten Base mit überschüssigem Brom, Trennung des Hydrotropidins vom entstandenen Tropidindibromid und zweimalige Wiederholung des nämlichen Verfahrens, wobei schliesslich nur noch Spuren von Tropidinbromid zu beseitigen waren. Das schliesslich in vollkommen reinem Zustand isolirte Hydrotropidin destillirte zwischen 167.5 und 168.5° (corr.); eine Probe der Base blieb in schwefelsaurer Lösung auf Zusatz eines Tropfens Kaliumpermanganatlösung stundenlang roth gefärbt; die Reinheit wurde überdies durch eine Controllanalyse bestätigt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{15}N$ .

Procente: C 76.80, H 12.00.

Gef. \* \* 76.92, \* 12.15.

#### Hydrotropidinjodmethylat, $C_8H_{15}N \cdot CH_3J$ .

Da Jodmethyl auf Hydrotropidin mit explosionsartiger Heftigkeit einwirkt, habe ich die Mischung der Base mit der 5-fachen Menge Methylalkohol unter Kühlung mit Jodmethyl versetzt. Das Jodmethylat scheidet sich rasch als feines Krystallmehl ab, seine Bildung verläuft in einigen Stunden quantitativ, wie die neutrale Reaction der Flüssigkeit erweist. Aus Wasser, worin es in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt, scheidet sich das Jodmethylat in blendend weissen, kochsalz-ähnlichen, hohlpiramidalen Krystallen aus, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten und dasselbe bei 105° vollständig verlieren.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{15}NJ \cdot 2H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  11.88.

Gef. \* \* 12.23, 12.04.

<sup>1)</sup> Die Kaliumpermanganatreaction (cfr. R. Willstätter, diese Berichte 28, 2277), deren Zuverlässigkeit bei Anwendung der schwefelsauren Lösungen von Basen ich in letzter Zeit auch bei der Ueberführung von Anhydroecgonin in Hydroecgonidin, ferner gelegentlich der Darstellung von Dihydroarecolin aus Arecolin erproben konnte, hat sich bei dieser Gelegenheit als einziges Mittel zum Nachweis einer beträchtlichen Verunreinigung unentbehrlich gezeigt. — Von den erwähnten Resultaten abweichende Erfahrungen mit der Kaliumpermanganatreaction hat hingegen kürzlich A. Lipp bei hydrirten Picolinen gemacht. (cfr. Ann. d. Chem. 294, 135; S. 150 Fussnote.)

Analyse: Ber. für  $C_9H_{15}NJ$ .

Procente: J 47.57.

Gef. » » 47.22, 47.41.

Das Hydrotropidinjodmethylat ist in heissem Holzgeist ziemlich schwer, in heissem Aethylalkohol schwer, in beiden Lösungsmitteln in der Kälte sehr schwer löslich; es krystallisirt daraus in Würfeln; in Aether ist es unlöslich. Beim Erhitzen auf  $300^\circ$  schmilzt das Jodmethylat nicht.

Das Golddoppelsalz des Hydrotropidinchlormethylats krystallisirt aus ziemlich viel heissem Weingeist in centimeterlangen, goldgelben, glänzenden Nadeln, welche  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthalten und nach dem Entwässern (bei  $105^\circ$ ) bei  $296^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Das Goldsalz ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser und in Alkohol ziemlich schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{15}N \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  5.34.

Gef. » » 5.14.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{15}N \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$ .

Procente: Au 41.13.

Gef. » » 41.43.

Methylhydrotropidin ( $\beta^3$ -Tetrahydrodimethylbenzylamin),  
 $C_7H_{11}N(CH_3)_2$ .

Bei der Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxyd auf das Hydrotropidinjodmethylat entsteht die stark alkalisch reagirende Lösung von Hydrotropidinmethylammoniumhydroxyd, welche der Destillation unterworfen wurde. Anfangs ging beinahe reines Wasser über; sobald indessen die Lösung concentrirt geworden, destillirt mit den Wasserdämpfen das Methylhydrotropidin über als dünnes, farbloses, auf dem Wasser schwimmendes, darin schwer lösliches Oel von unangenehmem, an Coniin erinnernden Geruch. Im Destillationskolben bleibt kein Rückstand. Man sättigt das Destillat mit Aetzkali, hebt die Base ab, trocknet sie mit geschmolzenem Kali und reinigt sie durch Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Das Methylhydrotropidin siedet bei  $189^\circ$  (corr.) und geht bis zum letzten Tropfen unzersetzt und unverändert über, wobei das Thermometer bis auf  $194^\circ$  steigt. Die Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure entfärbt Permanganat momentan in bedeutender Menge.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{17}N$ .

Procente: C 77.70, H 12.23, N 10.07.

Gef. » » 77.97, » 12.28, » 10.30.

Vom  $\alpha$ -Methyltropidin unterscheidet sich die Base dadurch, dass sie bei stundenlangem Kochen unter Rückfluss sich nicht in ein Iso-



meres verwandelt, sondern unverändert bleibt, vom  $\beta$ -Methyltropidin dadurch, dass sie bei längerem Kochen mit Salzsäure keine Spaltung erleidet.

Die Identität der nach diesen Versuchen wieder isolirten Base mit dem Methylhydrotropidin wurde durch Destillation und durch den genauen Vergleich der charakteristischen Salze nachgewiesen.

#### Salze des Methylhydrotropidins.

Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag, hingegen mit Pikrinsäure einen schwefelgelben, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher in heissem Wasser löslich ist. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat in hellgelben, farnkrautähnlichen Blättern vom Schmp.  $115^{\circ}$  ab; in Alkohol ist es in der Wärme sehr leicht, in der Kälte schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{17}N \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$ .  
Procente: N 15.22.  
Gef. » » 15.37.

Das platinchlorwasserstoffsäure Methylhydrotropidin scheidet sich selbst aus verdünnten Lösungen des Chlorhydrats auf Zusatz von Platinchlorid rasch als eine krystallinische, aus matt-orangegelben Blättern und Spiessen bestehende Fällung ab. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich, in absolutem Alkohol unlöslich. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt, bildet es lange, durchsichtige, orangerothe krystallwasserfreie Prismen, welche bei  $192-193^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_{17}N)_2H_2Cl_6Pt$ .  
Procente: Pt 28.84.  
Gef. » » 28.49, 28.44.

Goldchlorwasserstoffsäures Methylhydrotropidin. Die salzsaure Lösung der Base scheidet auf Zusatz von Goldchlorid ein dichtes, glänzendes Krystallmehl aus, welches aus mikroskopischen Blättchen besteht. Das Salz ist sehr leicht zersetzlich und konnte deshalb nicht umkrystallisirt werden; es schmilzt beim Erwärmen mit Wasser und scheidet rasch metallisches Gold ab. In heissem Alkohol ist das Goldsalz ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich; es schmilzt bei ca.  $90^{\circ}$  (unter Zers.)

Analyse: Ber. für  $C_9H_{17}N \cdot HCl_4Au$ .  
Procente: Au 41.13.  
Gef. » » 41.15, 41.01.

#### Methylhydrotropidinjodmethylat, $C_7H_{11}N(CH_3)_2J$ .

Das Methylhydrotropidin vereinigt sich mit Jodmethyl mit grosser Heftigkeit; das Additionsproduct wurde in alkoholisch-ätherischer Lösung dargestellt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, in heissem

Aethylalkohol leicht, in kaltem ziemlich schwer, in heissem Methylalkohol sehr leicht, in kaltem leicht löslich, in Aether unlöslich. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es in langen, feinen Nadeln, aus Holzgeist bei langsamem Verdunsten der Lösung in derben, durchsichtigen Tafeln. Schmp.  $240^{\circ}$  (unter Zersetzung). Aus wässriger Lösung wird das Jodmethylat durch Natronlauge als Oel ausgefällt, welches langsam krystallinisch erstarrt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{20}NJ$ .

Procente: J 45.19.

Gef. » » 45.11.

Das Golddoppelsalz des Methylhydrotropidinchloromethylats ist ein hellgelber, flockiger, leicht zersetzlicher Niederschlag, welcher bei vorsichtigem Umkrystallisiren aus viel mässig warmem, verdünnten Alkohol in kurzen Prismen erhalten wird. Das Goldsalz ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich; es zersetzt sich allmählich beim Erhitzen und schmilzt bei ca.  $135^{\circ}$  unter Gasentbindung.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{17}N \cdot CH_3Cl \cdot Cl_2Au$ .

Procente: Au 39.96.

Gef. » » 40.29.

#### Hydrotropiliden, $C_7H_{10}$ .

Durch Digeriren der wässrigen Lösung von Methylhydrotropidin-jodmethylat mit feuchtem Silberoxyd erhält man die stark alkalisch reagirende Lösung von Methylhydrotropidinmethylammoniumoxydhydrat, welche beim Destilliren Trimethylamin abspaltet und den ungesättigten Kohlenwasserstoff  $C_7H_{10}$  liefert. Beim Ansäuern des Destillats blieb der Letztere ungelöst: nach dem Abheben desselben wurde in dem Destillat Methylalkohol nachgewiesen, und das Trimethylamin durch Ueberführung in das in Wasser leicht lösliche, in grossen Oktaedern sich ausscheidende, bei ca.  $240^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzende platinchlorwasserstoffsäure Salz identificirt.

Analyse: Ber. für  $PtCl_6N_2C_8H_{20}$ .

Procente: Pt 36.93.

Gef. » » 37.06.

Aus dem Destillat liess sich auch durch Sättigen mit Aetzkali, Ausäthern und Destillation Methylhydrotropidin isoliren, welches aus dem Ammoniumoxydhydrat durch Abspaltung von Methylalkohol im Betrage von über 20 pCt. zurückgebildet worden war.

Das Hydrotropiliden destillirte nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bei 715 mm Barometerstand bei  $118-119^{\circ}$  (corr. Siedep.  $120-121^{\circ}$ ) als farblose, stark lichtbrechende, in Wasser nahezu unlösliche Flüssigkeit von intensivem, eigenthümlichen, lauchähnlichen, etwas an Petroleum erinnernden Geruch. Sein specifisches Gewicht

ist 0.8929 (bei 0°, bezogen auf Wasser von 0°), steht also etwa in der Mitte zwischen den Dichten von Toluol und Tropiliden (0.9129 bei 0°/4°).

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}$ .

Procente: C 89.36, H 10.64.

Gef. » » 89.03, 89.23, » 10.39, 10.86.

Die wässrige Suspension des Kohlenwasserstoffs entfärbt augenblicklich Kaliumpermanganat in grosser Menge, seine alkoholische Lösung giebt mit Schwefelsäure braungelbe Färbung, während der unverdünnte Kohlenwasserstoff durch die concentrirte Säure verharzt wird. — Mit ammoniakalischen Silber- und Kupfer-Lösungen giebt das Hydrotropiliden keine Fällung. — Concentrirte Salpetersäure oxydirt den Kohlenwasserstoff lebhaft unter Harzbildung.

Das Hydrotropiliden addirt Halogene und Halogenwasserstoffsäuren. Die Lösung des Kohlenwasserstoffs in Chloroform oder Eisessig entfärbt Brom momentan; aber selbst bei sorgfältiger Kühlung war Abspaltung von Bromwasserstoff nicht zu vermeiden, die Additionsversuche mit Brom ergaben daher kein brauchbares Resultat.

#### Hydrobromid des Hydrotropilidens.

Zur Anlagerung von Bromwasserstoff wurde das Hydrotropiliden in einem Stöpselfläschchen mit bei 0° gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff bis zur völligen Lösung geschüttelt. Nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Flüssigkeit, aus welcher sich ein schweres Oel abgeschieden hatte, auf Eis gegossen, das Hydrobromid mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit sehr verdünnter Soda-Lösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, eingedampft und das hinterbleibende Oel durch Destillation im Vacuum (die Menge reichte für die Bestimmung des Siedepunkts nicht aus) gereinigt. Das Destillat war ein farbloses, süsslich riechendes, in alkoholischer Lösung gegen Permanganat unbeständiges, also anscheinend ungesättigtes Oel, welches in Chloroformlösung kein Brom addirte. Die Analyse zeigte, dass ein, wenn auch nicht ganz reines, Monohydrobromid des Hydrotropilidens vorlag.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9Br$ .

Procente: Br 45.71.

Gef. » » 46.21, 46.49.

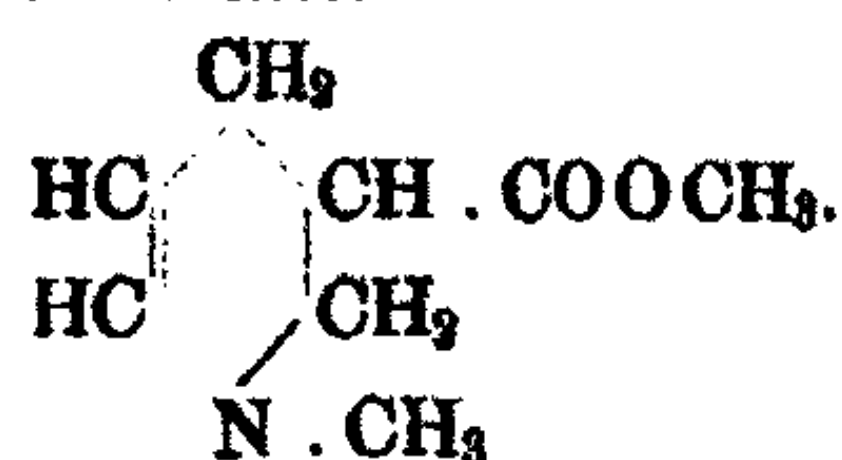


## 129. Richard Willstätter: Ueber Arecolinjodmethylat.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. März).

Da die Tropinsäure, welche nach G. Merling's<sup>1)</sup> Constitutionsformel die beiden Carboxyle in  $\alpha$ - und  $\beta_1$ -Stellung zum Stickstoff enthält, sich bei der erschöpfenden Methylierung ganz verschieden von der Pipecolinsäure<sup>2)</sup> verhält, war es mir von Interesse, auch das Verhalten einer hydrirten Nicotinsäure bei der Hofmann'schen Reaction zu prüfen. Für diesen Versuch bot sich als ein erwünschtes, bequemes Ausgangsmaterial das Arecolin dar, jenes Alkaloïd der Betelnusspalme, welchem nach den schönen Untersuchungen von E. Jahne<sup>3)</sup> die Constitution eines *N*-Methyltetrahydronicotinsäuremethylesters zukommt, entsprechend der Formel:



Diese tertiäre Base verbindet sich mit Jodmethyl mit grosser Heftigkeit; es empfiehlt sich daher, das Arecolin mit der doppelten Menge Methylalkohol zu verdünnen und Jodmethyl unter Kühlung hinzuzufügen. Die Lösung erwärmt sich alsbald und erstarrt rasch zu einem neutral reagirenden, weissen Krystallbrei. Das Arecolinjodmethylat ist in Wasser und heissem Aethylalkohol sehr leicht, in kaltem Aethylalkohol, Holzgeist und Aceton schwer, in Chloroform ziemlich schwer löslich, in Aether fast unlöslich. Aus siedendem absoluten Alkohol krystallisirt es in farblosen, glänzenden Prismen vom Schmp. 173—174°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{J}$ .

Procente: J 42.76.

Gef. » » 42.50.

Charakteristisch für das Jodmethylat ist das Golddoppelsalz des Arecolinchlormethylats, eine in kaltem Wasser lösliche, in lichtgelben

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3114.

<sup>2)</sup> R. Willstätter, diese Berichte 20, 389. In dieser Mittheilung wurde erwähnt, dass Pipecolinsäure, die mittels der Nitroverbindung und des Esters gereinigt war, völlig neutral reagirt. Neuerdings bestritt diese Beobachtung Fritz Mende in einer Arbeit über die Spaltung der Pipecolinsäure (diese Berichte 20, 2887), doch habe ich meine Angabe bei wiederholter Prüfung bestätigt gefunden, die mit einem sorgfältiger gereinigten Material, als Mende es verwendet, ausgeführt wurde.

<sup>3)</sup> Archiv der Pharmacie 229, 669 (1891).

Nadeln krystallisirende Fällung. Aus Methylalkohol, worin es in der Wärme sehr leicht, in der Kälte schwer löslich ist, scheidet es sich in goldgelben, glänzenden, rhombenförmigen Blättern ab, die bei 134–135° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}NO_2Cl_4Au$ .

Procente: Au 38.70.

Gef. » » 38.79.

Das Jodmethylat des ungesättigten Alkaloids verhält sich genau ebenso wie dasjenige des *N*-Methylpipercolinsäureäthers; es ist in wässriger Lösung gegen kohlensaure und ätzende Alkalien auch in der Siedehitze beständig, abgesehen von der Verseifung der Estergruppe; nur in der Kalischmelze findet eine Spaltung in Dimethylamin und eine ungesättigte, ölige Fettsäure statt. Bei diesem Verhalten der ungesättigten Verbindung war natürlich eine gleiche Stabilität bei dem Jodmethylat des Dihydroarecolins zu erwarten; der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Die Jodmethylate des *N*-Methyltetra- und -hexahydronicotinsäureesters lassen demnach keine Unterschiede erkennen ähnlich denen, welche die entsprechenden Anhydroecgonin- und Hydroecgonidin-Verbindungen<sup>1)</sup> zeigen.

Dihydroarecolin wurde nach der Vorschrift von Jahns<sup>2)</sup> bereitet, durch Destillation gereinigt und (nachdem seine Reinheit durch die Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung controllirt worden, wodurch sich die gesättigte Verbindung vom Arecolin unterscheidet) in äthylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl vereinigt.

Das Dihydroarecolinjodmethylat ist in Wasser spielend leicht, in Methylalkohol und heissem Aethylalkohol recht leicht, in kaltem schwer löslich; es scheidet sich daraus in Krystallwäzchen, bei langsamem Ausrystallisiren in grossen Säulen ab; Schmp. 155–156°.

Das Golddoppelsalz des Dihydroarecolinchlormethylats krystallisirt aus verdünntem Holzgeist in glänzenden Flocken, die aus mikroskopischen Prismen bestehen; es schmilzt bei 111–112°. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}NO_2Cl_4Au$ .

Procente: Au 38.55.

Gef. » » 38.87.

<sup>1)</sup> vergl. die voranstehende Mittheilung »Ueber Hydroecgonidine.

<sup>2)</sup> l. c. S. 686.

## 180. Richard Willstätter: Ueber Dibenzaltropinon.

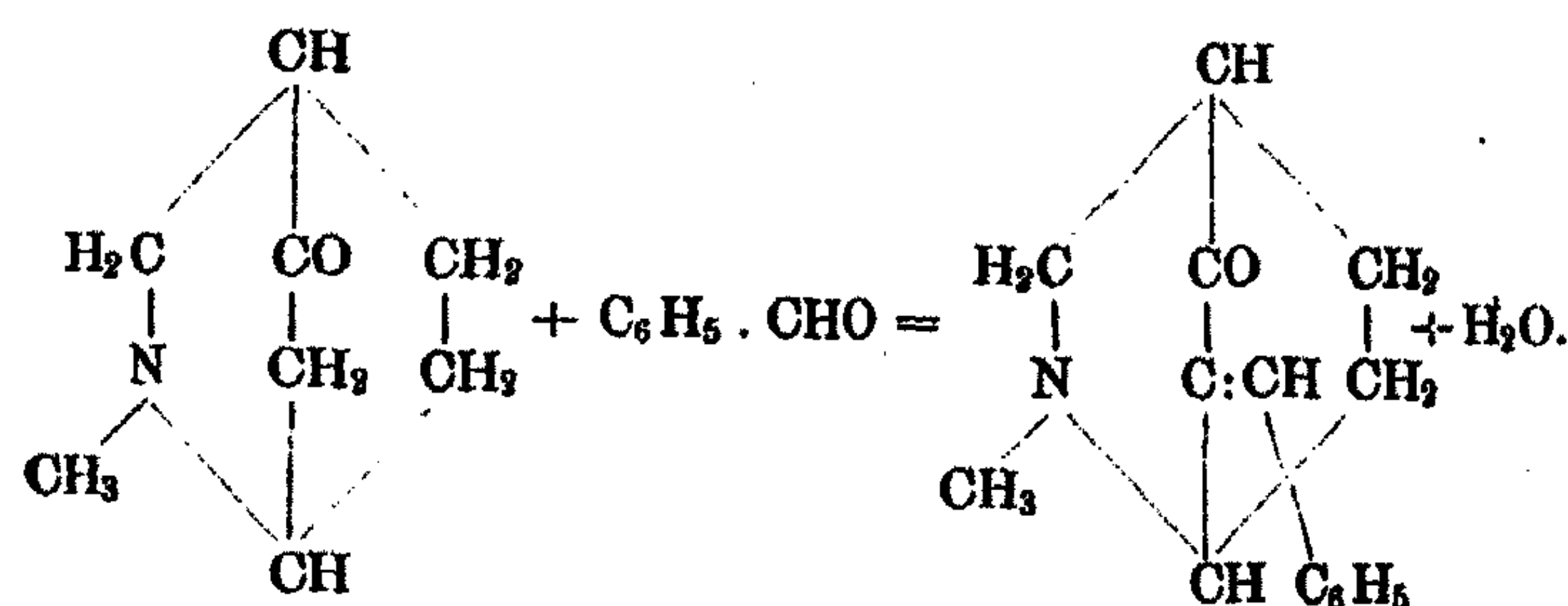
[VII. <sup>1)</sup> Mittheilung über »Ketone der Tropicgruppe.«]

[Aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. März.)

Die Benzylidenverbindungen vieler verschiedenartiger Ringketone haben im vorigen Jahre Untersuchungen von O. Wallach <sup>2)</sup> sowie von D. Vorländer und K. Hobohm <sup>3)</sup> kennen gelehrt; es zeigte sich, dass in cyclischen Ketonen den in Nachbarschaft zum Carbonyl stehenden Methylengruppen die nämliche Substituierbarkeit zukommt wie bei Ketonen mit offener Kette zufolge L. Claisen's erschöpfenden Untersuchungen. Da nach dieser Richtung das Verhalten cyclischer Amidoketone (der Piperidinreihe) noch keine Prüfung gefunden hat, habe ich die Einwirkung von Benzaldehyd auf Tropinon, das leicht zugängliche Keton der Tropicgruppe, studirt.

Es war zu vermuthen, dass das Tropinon analog dem Campher nach A. Haller <sup>4)</sup> und dem Menthon nach Wallach <sup>5)</sup> mit einem Molekül Benzaldehyd reagiren würde unter Bildung von Benzaltropinon, entsprechend der Gleichung:



Diese Erwartung hat sich indessen nicht bestätigt. Die Einwirkung von Benzaldehyd auf Tropinon, welche mit Hülfe von trockenem Chlorwasserstoffgas erfolgte, hat zu einem Condensationsproduct von der empirischen Formel  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}$ , und zwar ausschliesslich zu dieser Verbindung geführt, also zu einem Dibenzaltropinon,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}[\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5])_2$ , welches Salze mit Mineralsäuren bildet, Verbindungen mit Phenylhydrazin sowie mit Jodmethyl liefert und in

<sup>1)</sup> Die ersten sechs Abhandlungen: Diese Berichte 29, 393, 936, 1575, 1636, 2216, 2228.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1595 und 2955.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 1836.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 118, 22.

<sup>5)</sup> loc. cit., S. 1599.



seinen äusseren Eigenschaften dem Dibenzalacetone ähnlich ist. Das Tropinon, welches nach seiner von G. Merling's Tropinformel abgeleiteten Constitutionsformel nur eine dem Carbonyl benachbarte Methylengruppe besitzt, reagirt also mit Benzaldehyd ebenso wie z. B. Cyclopentanon und Cyclohexanon, d. h. es zeigt ein Verhalten, das auf Grund der bisherigen Beobachtungen als charakteristisch für Ketone angesehen wurde, welche zwei in Nachbarschaft zum Carbonyl befindliche Methylengruppen enthalten.

Wenn es nun auch nicht völlig ausgeschlossen erscheint, dass die Einwirkung von Benzaldehyd auf Tropinon eine Reaction anderer Art ist, als die Benzaldehydcondensation der isocyclischen Ringketone, so legt doch die Analogie von Dibenzaltropinon mit Dibenzalacetone und Dibenzalcylohexanon u. A. die Vermuthung nahe, dass das Tropinon die Gruppierung:

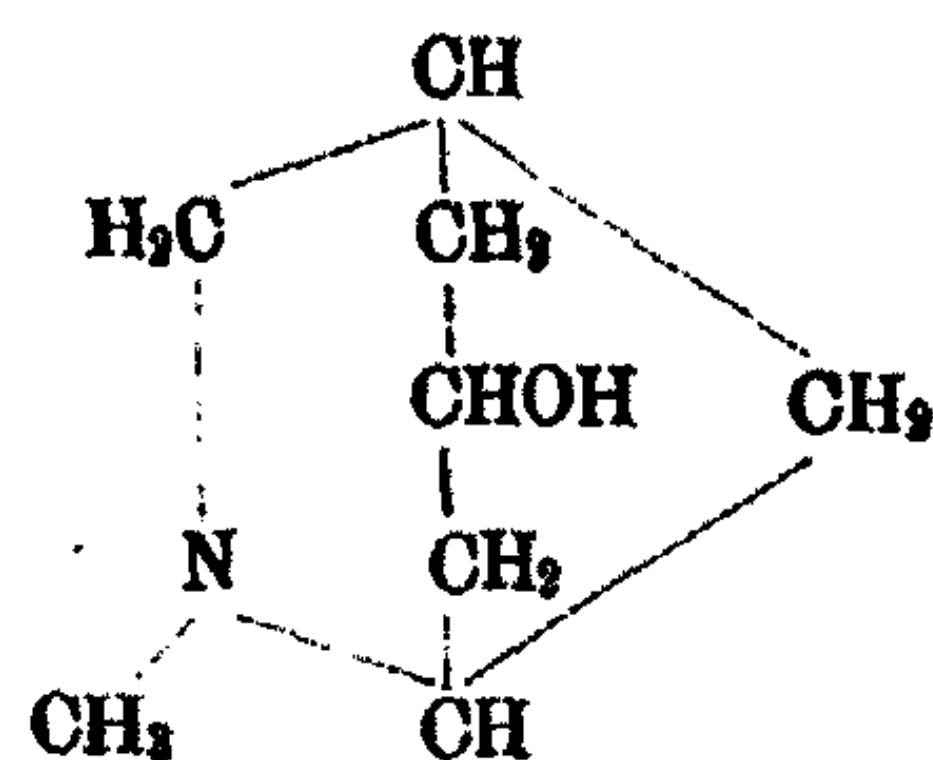


und das Tropin (wie auch Ecgonin) die Gruppe

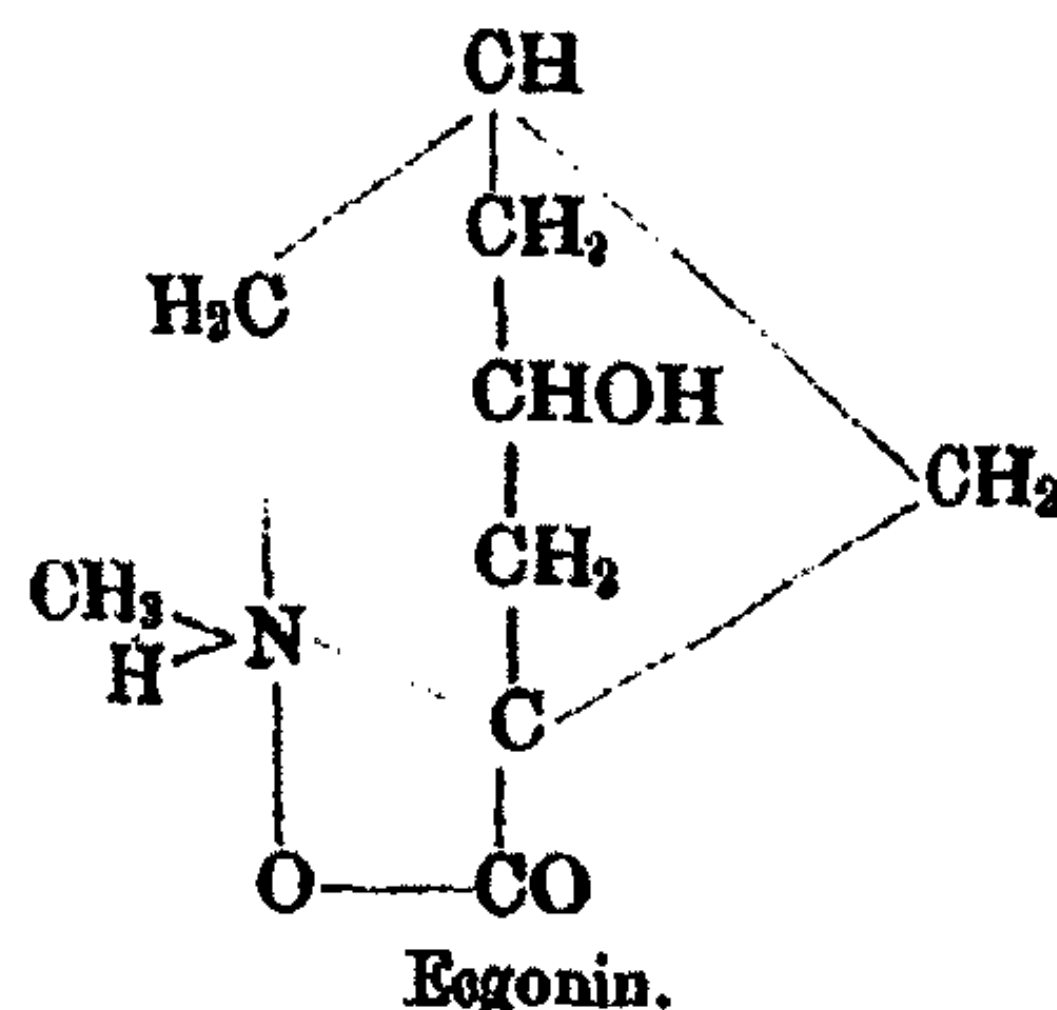


enthalte, dass mithin die Kohlenstoffbrücke des stickstoffhaltigen Ringes nicht zweigliedrig, sondern dreigliedrig sei. Mit dem einwandfrei bewiesenen Princip von Merlings Constitutionsformeln lässt sich diese Hypothese sehr wohl in Einklang bringen; dennoch würde ich dieselbe hier auf Grund so geringen experimentellen Materials nicht anführen, wenn sie mir nicht Gelegenheit böte, die Charakteristik der Tropinverbindungen in einem Punkte zu ergänzen.

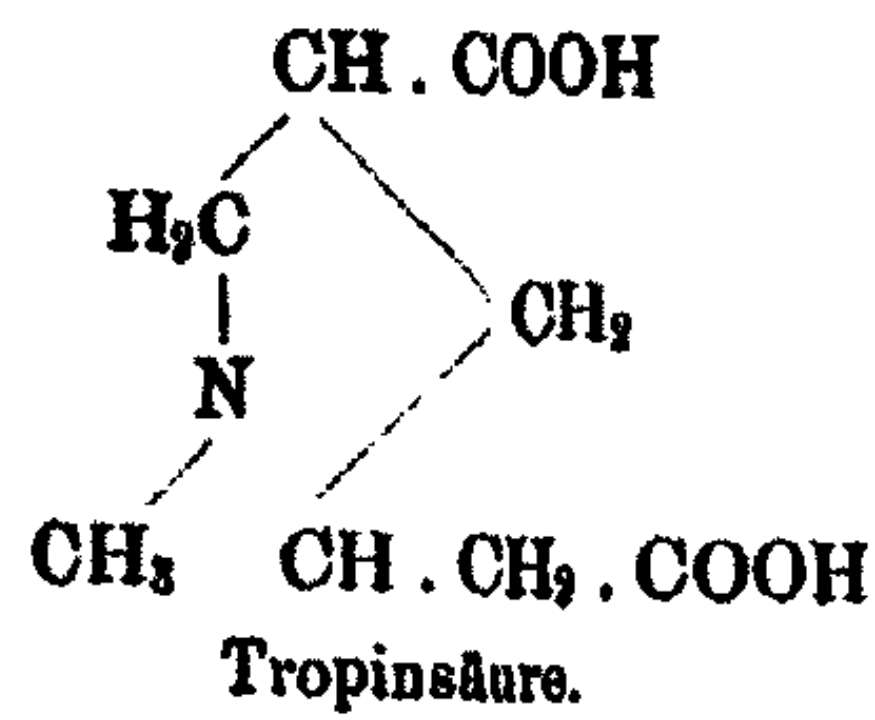
Das Princip der grundlegenden Auffassung, welche G. Merling im Jahre 1891 entwickelte, besteht darin, dass Tropin und Ecgonin keine ungesättigten Verbindungen mit offener Seitenkette sind, sondern dass sie ein gesättigtes Doppelringssystem enthalten, eine Combination eines stickstoffhaltigen Ringes mit einem Polymethylenring. Ausser den Merling'schen Formeln würde aber diesem Princip auch eine Formulierung entsprechen, welche in den Verbindungen der Tropin- und Ecgonin-Gruppe die Combination eines *N*-Methylpyrrolidinringes mit dem Cyclohexan annimmt, gemäss folgenden Symbolen:



Tropin.



Ecgonin.



Diese Annahme würde nicht minder, als die zur Zeit herrschende Auffassung, eine ungezwungene Erklärung für die Mehrzahl der Umwandlungen ermöglichen, welche bei dem Tropin, dem Ecgonin und der Tropinsäure studirt worden sind.

In vielen Fällen hat man beobachtet, dass verschiedene Alkaloide einer natürlichen Gruppe sich von dem nämlichen Kern herleiten lassen; es ist deshalb im Hinblick auf die hier angedeutete Constitutionshypothese daran zu erinnern, dass das Hygrin, ein Nebenalkaloid des Cocaïns, wie C. Liebermann und G. Cybulski<sup>1)</sup> in einer höchst bedeutsamen Untersuchung nachgewiesen haben, ein Derivat des *N*-Methylpyrrolidins, und dass dessen Oxydationsproduct, die Hygrinsäure, eine *N*-Methylpyrrolidincarbonsäure ist. Da nun Liebermann und Cybulski in dieser Arbeit mittheilen, dass der Dampf der überhitzten Hygrinsäure und auch überhitzter Dampf von Hygrin den salzsäuregetränkten Fichtenspahn roth färben, so möchte ich hier erwähnen, dass diese Pyrrolreaction genau ebenso wie bei Hygrinsäure und Hygrin sich bei der Tropinsäure<sup>2)</sup>, ferner beim Ecgonin, bei der Ecgoninsäure und namentlich auch beim Tropinon (weniger intensiv bei Tropin selbst) beobachten lässt (hingegen nicht bei hydrirten Pyridinderivaten wie bei Pipecolinsäure und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 578.

<sup>2)</sup> Bei Versuchen, den Kern der Tropinsäure durch Abspaltung von Kohlensäure zu isoliren, waren noch keine glatten Resultate zu erzielen; die beste Methode für die Entcarboxylierung der Tropinsäure scheint mir nach zahlreichen Bemühungen Erhitzen mit Glycerin zu sein; die dabei entstehenden Basen enthalten offenbar Pyrrolidine. — G. Ciamician und P. Silber haben durch Erhitzen von Tropinsäure mit Jodwasserstoff vor einiger Zeit eine Base erhalten, in der sie anfangs ein Pyrrolidinderivat zu vermuthen schienen; doch hat es sich gezeigt, dass ein, auf complicirte Weise entstandenes, aliphatisches Amin vorlag. (cfr. diese Berichte 29, 1215 und 2975). Bei dem Isomeren der Tropinsäure, der Cincholoisponsäure, hat Zd. H. Skraup (Monatshefte für Chemie 17, 365) unlängst die Herleitung vom Pyrrolidin in Betracht gezogen, da er bei der Destillation des Calciumsalzes dieser Säure das Entstehen von Pyrrolen nachweisen konnte.

Arecaidin); auch erinnert das Verhalten von Tropinon <sup>1)</sup> gegen Salzsäure sehr an das der Pyrrole und Pyrrolidine.

Immerhin wird man an Merling's Constitutionsformeln so lange festhalten müssen, bis ein zwingendes Beweismaterial für die Annahme eines Pyrrolidinringes in den Verbindungen der Tropin- und Ecgonin-Gruppe vorliegen wird.

Dibenzaltropinon,  $C_8H_9NO(CH \cdot C_6H_5)_2$ .

Die Condensation von Tropinon mit Benzaldehyd lässt sich am besten mit Hilfe von Salzsäure ausführen. Leitet man in das Gemisch von 5 g Tropinon mit 7.6 g Benzaldehyd <sup>2)</sup> einen lebhaften Strom von trockenem Chlorwasserstoff bis zur Sättigung, so findet zuerat Ausscheidung von krystallinischem Chlorhydrat, dann Verflüssigung der Masse statt; lässt man dieselbe nun in einem gut verschlossenen Kölbchen circa 24 Stunden lang stehen, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer compacten, blättrigen, gelbbraunlichen Krystallmasse. Eine gute Ausbente an dem Condensationsproduct wurde auch beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Eisessiglösung von Tropinon (15 g Eisessig für 2 g Base) und Benzaldehyd und mehrtägiges Stehenlassen erzielt.

Zur Darstellung des freien Dibenzaltropinons aus dem Condensationsproducte wird die feste Masse des Chlorhydrats in siedendem Alkohol suspendirt, mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt, dann unter Kochen die zur völligen Lösung erforderliche Menge verdünnten Alkohols zugefügt, filtrirt und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Dibenzaltropinon in einigen Stunden in Form weicher gelber Nadeln vollständig aus. (Ausbente: circa 70 pCt. der theoretischen Menge). Zur völligen Reinigung wird es aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, worin es heiss leicht, kalt schwer löslich ist. Es krystallisirt daraus in durchsichtigen, gelben Prismen und schwalbenschwanzförmigen Zwillingen, mitunter auch in glänzenden Täfelchen, welche scharf bei 152<sup>o</sup> schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{21}NO$ .

Procente: C 83.81, H 6.67, N 4.45.

Gef. » » 83.53, 83.94, » 6.71, 6.80, » 4.73.

[Ber. für Monobenzaltropinon,  $C_{15}H_{17}NO$ .

Procente: C 79.29, H 7.49, N 6.17.]

<sup>1)</sup> Hingegen haben Versuche über den Abbau des Tropinons mit Hilfe von Halogenen complicirte, noch nicht abgeschlossene Resultate ergeben, welche der Annahme eines Pyrrolidinringes zu widersprechen scheinen.

<sup>2)</sup> Auch bei Anwendung von einem Molekül Benzaldehyd auf ein Molekül Tropinon oder von noch geringeren Mengen Benzaldehyd, wurde stets als einziges Reactionsproduct das Dibenzaltropinon aufgefunden.



Das Dibenzaltropinon ist in Chloroform sehr leicht, in Eisessig leicht, in Aether ziemlich schwer, in Essigäther in der Wärme leicht, kalt schwer löslich (daraus in wohlausgebildeten, vierseitigen Tafeln krystallisirend), in Benzol und Aceton (aus letzterem in grossen, sechseitigen Tafeln langsam auskrystallisirend) leicht, in heissem Methylalkohol leicht, in kaltem ziemlich leicht, ebenso in heissem Petroläther löslich, in kaltem Petroläther recht schwer löslich (in sehr langen, feinen Nadeln beim Erkalten ausfallend). In Wasser ist das Dibenzaltropinon auch in der Siedehitze ganz unlöslich; die wässrig-alkoholische Lösung reagirt neutral.

Die wässrige Suspension von Dibenzaltropinon reducirt Permanganat nur äusserst langsam, hingegen entfärbt die Lösung in Eisessig Kaliumpermanganat sofort in bedeutender Menge, und die Chloroformlösung entfärbt Brom.

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt das Dibenzaltropinon ebenso wie die Benzalacetone eine intensive blutorangerothe Färbung; beim Stehen krystallisirt allmählich das Sulfat in glänzenden, hellgelben Nadeln aus, beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine farblose Flüssigkeit.

Das Dibenzaltropinonchlorhydrat erhält man in reinem Zustand durch Umkrystallisiren des rohen Condensationsproductes aus heissem absoluten Alkohol oder beim Auflösen von Dibenzaltropinon in alkoholischer Salzsäure. Das Chlorhydrat ist in heissem Alkohol ziemlich schwer, in siedendem Wasser und in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, in kaltem Wasser unlöslich. Es krystallisirt in hellgelben, glänzenden, feinen Prismen und Nadeln, welche bei 270–71° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{21}NO \cdot HCl$ .

Procente: Cl 10.10.

Gef. » » 9.86, 9.81.

Die wässrig-alkoholische Lösung des Chlorhydrats reagirt neutral.

#### Phenylhydrazon von Dibenzaltropinon,



Erwärmt man Dibenzaltropinon in alkoholischer Lösung kurze Zeit mit Phenylhydrazin, so krystallisirt nach dem Erkalten langsam das Hydrazon in schönen gelben Tafeln aus. Es ist in heissem Alkohol ziemlich schwer, in kaltem sehr schwer, in Aether leicht, in Chloroform sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Phenylhydrazon in kleinen, glänzenden, pleochromatischen Nadeln vom Schmp. 193°. Seine Lösung in Chloroform fluorescirt grünlich.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{27}N_2$ .

Procente: N 10.37.

Gef. » » 10.36.

Jodmethylat von Dibenzaltropinon,  $C_{22}H_{21}NO \cdot CH_3J$ .

Versetzt man eine concentrirte Lösung von Dibenzaltropinon in Benzol mit Jodmethyl, so erstarrt dieselbe bald unter quantitativer Bildung des Jodmethylats zu einem dichten Krystallbrei. Das Jodmethylat ist in heissem Wasser schwer löslich, in kaltem fast unlöslich; es krystallisirt daraus in äusserst feinen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei  $264-265^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol ist es auch bei Siedetemperatur sehr schwer löslich, in Aether unlöslich, in heissem Eisessig ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{21}NOJ$ .

Procente: J 27.79.

Gef. » » 28.10, 28.02.

Das Dibenzaltropinonjodmethylat ist beim Kochen mit Alkalien beständiger, als Tropinonjodmethylat. Erwärmt man aber seine wässrige Lösung mit Silberoxyd, so tritt deutlich der Geruch von Benzaldehyd, Dihydrobenzaldehyd und Dimethylamin auf.

181. Paul C. Freer: Ueber die Constitution einiger Hydrazone.

(Eingegangen am 27. März.)

Vor einiger Zeit habe ich bei der Besprechung einiger Reactionen des Natriumacetons<sup>1)</sup> die Vermuthung ausgesprochen, dass diejenigen Hydrazone, welche an der Luft leicht Oxydation erleiden, der Wirklichkeit nach als Hydrazide anzusehen sind, und habe einige experimentelle Beweise für diese Ansicht beigebracht. Es war damals als einziger, allgemein als Hydrazid der Fettreihe anerkannter Körper, der Phenyl- $\beta$ -hydrazocrotonsäurester (Hydrazon des Acetessigesters) bekannt<sup>2)</sup>. Von Nef wurde derselbe vermitteltst Quecksilberoxyd zu einer rothen, bei  $51^\circ$  schmelzenden Substanz oxydirt, und letztere als identisch nachgewiesen mit dem Körper, welchen Bender<sup>3)</sup> aus  $\alpha$ -Chloracetessigester und Phenylhydrazin erhielt. Es schien selbstverständlich, dass die Oxydationsfähigkeit mittels Quecksilberoxyd die Hydrazoformel feststellte.

Ich habe das Studium des Acetonphenylhydrazons weiter verfolgt und bin dabei auf interessante Verhältnisse gestossen. Bromirt

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 288, 391.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 266, 74.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 2747.

man das Hydrazon in absolut-ätherischer Lösung, so wird das Brom sofort verschluckt, und es entsteht quantitativ das bromwasserstoffsaure Salz des Acetonparabromphenylhydrazons. Durch Alkalien in Freiheit gesetzt, ist die Base nachher leicht durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol und Ligroin rein zu erhalten. Ueberlässt man nun dieselbe, in lose verstopften Gefässen mit Petroläther bedeckt, der freiwilligen Oxydation durch die Luft, so geht allmählich alles mit tiefgelber Färbung in Lösung.

Verdunstet man den Petroläther in der Kälte im Kohlensäurestrom, so scheidet sich ein neuer Körper in grossen, gelben Prismen mit rothem Striche aus. Schmp.  $33^{\circ}$ , oberhalb welcher Temperatur stürmische Zersetzung eintritt. Am Platinspatel erhitzt, verpufft der Körper unter Abscheidung einer voluminösen Kohle. Der Luft ausgesetzt, oxydirt er sich rasch, und nach kurzer Zeit tritt ebenfalls Verpuffung ein. Durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird er glatt in das ursprüngliche Aceton-*p*-Bromphenylhydrazon zurückverwandelt. Es ist der neue Körper, nach Zusammensetzung und Ursprung zu urtheilen, als *p*-Brombenzolzaisopropylen zu betrachten.

Mit Brom in Chloroformlösung behandelt, verwandelt er sich glatt in ein krystallinisches Perbromid von der Formel  $C_9H_9N_2Br_4$ . Letzteres scheidet sich aus heissem Alkohol in schönen rhomboëdrischen Krystallen von gelber Farbe aus. Schmp.  $91^{\circ}$  unter Zersetzung. Lässt man die alkoholische Lösung langsam verdunsten, so erhält man ein zweites, in Nadeln krystallisirendes Perbromid vom Schmp.  $102^{\circ}$  und der Formel  $C_9H_9N_2Br_3$ . Durch Natriumamalgam lassen sich beide Substanzen wieder in Aceton-*p*-Bromphenylhydrazon zurückführen; durch Kochen mit Wasser werden sie unter Abscheidung von Brom zersetzt. Es ist dieses dem Azobenzol ähnliche Verhalten ein weiterer Beweis, dass man es hier mit einem fettaromatischen Azokörper zu thun hat.

Acetophenonphenylhydrazon wird ebenfalls von Brom in Acetophenonparabromphenylhydrazon verwandelt, und letzteres, vorsichtig durch Luft oxydirt, liefert ebenfalls einen gelben, schön krystallisirenden und explosiven Körper (Schmp.  $48^{\circ}$  unter stürmischer Zersetzung), welcher von Brom glatt in ein gelbes, krystallinisches Perbromid (Schmp.  $180^{\circ}$ ) übergeführt wird.

Gegenüber diesen Erfahrungen verhält sich der sogen. Phenyl-*p*-azocrotonsäureester von Bender und Nef ganz anders. Er liefert mit Brom kein Perbromid, sondern schmierige Zersetzungsproducte unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung. Mit Bromwasserstoff in ätherischer Lösung wird er vollständig in andere, anscheinend bromirte Pyrazolonderivate umgesetzt.



Die oben angegebenen Resultate zeigen den Weg, auf welchem mit Erfolg die Bearbeitung der Frage nach der Constitution der Hydrazone weiter zu verfolgen ist, und sind schon Versuche mit anderen, dieser Klasse zugehörigen Körpern im Gange. Einstweilen möchte ich die Herren Fachgenossen bitten, mir dieses interessante Gebiet einige Zeit zu überlassen, indem ich in nicht zu ferner Zeit eine ausführliche Mittheilung versprechen kann.

Ann Arbor, Mich., im März 1897.

192. C. Haessermann und Eugen Bauer: Ueber einige Abkömmlinge des Phenyläthers.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. April.)

Im Anschluss an frühere, auf den gleichen Gegenstand bezügliche Mittheilungen<sup>1)</sup> berichten wir heute über einige Verbindungen, welche uns bei der weiteren Verfolgung unserer Arbeit durch die Hände gegangen sind.

*p*-Dioxyphenyläther. In relativ geringer Ausbeute erhielten wir dieses Phenol durch längeres Kochen der mit 2 Mol. Natriumnitrit versetzten salzsauren Lösung des *p*-Diaminophenyläthers, Abfiltriren von den in grosser Menge ausgeschiedenen braunen Flocken, Ausschütteln des Filtrats mit Aether und Verdunsten des Lösungsmittels. Der Rückstand stellt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem er sich ziemlich leicht löst, weisse Schüppchen vom Schmp. 160—161° dar.

Analyse: Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>.

Procente: C 71.29, H 4.95.

Gef. » » 71.30, » 5.20.

Der *p*-Dioxyphenyläther ist in Alkohol und Aether sowie in heissem Benzol leicht löslich. Seine wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht.

2.2'-Diaminophenyläther. Die durch Behandeln des 2.2'-Dinitrophenyläthers<sup>2)</sup> mit salzsaurer Zinnchlorürlösung und darauf

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1446, 2083.

<sup>2)</sup> Zur Reduction wurde die heisse alkoholische Lösung des Dinitroäthers in die Zinnchlorürlösung eingetragen. Ausser in Alkohol löst sich der Dinitroäther auch in Aether und Eisessig, noch leichter in Aceton, Essigäther und Chloroform.

Die Temperatur, bei welcher sich *o*- und *p*-Chlornitrobenzol mit *o*-Nitrophenolkalium umsetzen, liegt nicht, wie diese Berichte 29, 2083 irrthümlich angegeben, bei 140°, sondern bei 240°.

folgendes Ausfüllen des Zinns mit Schwefelwasserstoff gewonnene Flüssigkeit liefert nach dem Einengen im Schwefelwasserstoffstrom ein Chlorhydrat, aus dessen wässriger Lösung die freie Base durch Zusatz von Alkali abgeschieden wird. Dieselbe bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser farblose Nadelchen, welche bei 60° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{19}N_3O$ .

Procente: C 72.00, H 6.00, N 14.00.

Gef. » » 71.84, » 6.20, » 14.23.

Der 2.2'-Diaminophenyläther löst sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether und in Benzol. Das Chlorhydrat  $(C_6H_4NH_2)_2O \cdot 2HCl$  (Cl ber. 26.0 pCt., gef. 25.6 pCt.) stellt über Natronhydrat getrocknet feine weisse Nadeln dar, welche sich sehr leicht in Wasser lösen.

Durch vierstündiges Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° im geschlossenen Rohr erleidet die Base keine Veränderung. In saurer Lösung mit 2 Mol. Natriumnitrit versetzt, geht sie glatt in eine (nicht isolirte) Tetrazoverbindung über, welche mit den gebräuchlichen Azo-Componenten gelbe bis rothe Farbstoffe liefert.

2-Nitro-4-phenyläthercarbonsäure. Um diese Säure zu gewinnen, erhitzen wir 1 Theil des Kaliumsalzes der 4-Chlor-3-nitrobenzoësäure mit 2 Theilen Phenolkalium, welches zuvor in 4 Theilen Phenol gelöst worden war, unter beständigem Umrühren 3—4 Stunden lang im Oelbad auf 140°. Dann wurde die Schmelze in eine zur Zersetzung des überschüssigen Phenolkaliums eben ausreichende Menge verdünnter Salzsäure eingetragen, und der grössere Theil des Phenols durch Abblasen mit Wasserdampf, der Rest durch Ausschütteln mit Aether entfernt. Das nach dem Einengen der wässrigen Lösung auskrystallisirte, dunkel gefärbte Kaliumsalz wurde von der anhängenden Mutterlauge getrennt, in Wasser gelöst und durch Zusatz von Chlorbaryum in das schwer lösliche Baryumsalz übergeführt. Aus der heissen wässrigen Lösung des zuvor durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 96-procentigem Alkohol gereinigten Baryumsalzes schieden wir die freie Säure durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und dann aus Toluol erhielten wir die Säure in Form weisser, undeutlicher Krystälchen, welche vor der Verbrennung bei 110° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9NO_5$ .

Procente: C 60.23, H 3.48, N 5.41.

Gef. » » 59.92, » 3.67, » 5.60.

Die 2-Nitro-4-phenyläthercarbonsäure schmilzt bei 174—175°. Sie löst sich auch in kochendem Wasser nur schwer, dagegen sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas weniger leicht in Benzol und Toluol. Das aus dem letztgenannten Lösungsmittel ausgeschiedene

und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Präparat enthielt auf 2 Mol. Säure 1 Mol. Krystalltoluol.

Das Baryumsalz,  $(C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_3 \cdot (NO_2) \cdot COO)_2Ba$ , ist in kochendem Wasser sehr schwer, in kochendem Alkohol etwas leichter löslich und krystallisiert aus letzterem wasserfrei in Form feiner weisser Schüppchen (Ba: ber. 20.96 pCt, gef. 20.80 pCt.)

4-Nitro-2-phenyläthercarbonsäure. Die auf analoge Weise aus dem Kaliumsalz der 2-Chlor-5-nitrobenzoesäure erhaltene Säure fällt beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung in Form weisser, undeutlicher Kryställchen aus, welche bei 171—172° schmelzen.

Die Analyse ergab:

Procente: N 5.61.

In Bezug auf Löslichkeitsverhältnisse etc. unterscheidet sich diese Säure nur wenig von der vorstehend beschriebenen Isomeren.

In dem aus 90%igem Alkohol in feinen, weissen Nadeln krystallisirenden Baryumsalz fanden wir 21,0 pCt. Ba.

Unter denselben Bedingungen wie die genannten Chlornitrobenzoesäuren setzen sich auch die durch Behandeln von *o*- und *p*-Chlornitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure entstehenden Sulfosäuren mit Phenolkalium um.

2-Nitro-4-phenyläthersulfosäure. Bei der Verarbeitung des Kaliumsalzes der 4-Chlor-3-nitrobenzolsulfosäure<sup>1)</sup> auf die phenoxylirte Sulfosäure wichen wir von dem für die Gewinnung der entsprechenden Carbonsäure benutzten Verfahren nur in soweit ab, als wir das Baryumsalz durch blosses Umkrystallisiren aus Wasser reinigten und dann mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzten. Die von Baryumsulfat abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand mit Benzol ausgekocht, aus welchem die Säure beim Erkalten in weissen Schuppen anschießt.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_9NSO_6$ .

Procente: N 4.75, S 10.85.

Gef. » » 4.99, » 10.77.

Die 2-Nitro-4-phenyläthersulfosäure schmilzt bei 89—90° und färbt sich bei stärkerem Erhitzen dunkel.

Sie löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, weniger leicht in heissem Benzol, aus welchem sie in Verbindung mit Krystallbenzol ausfällt.

Das Kaliumsalz  $C_6H_5OC_6H_3(NO_2)SO_3K$  (K Ber. 11.71 pCt., Gef. 11.61 pCt.) krystallisiert aus 90 proc. Alkohol in feinen weissen Blättchen, während das schwer lösliche Baryumsalz (Ba: Ber. 18.9 pCt.

<sup>1)</sup> P. Fischer, diese Berichte 24, 3186. Bei der Herstellung unseres Präparats gingen wir von reinem *o*-Chlornitrobenzol aus.



Gef. 18.6 pCt.) aus heissem Wasser in Form kleiner Spiesse erhalten wird.

**4-Nitro-2-phenyläthersulfosäure.** Die aus dem Kaliumsalz der 2-Chlor-5-nitrobenzolsulfosäure erhaltene phenoxylierte Säure scheidet sich aus ihrer concentrirten wässrigen Lösung in feinen, weissen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 220° liegt.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab:

Procente: S 11,0

Ausser in Wasser löst sich die Säure auch leicht in Alkohol.

Das bei 100° getrocknete Baryumsalz enthielt 18,55 pCt. Ba.

Stuttgart, Chem.-techn. Lab. der Techn. Hochschule.

### 133. B. Kuriloff: Titrimetrische Bestimmung von Gemischen aus Aethylalkohol und Essigsäureäthylester.

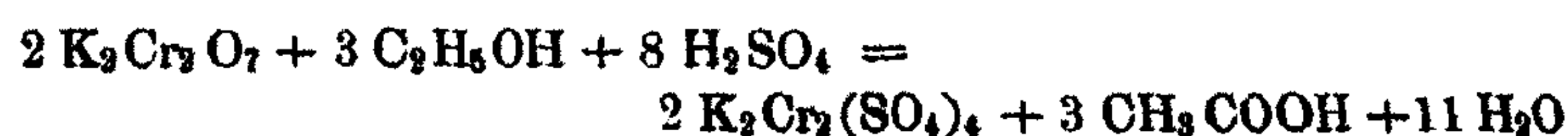
(Eingegangen am 1. April.)

Im Verlauf von Versuchen über chemische Gleichgewichte kam ich in die Lage, Gemische aus Essigsäureäthylester, Essigsäure, Aethylalkohol und Wasser analysiren zu müssen. Für die Bestimmung der Essigsäure kann man die gewöhnliche Titration anwenden, aber für die anderen Theile des Gemisches giebt es keine derartig einfache Methode. Man bestimmt Alkohol durch Titration entweder mit Kaliumpermanganat oder durch Oxydation mit Chromsäure. Die zweite Methode ist jedenfalls der ersten vorzuziehen, da wir im ersten Falle nicht wissen, was für Producte beim Prozesse gebildet werden, und daher nicht im Stande sind, die Bedingungen des Verlaufs der Reaction ganz sicher festzustellen. Die zweite Methode ist von H. Bourcart geprüft, aber seine Daten sind nicht sonderlich gut, und auch mir gelang es nicht, befriedigende Zahlen zu erhalten, wenn ich genau nach seinen Angaben arbeitete. Es wurde immer 1 bis 1½ pCt. Alkohol zu wenig gefunden, der sich also der Operation durch die Chromsäure entzogen hatte.

Für meine Analyse nahm ich käuflichen absoluten Alkohol, der mit Kalk gekocht und abdestillirt wurde. Nach dem Volumgewicht  $d_{15}^{15} = \frac{7.9564}{9.9764} = 0.79829$  enthielt er 98.9 pCt. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Die Kaliumbichromatlösung enthielt etwa 1 g Kaliumbichromat in 100 ccm, die Schwefelsäure war mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Wasser verdünnt, die Thiosulfatlösung war 0.118-fach normal und die Jodlösung für die Zurücktitration etwa 1/50-normal.

Die Lösungen der Chromsäure und des Thiosulfats sind so ausgewählt, dass 25 ccm der ersten 45.55 ccm der zweiten entsprechen.

Behufs Analyse wurden 25 ccm der Alkohollösung, die etwa 0.1 g Alkohol enthielten, in eine dickwandige Flasche von 200 ccm Inhalt gebracht, und 25 resp. 50 ccm der Chromsäurelösung zugefügt. Es wurden gewöhnlich mehrere Flaschen gleichzeitig vorbereitet und zusammen erwärmt. Nach mehreren Versuchen, bei denen sich die Dauer der Erwärmung sowohl wie die Concentration der Schwefelsäure änderten, habe ich folgende Bedingungen der Reaction gefunden. Erstens, man muss die Concentration der Schwefelsäure und Kaliumbichromatlösung so wählen, wie oben angegeben ist. Zweitens, man muss die Flaschen im kochenden Wasserbade etwa 12 bis 48 Stunden lang erhitzen. Beim Erhitzen wurden die Flaschen mit gewöhnlichen Korkstopfen versehen und mit Fäden zugebunden. Nach dem Abkühlen wurde der Flascheninhalt in ein grosses Glas gebracht, in welchem nach dem Zufügen der Jodkaliumlösung mit der Thiosulfatlösung titirt wurde. Die Analysen wurden unter Zugrundelegung der Formel

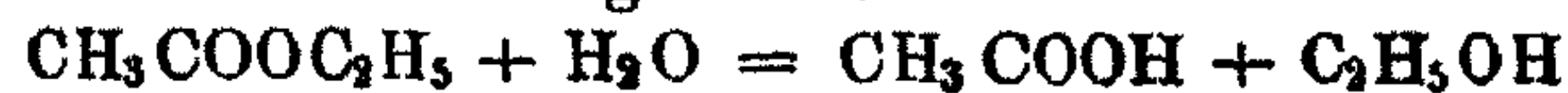


berechnet.

Die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, dass die gefundenen Alkoholmengen erst die richtigen sind, wenn mehrere Stunden lang erwärmt worden ist. Die Oxydation geht nicht weiter, als bis zur Essigsäure.

Dauer d. Erwärmung in Stunden		Menge des Alkohols in g		
		gefunden	angewandt	Differenz
1.	1	0.1197	0.1223	- 0.0026
2.	3	0.1215	0.1223	- 0.0008
3.	6	0.0760	0.0764	- 0.0004
4.	12	0.0762	0.0764	- 0.0002
5.	18	0.0769	0.0764	+ 0.0005
6.	18	0.1526	0.1529	- 0.0003
7.	27	0.1534	0.1529	+ 0.0005
8.	48	0.1531	0.1529	+ 0.0002

Die Oxydation des Esters durch die Chromsäure verläuft in der Weise, dass zuerst Verseifung eintritt:



und nachher der freie Alkohol oxydirt wird. Die Oxydation und darauf folgende Titration werden gerade so durchgeführt wie beim Alkohol. Dass die Oxydation nur bis zur Essigsäure geht, folgt aus den folgenden Versuchen.

Dauer d. Erwärmung in Stunden		Menge d. Esters		
		gefunden	angewandt	Differenz
1.	12	0.0988	0.0944	- 0.0006
2.	24	0.0945	0.0944	+ 0.0001
3.	24	0.1490	0.1496	- 0.0006
4.	27	0.1504	0.1496	+ 0.0008
5.	72	0.1502	0.1496	+ 0.0006

Die Verseifung mit Baryumhydroxyd ist, wie bekannt, eine andere Methode, den Ester zu analysiren. Die Verseifung wurde in denselben Flaschen wie die Oxydation durchgeführt, und in diesem Falle habe ich mich nachher überzeugt, dass Erwärmung mit Barytwasser keine merkliche Wirkung auf Glas ausübt. Nach dem Erwärmen wurde die Lösung mit einer überschüssigen, gemessenen Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure versetzt, und dann mit  $\frac{1}{40}$ -n-Barytwasser zurücktitrirt. Ich habe diese Methode mit der Oxydationsmethode verglichen und folgende Zahlen für dieselbe analysirte Menge des Esters bekommen.

1. Verseifungsmethode.			2. Oxydationsmethode
Dauer d. Erwärmung in Stunden	Menge d. Esters gefunden		
1. 1	0.1381		0.1379
1. 2	0.1393		0.1368
3. 6	0.1370		0.1376
	Mittel 0.1381		Mittel 0.1374

Aus diesen Zahlen sieht man schon, dass die Oxydationsmethode für die Bestimmung des Esters der Verseifungsmethode vorzuziehen ist.

Für die Analyse des Gemisches aus Alkohol, Essigsäure und Aethylester wurden gewogene Mengen der betreffenden Substanzen in Wasser zu einem bestimmten Volum gelöst. Die Analyse wurde in drei Portionen durchgeführt: eine derselben diente zur Titration der freien Essigsäure mit Barytwasser, eine zweite für die Verseifung mit Barytwasser, um die Menge des Esters zu bestimmen, und eine dritte für die Oxydation mit  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung, um die gesammte Menge des Alkohols, des freien und des im Ester enthaltenen, zu bestimmen.

	Essigsäure	Aethylester	Alkohol
angewandt	0.2544	0.1398	0.1624
gefunden	0.2530	0.1390	0.1638
Differenz	- 0.0014	- 0.0008	+ 0.0014

Dieses Resultat ist in Anbetracht der Schwierigkeit einer derartigen Analyse als ein befriedigendes zu bezeichnen. Hrn. Professor Küster danke ich für das freundliche Interesse, das er dieser Untersuchung entgegengebracht hat.

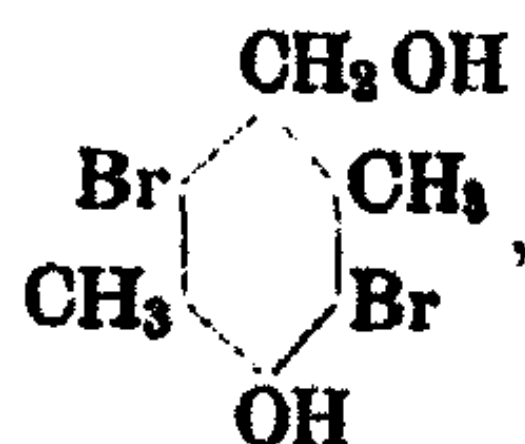
Göttingen, im December 1896. Institut f. d. Physik. Chemie.



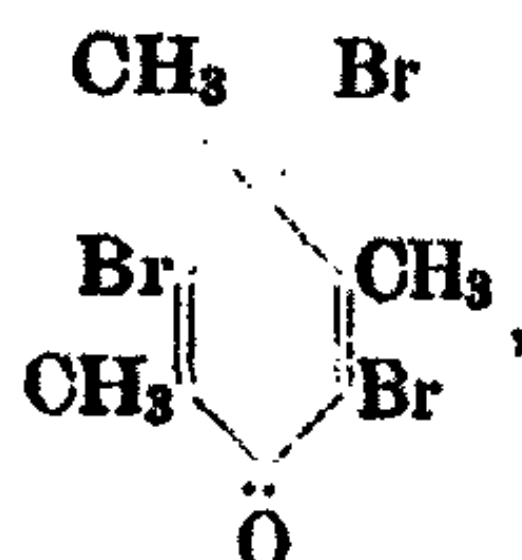
134. K. Auwers: Weiteres über die Constitution des  
Dibrompseudocumenolbromids und ähnlicher Verbindungen.

(Eingegangen am 1. April.)

In meiner letzten Mittheilung<sup>1)</sup> über das aus dem Pseudocumenol entstehende Tribromderivat  $C_9H_9Br_3O$  habe ich gemeinsam mit F. Baum nachgewiesen, dass die Umwandlungsproducte, welche aus diesem Körper unter dem Einfluss von Wasser oder Alkohol entstehen, der Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohol,



und seine Alkoholäther sind. Bewiesen wurde dies in erster Linie durch die Synthese des genannten Alkohols aus dem *p*-Xylol, welche keinen Zweifel an der Constitution der Verbindung liess. In diesem Ergebniss erblickte ich eine Bestätigung der von Zincke für den Tribromkörper vorgeschlagenen Formel



und versuchte die mannigfaltigen, eigenartigen Umsetzungen der Verbindung mit Hilfe dieser Formel verständlich zu machen.

Weitere Untersuchungen haben die Richtigkeit der Ansichten über die Constitution jener Umwandlungsproducte von Neuem dargethan, gleichzeitig aber Thatsachen aufgedeckt, welche mit der Zincke'schen Formel des Tribromderivats kaum vereinbar sind. Schon früher habe ich für den Bromkörper Formeln mit einer Hydroxylgruppe in Erwägung gezogen, jedoch schien mir die Ketonformel von Zincke den Vorzug zu verdienen. Neuerdings bin ich aber durch das Studium der Verbindungen, welche aus dem Tribromderivat und tertiären Basen entstehen, veranlasst worden, den Bromkörper erneut auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe zu prüfen, und habe dabei eine Reihe von Beobachtungen gemacht, die in der That für die Anwesenheit eines Hydroxyls sprechen.

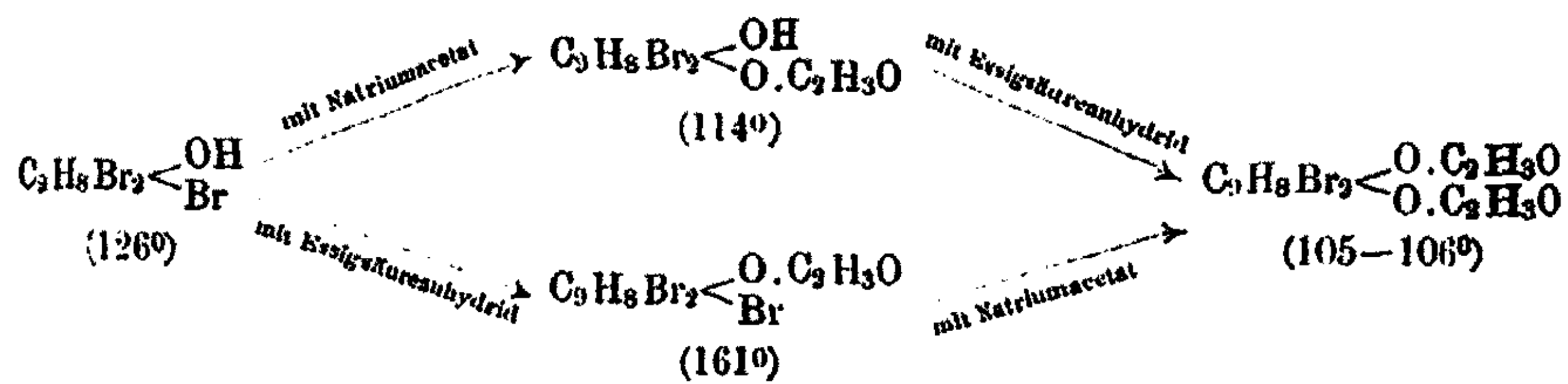
Kocht man nämlich das Tribromderivat  $C_9H_9Br_3O$  einige Zeit mit Essigsäureanhydrid, so wird in ihm ein Wasserstoffatom durch eine Acetylgruppe ersetzt, und man erhält ein gut krystallisirendes

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2329.

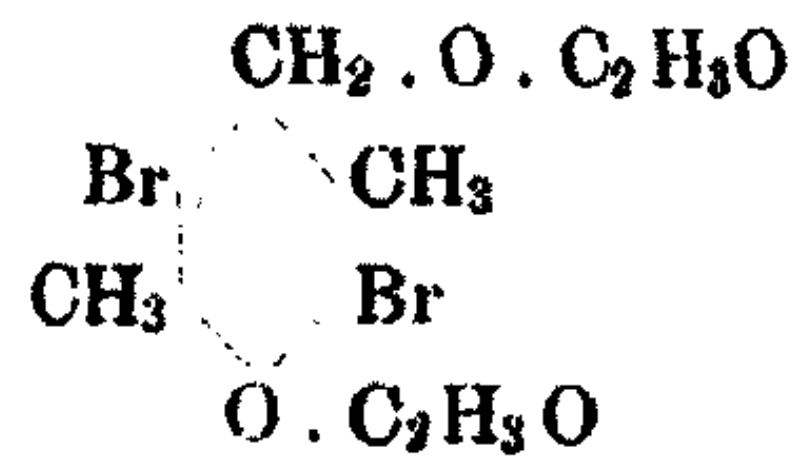
Monoacetat,  $C_9H_8(C_2H_3O)Br_3O$ , vom Schmp.  $161^\circ$ . In dieser Verbindung ist das Bromatom, dessen Reaktionsfähigkeit für die Ausgangssubstanz charakteristisch ist, noch erhalten, doch ist seine Beweglichkeit bedeutend herabgemindert. Während beispielsweise das ursprüngliche Tribromid schon beim Auflösen in kaltem Alkohol dieses Bromatom gegen einen Alkoholrest austauscht, kann die acetylierte Verbindung aus siedendem Alkohol umkrystallisiert werden, und erst bei stundenlangem Kochen mit Alkohol vollzieht sich langsam der Ersatz des Bromatoms durch Aethoxyl. Ebenso reagiert das Tribromid in heisser essigsaurer Lösung augenblicklich mit Natriumacetat unter Bildung des bereits früher beschriebenen Acetats  $C_9H_8Br_2(O.C_2H_3O)O$  vom Schmp.  $114^\circ$ , während es wiederum bei dem acetylierten Bromid längeren Kochens bedarf, um die analoge Umwandlung in ein Diacetat,  $C_9H_8(C_2H_3O)Br_2(O.C_2H_3O)O$ , Schmp.  $105-106^\circ$ , zu bewirken.

Das gleiche Diacetat entsteht, wenn man das bei  $114^\circ$  schmelzende Monoacetat mit Essigsäureanhydrid kocht. Die Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Verbindungen wurde durch eine genaue Vergleichung und durch Bestimmungen des Bromgehalts festgestellt.

Nimmt man in dem Tribromderivat eine Hydroxylgruppe an, so entsprechen diese Umwandlungen folgendem Schema:



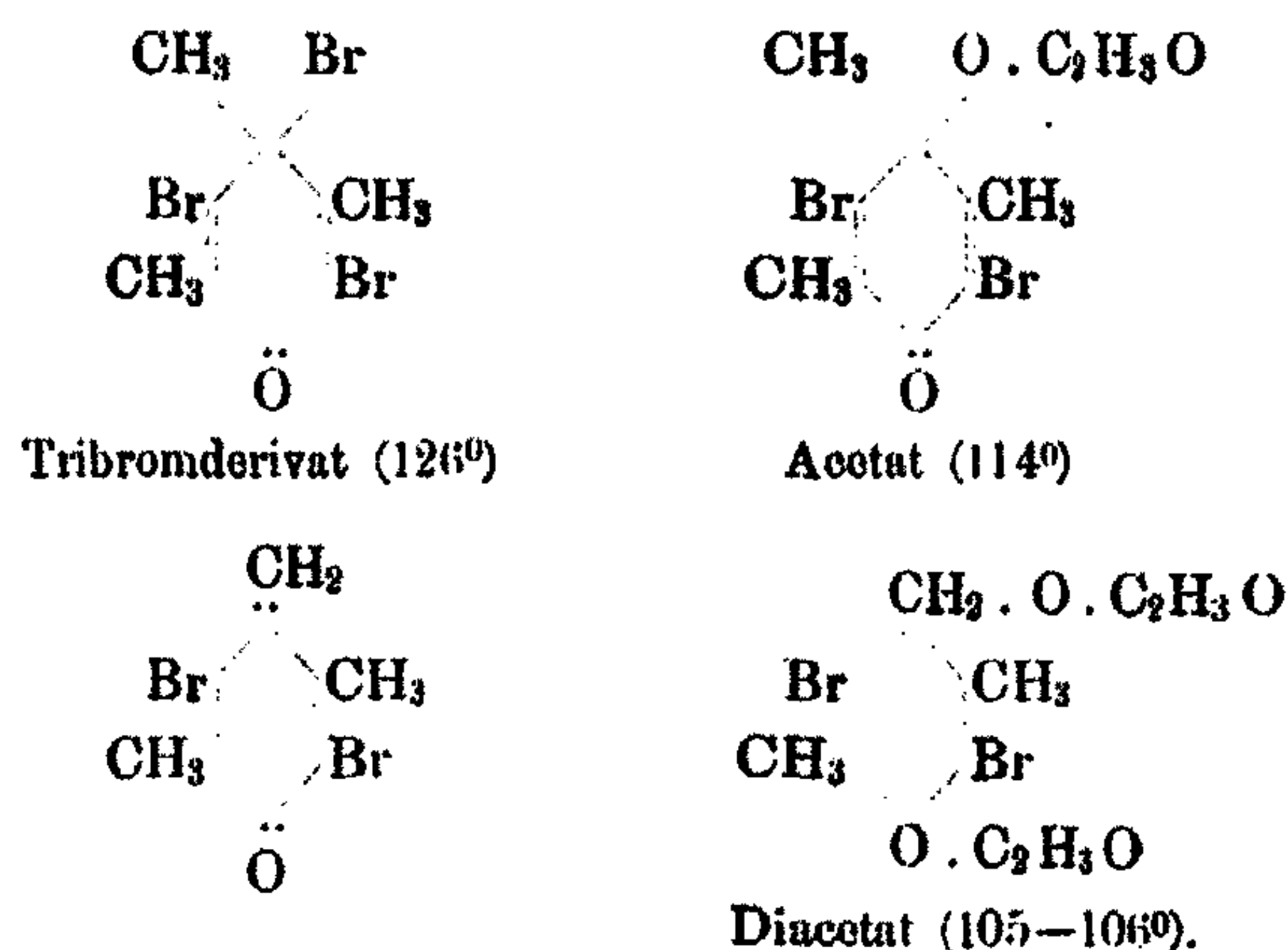
Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird die Diacetylverbindung rasch in den Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohol übergeführt; es liegt also anscheinend nahe, sie als Diacetat dieses Oxyalkohols aufzufassen und ihr dementsprechend die Formel



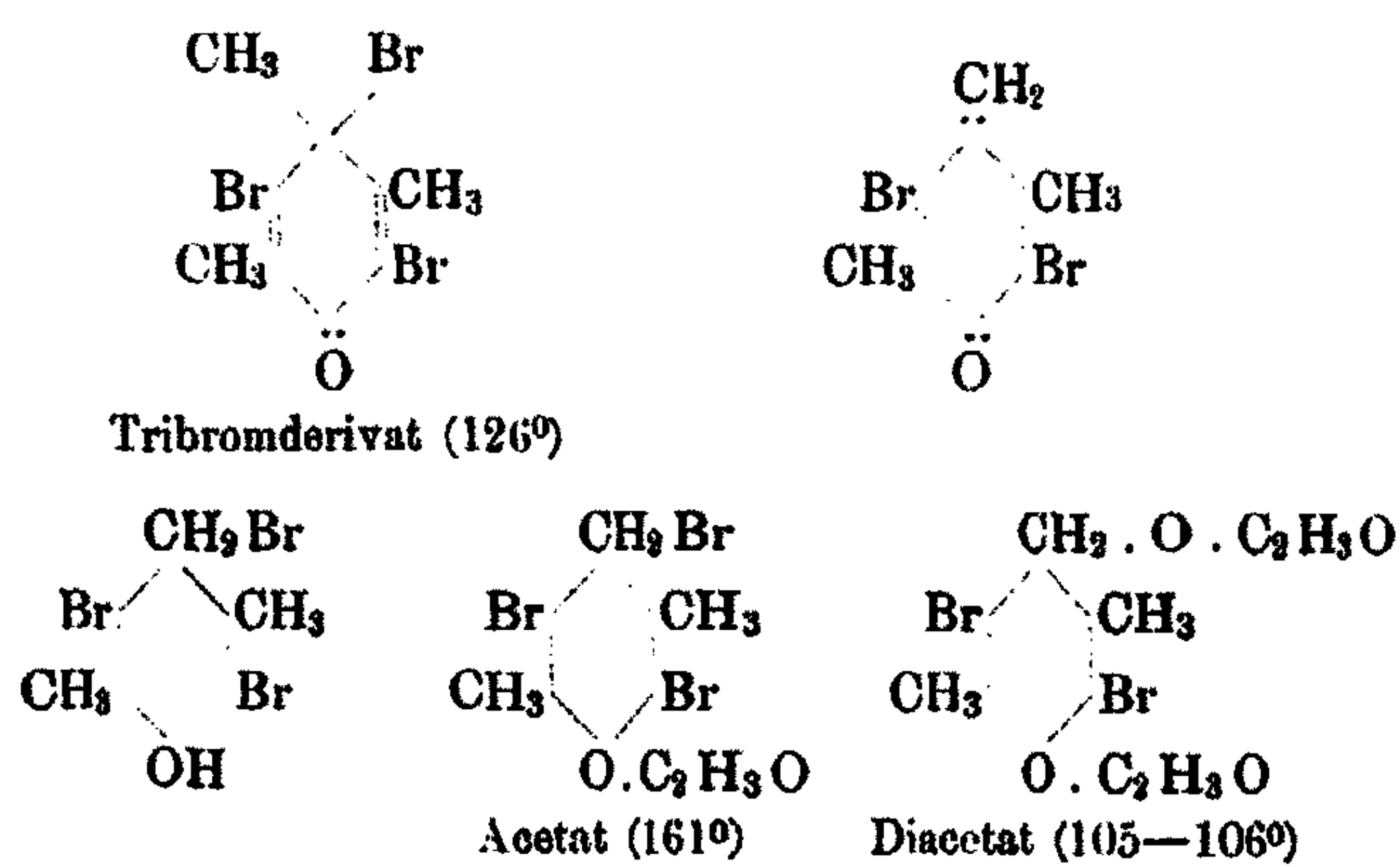
zu ertheilen.

Will man die Entstehung eines derartigen Diacetats aus der Zincke'schen Ketonformel des Tribromderivats ableiten, so ist man genöthigt, eine Reihe hypothetischer Zwischenproducte anzunehmen. Bei der ersten Bildungsweise könnte man sich denken, dass das zu-

nächst entstandene Monoacetat (114<sup>o</sup>) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Essigsäure abspalte, und sich darauf ein Molekül Essigsäureanhydrid an das hypothetische Methylenchinon anlagere, wie es folgende Formeln veranschaulichen:



Bei der zweiten Reihenfolge von Reactionen hätte man beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Abspaltung und Wiederanlagerung von Bromwasserstoff und darauf folgende schrittweise Acetylierung im Sinne folgender Formeln anzunehmen:

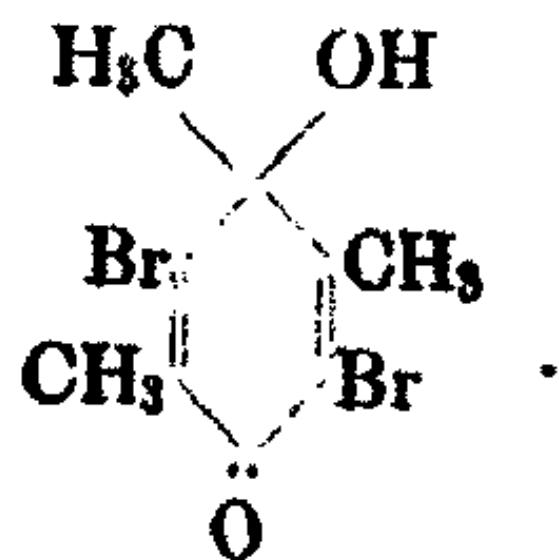


Ueber die Wahrscheinlichkeit oder Unwahrscheinlichkeit derartiger Umlagerungen lässt sich schwer urtheilen, da analoge Fälle fehlen, doch lässt sich, wie man sieht, die Bildung des Diacetats nur gezwungen mit der Ketonformel des Tribromderivats in Einklang bringen.

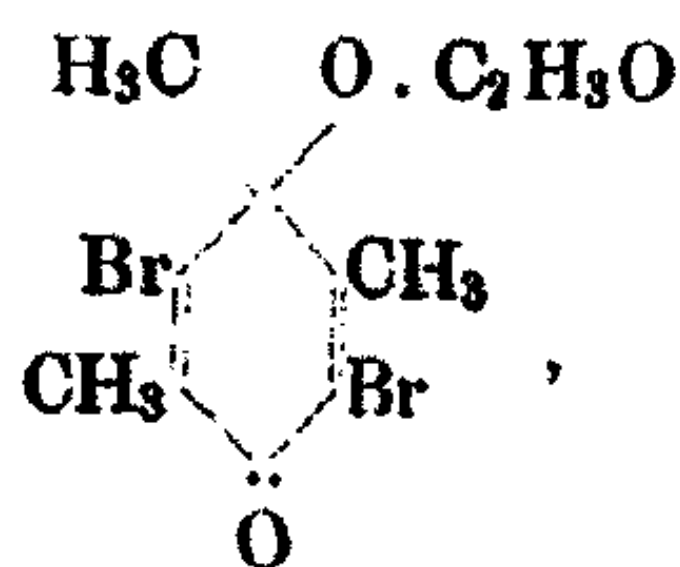
Von Wichtigkeit für die Beurtheilung dieser ist ferner eine Verbindung, welche isomer mit dem Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohol,



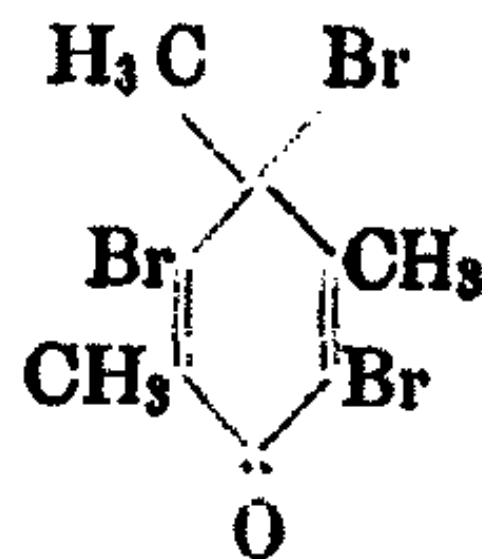
aber unlöslich in Alkalien ist. Zincke<sup>1)</sup> erhielt diese Substanz durch Behandlung von Dibrompseudocumenol mit Salpetersäure und gab ihr die Formel



Wie ich neuerdings gefunden habe, entsteht derselbe Körper, wenn man das früher<sup>2)</sup> von mir beschriebene alkalilösliche Nitrat des Dibrompseudocumenols — Schmp. 102—103° — in indifferenten Mitteln über 100° erhitzt. (Vgl. die zweite der folgenden Mittheilungen). Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid liefert diese Verbindung sehr wahrscheinlich ein Monoacetylderivat — die Brombestimmung hat noch nicht ganz scharf gestimmt —, das gegen 95° schmilzt. Diese Verbindung,



sollte identisch sein mit dem Acetat, welches durch Einwirkung von Natriumacetat auf das Dibrompseudocumenolbromid entsteht, wenn für dieses die Zincke'sche Ketonformel



zutreffend wäre. Beide Verbindungen sind indessen verschieden von einander.

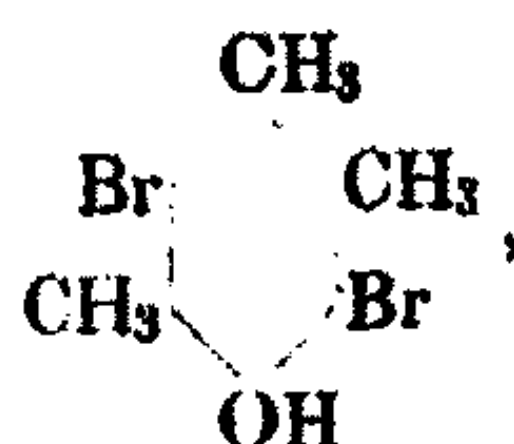
Da der Zincke'sche Oxykörper auch bei andauerndem Kochen mit Essigsäureanhydrid nur eine Acetylgruppe aufnimmt, so besitzt die von Zincke ihm gegebene Formel vorläufig die grösste Berechtigung. In demselben Maasse verliert aber das Zincke'sche Schema für das Tribromderivat an Wahrscheinlichkeit, und erwächst die Aufgabe, nach einem anderen Ausdruck für die Constitution dieses Körpers zu suchen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3125.

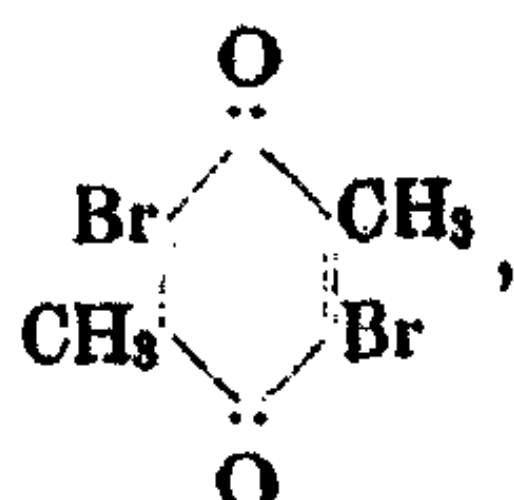
<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1107.

Ich habe daher eine weitere Reihe von Versuchen angestellt, um zu prüfen, ob eine der theoretisch möglichen hydroxylhaltigen Formeln dem chemischen Verhalten des Bromkörpers befriedigender Rechnung trägt, als es die Ketonformel vermag.

Bei der Aufstellung solcher Formeln ist zu bedenken, dass das Bromproduct durch Reduction in das Dibrompseudocumenol,

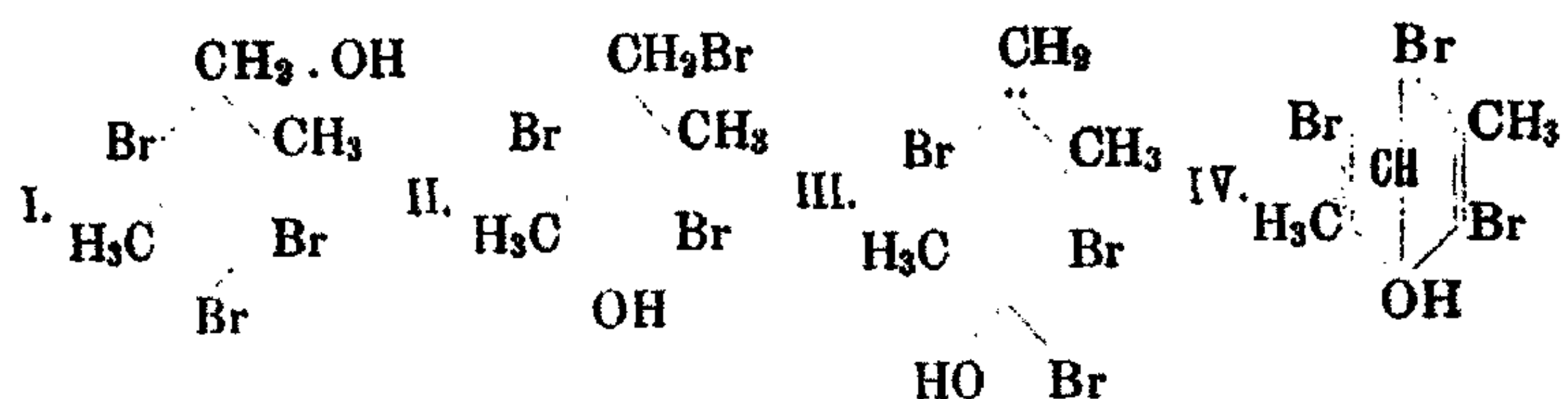


durch Oxydation in das Dibrom-*p*-xylochinon,



übergeführt wird, ausserdem leicht in den Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohol oder dessen Derivate verwandelt werden kann.

Es können daher nur solche Formeln in Betracht kommen, welche die Substituenten CH<sub>2</sub>, Br und OH in irgendwelcher Bindung an zwei paraständigen Kohlenstoffatomen des Benzolringes enthalten. Nach den jetzigen theoretischen Anschauungen sind in erster Linie vier Formeln denkbar, die dieser Bedingung genügen:

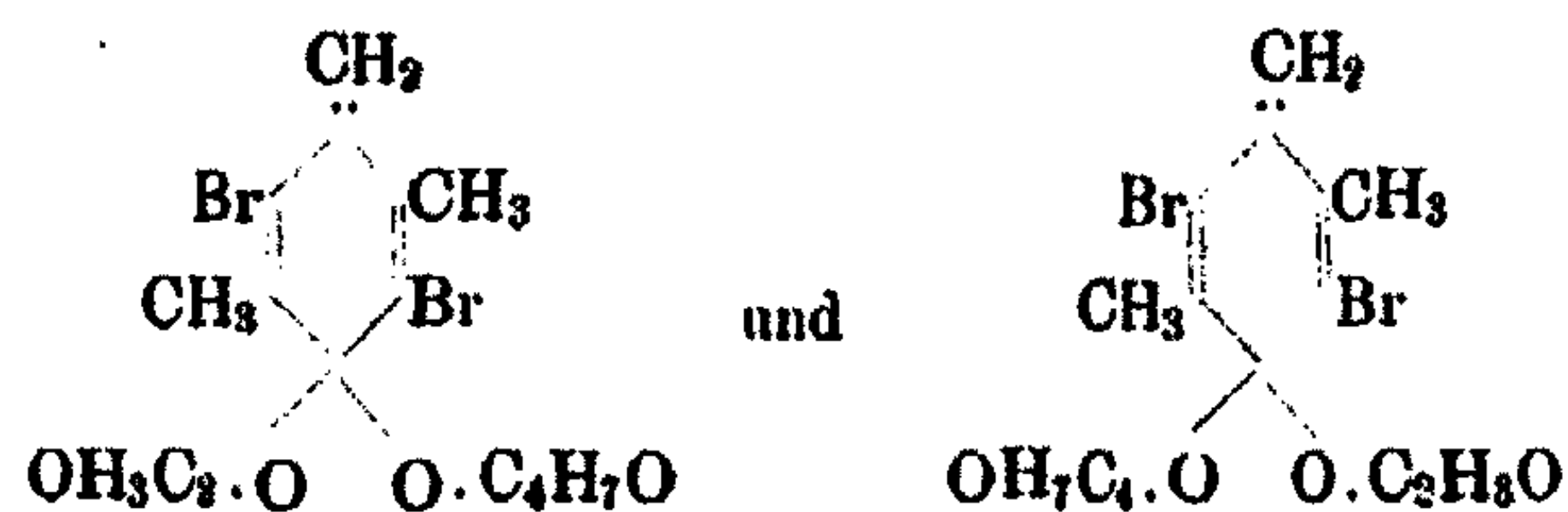


Formel I ist auszuschliessen, da sie sowohl mit der Bildungsweise wie mit den Umsetzungen des Körpers in Widerspruch steht. Formel II würde sich den Umwandlungen der Verbindung gut anpassen, lässt jedoch unerklärt, warum der Körper in Alkalien unlöslich ist, ebenso das Acetat vom Schmp. 114° u. s. w. Zudem kommt diese Formel sehr wahrscheinlich dem früher<sup>1)</sup> beschriebenen isomeren, alkalilöslichen Körper vom Schmp. 181° zu.

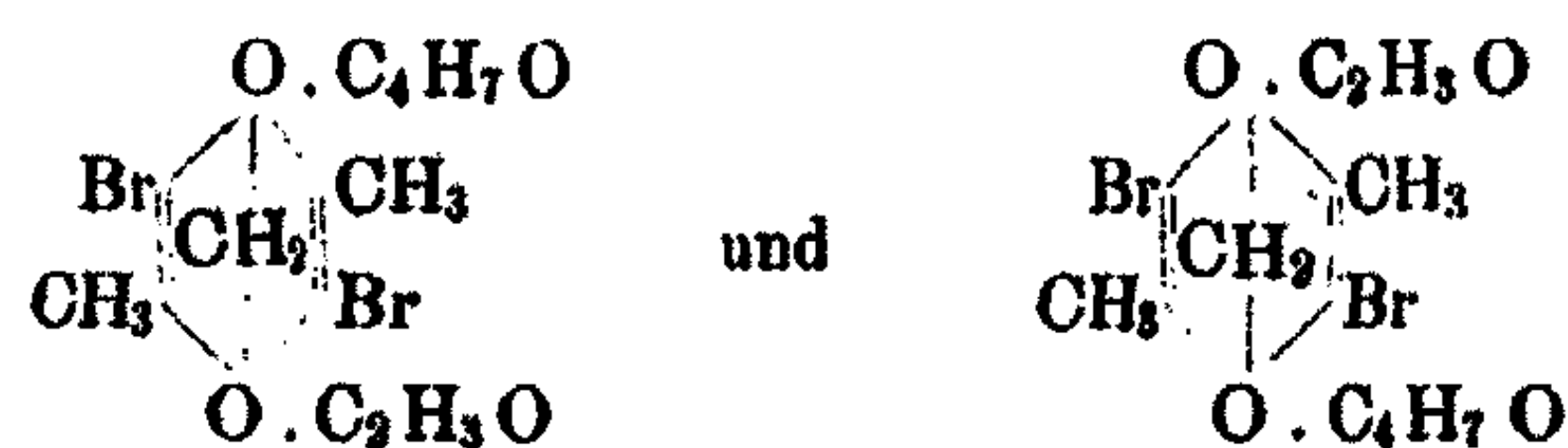
Eine Entscheidung zwischen den übrig bleibenden Formeln III und IV wurde auf folgendem Wege erstrebt: Behandelt man das Tribromderivat zunächst mit einem Säureanhydrid, etwa Essigsäure-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1120, 2347.

anhydrid und ersetzt dann das Bromatom durch den Rest einer anderen Säure, etwa der Isobuttersäure, so erhält man einen gemischten Ester. Lässt man ein zweites Mal zuerst Isobuttersäureanhydrid einwirken und führt dann den Essigsäurerest ein, so muss, falls keine Umlagerung eintritt, trotz der Verschiedenheit der beiden Säurereste doch, wie im Falle des Diacetats, das gleiche Product entstehen, wenn eine der beiden Formeln richtig ist. Dass nämlich die Formeln

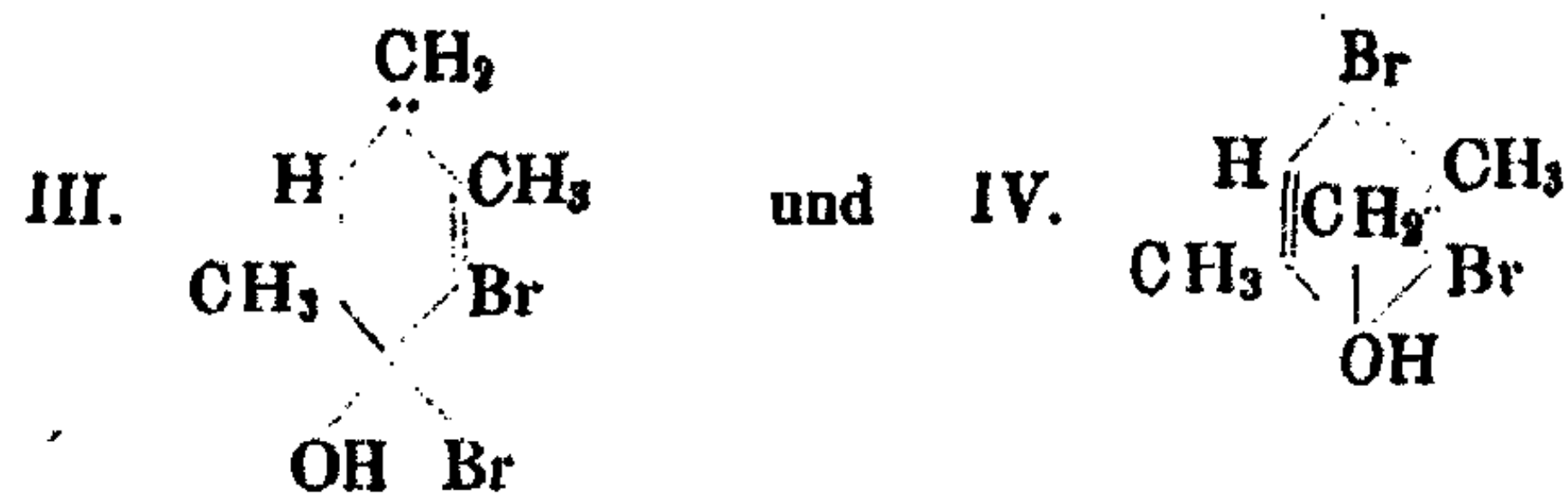


sich nur durch die ungleiche Anordnung der Substituenten an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom unterscheiden, die höchstens eine optische Isomerie bedingen könnte, ist ohne Weiteres ersichtlich. Aber auch die Formeln



sind identisch, wie man zumal am Modell leicht einsieht.

Diese Verhältnisse ändern sich, wenn die Formel des ursprünglichen Bromkörpers nicht wie im vorliegenden Fall symmetrisch ist. Eine solche Verbindung liegt beispielsweise in einem aus *p*-Xylenol auf Umwegen erhältlichen Körper vor, der sich von dem Dibrompseudocumenolbromid nur durch den Mindergehalt von einem Bromatom unterscheidet, und das gleiche chemische Verhalten zeigt. (Vgl. die folgende Mittheilung.) Für dieses Derivat würden die entsprechenden Formeln III und IV folgendes Aussehen annehmen:



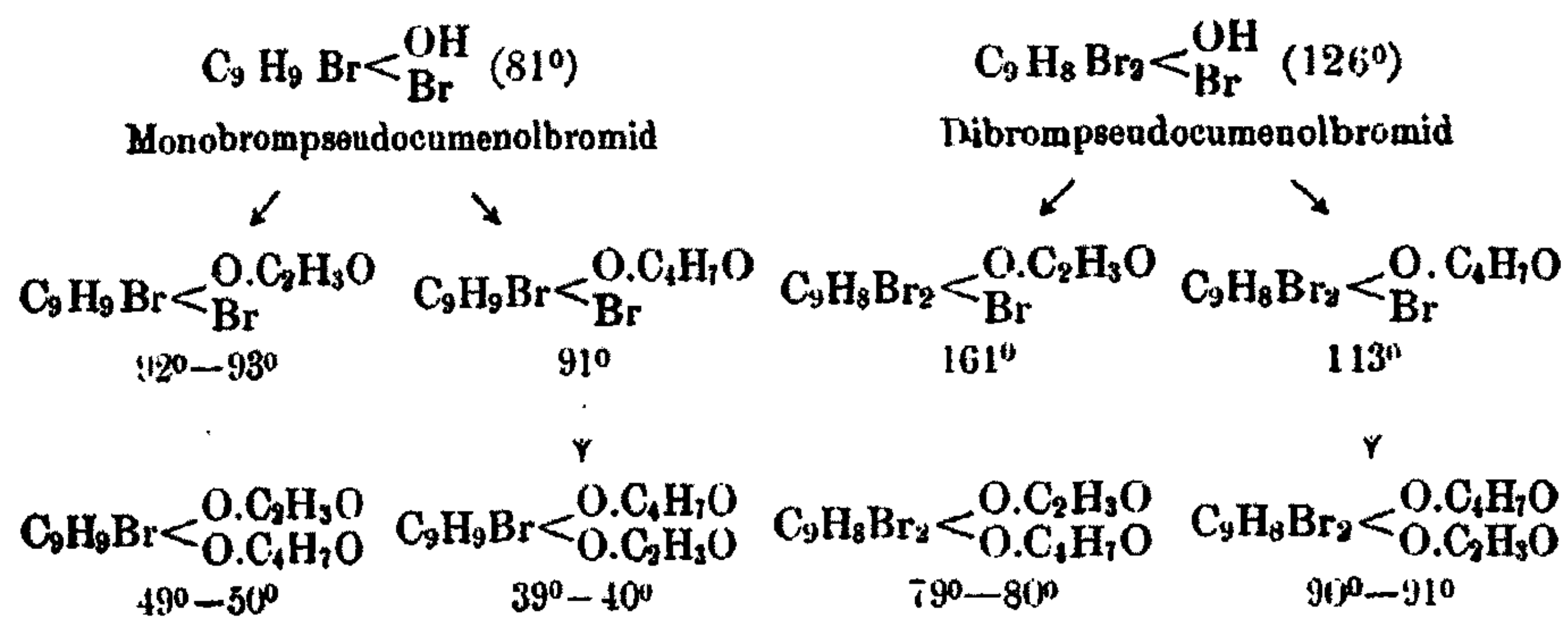
Man sieht sofort, dass aus diesem Bromderivat nur, wenn Formel III richtig ist, auf den verschiedenen Wegen identische gemischte Ester entstehen können; dass diese Producte dagegen verschieden sein sollten, wenn Formel IV zutreffend ist, da in dieser



Formel die beiden in Frage kommenden para-ständigen Kohlenstoffatome nicht mehr gleichwerthig sind.

Zur Durchführung der angedeuteten Versuche, bei der mich die Hrn. H. Ercklentz, und N. L. Sheldon unterstützten, wurden das Dibrom- und das Monobrom-Pseudocumenolbromid durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Isobuttersäureanhydrid in ihre Acetyl- und Isobutyryl-Verbindungen übergeführt. Die Acetyl- und Isobutyryl-Verbindungen überführte man darauf in benzolischer Lösung mit genau der äquivalenten Menge isobuttersaurem Silber auf dem Wasserbade, bis vollkommene Umsetzung stattgefunden hatte, und in analoger Weise wurden die Isobutyryl-Verbindungen durch essigsäures Silber gleichfalls in gemischte Säureester verwandelt.

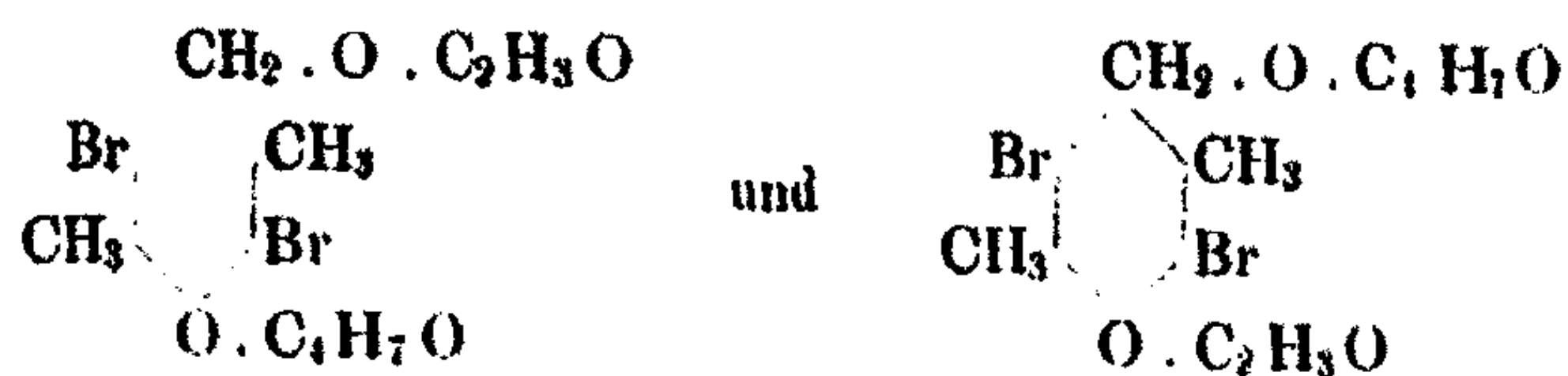
Ueber die bei diesen Operationen gewonnenen Verbindungen, die sämmtlich analysirt worden sind, und deren Schmelzpunkte giebt folgende Tabelle eine Uebersicht:



Wie diese Zusammenstellung zeigt, sind nicht nur die auf verschiedenen Wegen aus dem unsymmetrischen Monobrompseudocumenolbromid dargestellten gemischten Ester von einander verschieden, sondern auch die analogen aus dem symmetrischen Dibrompseudocumenolbromid gewonnenen Derivate. Ein Irrthum ist ausgeschlossen, wenn auch die Schmelzpunktdifferenzen ziemlich klein sind, da die einzelnen Körper sich auch durch ihre Krystallform und andere Eigenschaften scharf von einander unterscheiden. Ueberdies sind sämmtliche Versuche mehrfach mit dem gleichen Ergebniss angestellt worden.

Diese Säureester können also direct weder von der Formel III noch von der Formel IV abgeleitet werden. Die Verschiedenheit der gemischten Säureester lässt erkennen, dass sich in den zu Grunde liegenden Dioxyverbindungen beide Hydroxylgruppen in verschiedener Bindung befinden, und dies führt, wie das Verhalten des Diacetats bei der Verseifung, zu der Annahme, dass alle diese Ester Derivate des Mono- bzw. Di-Brom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohols sind. Die Isomerie

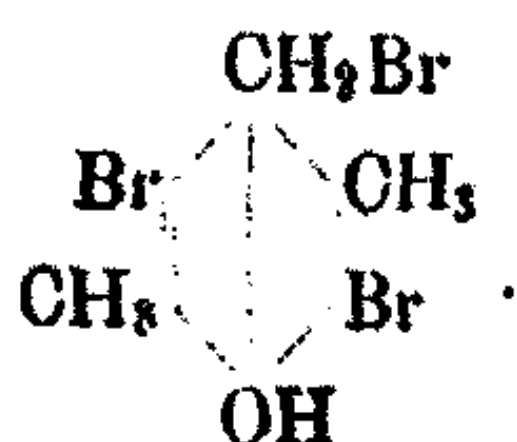
der zweifach bromirten Acetylisobutyrylverbindungen würde dann ihren Ausdruck in den Formeln



finden.

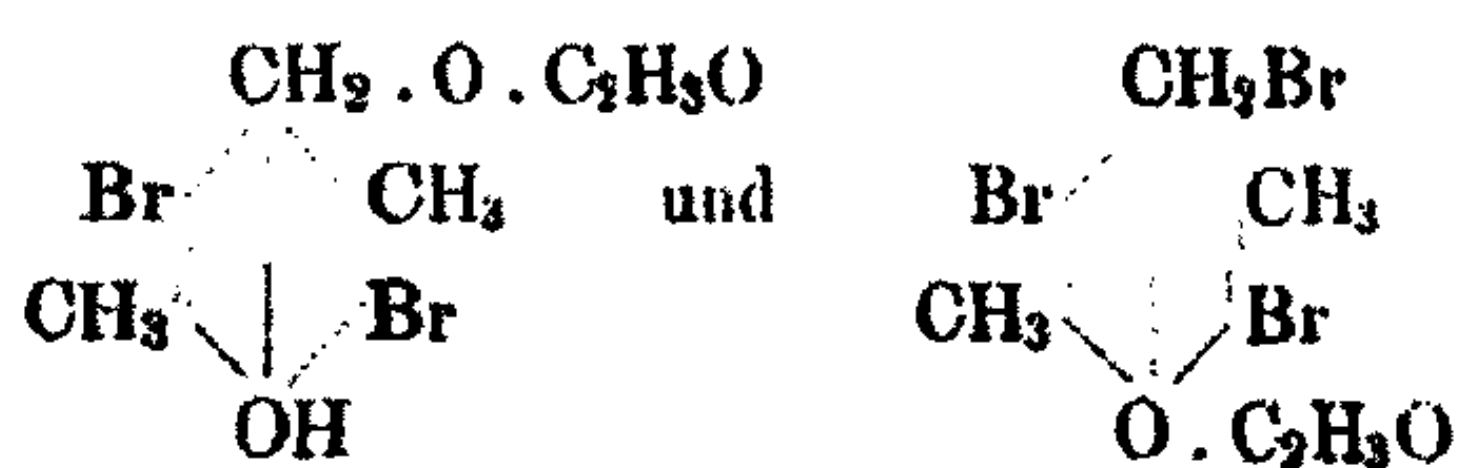
Will man daher an Formel III oder IV für das Tribromderivat festhalten, so muss man bei der Entstehung der Säureester, ebenso wie bei Benutzung der Ketonformel, Umlagerungen annehmen, auf die hier im Einzelnen nicht eingegangen werden soll.

Sämmtliche bisher besprochenen Formeln erweisen sich somit als unzureichend, um die zahlreichen, meist glatt verlaufenden und scheinbar so einfachen Umsetzungen des Dibrompseudocumenolbromids und verwandter Körper mit Sicherheit zu deuten. Eine wenigstens formale Lösung der Schwierigkeiten würde folgende, mit allem Vorbehalt gegebene Hypothese bieten: denkt man sich in der obigen Formel II eine »Parabindung«, so kommt man für das Tribromderivat zu der Formel

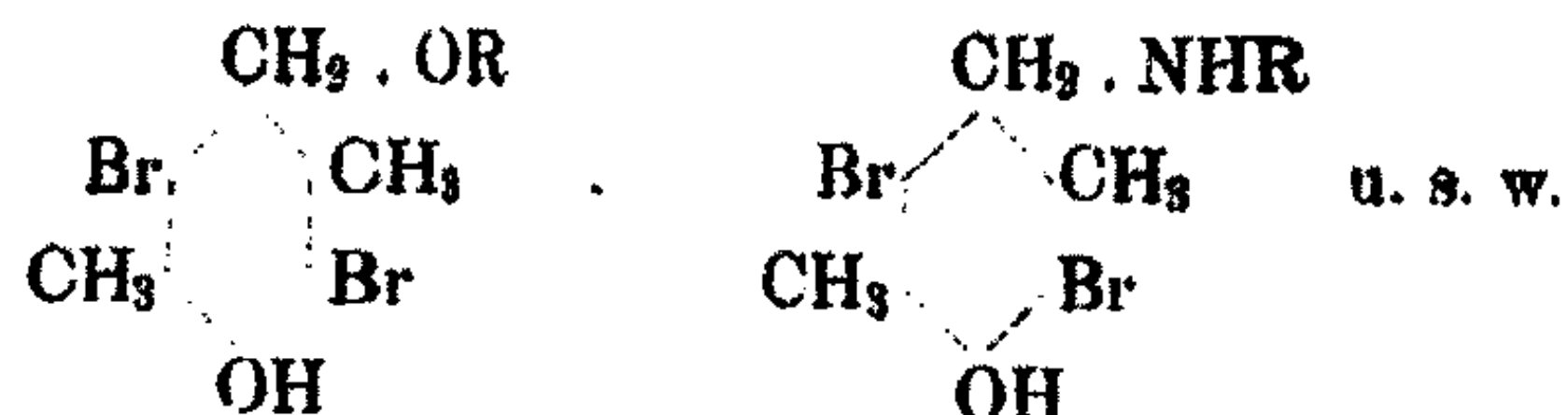


Dieses Schema trägt — vorausgesetzt, dass eine Hydroxylgruppe alkoholähnliche Functionen besitzt, wenn sie mit einem an der Parabindung beteiligten Kohlenstoffatom verknüpft ist — der Unlöslichkeit des Körpers in Alkalien Rechnung und lässt die Entstehung sowohl alkalilöslicher wie unlöslicher Umsetzungsproducte zu.

So lange nämlich bei chemischen Umwandlungen der Verbindung diese Parabindung erhalten bleibt, werden Substanzen gebildet, die ähnlichen chemischen Charakter besitzen, vor allem wie die Stammsubstanz unlöslich in Alkalien sind. Tritt dagegen bei einer Reaction eine Verschiebung der Bindungen ein, so entsteht ein gewöhnliches Benzolderivat, welches Phenolcharakter besitzt. Danach würden z. B. dem mehrfach erwähnten Acetat vom Schmp. 114° und der durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehenden Acetylverbindung vom Schmp. 161° die Formeln:



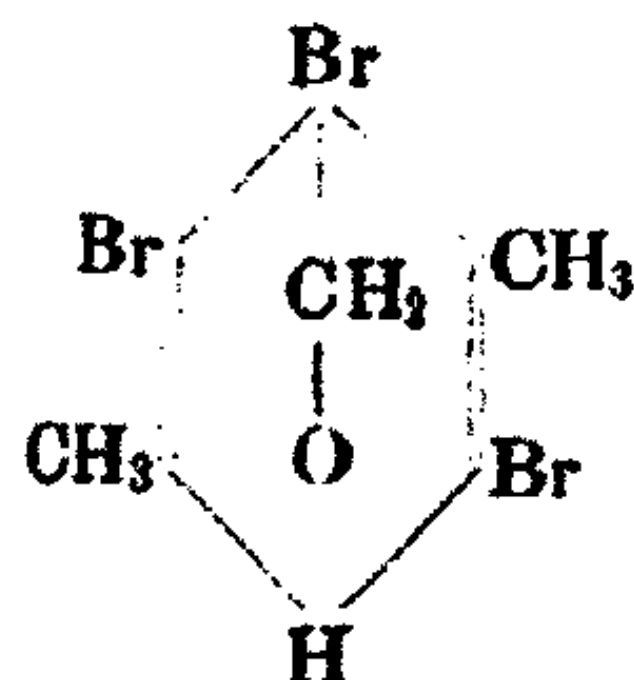
zukommen, während den alkalilöslichen Producten, die durch Einwirkung von Alkoholen, Basen u. s. w. entatehen, nach wie vor die Formeln



beizulegen wären. Ebenso ergibt sich ohne weiteres, dass die oben erwähnten gemischten Säureester isomer. nicht identisch sein müssen. Ob in diesen Estern Benzolderivate oder Substanzen mit einer Parabindung zu erblicken sind, bleibt dabei unentschieden. Es sei jedoch bereits erwähnt, dass das Verhalten des Diacetats (105—106°) gegen Brom zu Gunsten der letzteren Annahme zu sprechen scheint, denn diese Verbindung addirt unter verschiedenen Bedingungen, z. B. in essigsaurer Lösung, bei gewöhnlicher Temperatur Brom, was auf das Vorhandensein doppelter Bindungen hindeutet.

Indessen ist nicht zu verkennen, dass sich gegen die eben gegebene Formulierung der Bromverbindung schwerwiegende Einwände erheben lassen. So bleibt vor allem die auffallende Reactionsfähigkeit des Körpers nach dieser Formel unverständlich, ebenso die Abschwächung dieser Eigenschaft nach seiner Acetylierung und anderes mehr.

Zum Schlusse möge endlich noch folgende Formel Erwähnung finden.



Nach ihr erscheint das Tribromderivat als ein  $\delta$ -Oxyd. Eine Reihe von Umsetzungen des Körpers lassen sich mit Hilfe dieser Formel in einfacher Weise verstehen; doch muss man bei anderen wiederum zur Annahme ziemlich complicirter Zwischenreactionen seine Zuflucht nehmen.

Eine Discussion dieser Formel, sowie die Mittheilung der experimentellen Einzelheiten dieser Arbeit verschiebe ich bis zum Abschluss einer Anzahl weiterer Versuche, welche die Berechtigung und Brauchbarkeit der verschiedenen aufgestellten Formeln näher prüfen sollen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.



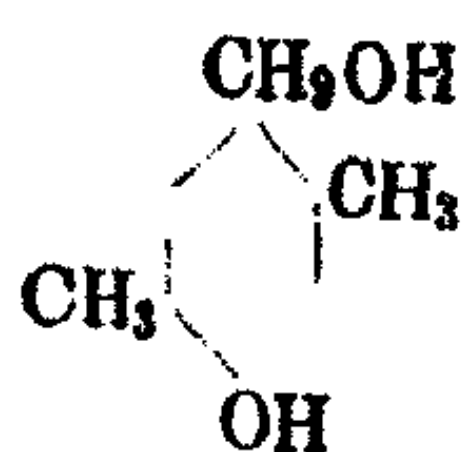
195. K. Auwers: Ueber die Einwirkung von Brom auf Phenolalkohole.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. April.)

Lässt man Brom vorsichtig auf Phenolalkohole einwirken, so entstehen, soweit meine Beobachtungen bis jetzt reichen, im Allgemeinen nicht einfache Bromsubstitutionsproducte, sondern alkalilösliche Verbindungen, welche das gleiche chemische Verhalten zeigen wie die Derivate, die durch energische Bromirung aus Pseudocumenol, *m*-Xylenol und anderen Phenolen gebildet werden.

Am genauesten habe ich vorläufig, gemeinsam mit Hrn. H. Ercklentz, das Product, welches aus Brom und *p*-Xylo-*p*-oxybenzylalkohol,



entsteht, untersucht. Löst man diesen Phenolalkohol, den man leicht aus *p*-Xylenol nach der Lederer-Manasse'schen Methode gewinnt, in Eisessig, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff auf, und lässt unter Eiskühlung eine Lösung von Brom in den gleichen Mitteln zutropfen, so verschwindet die Farbe des Broms, bis ziemlich genau ein Molecül Brom auf ein Molecül Oxyalkohol verbraucht ist. Bromwasserstoff wird dabei nur in geringer Menge gebildet, dagegen trübt sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedene Wassertröpfchen. Man filtrirt darauf von einigen ungelösten Flocken ab und lässt an der Luft eindunsten. Es hinterbleibt eine weisse Krystallmasse, die im Wesentlichen aus dem neuen Bromderivat besteht. Zur Reinigung nimmt man das Reactionsproduct in kaltem Aether auf, der ein hochschmelzendes, noch nicht näher untersuchtes Nebenproduct ungelöst lässt. Nach dem Verdunsten des Aethers krystallisirt man den Bromkörper schliesslich noch ein- bis zweimal aus heissem Eisessig um. Die Ausbeute ist befriedigend.

Die Substanz krystallisirt aus Eisessig in langen, glänzenden Nadeln, die an der Luft, besonders bei etwas erhöhter Temperatur, rasch porzellanartig werden. In diesem Zustand schmilzt der Körper scharf und constant bei 81°. Seine empirische Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}$ .

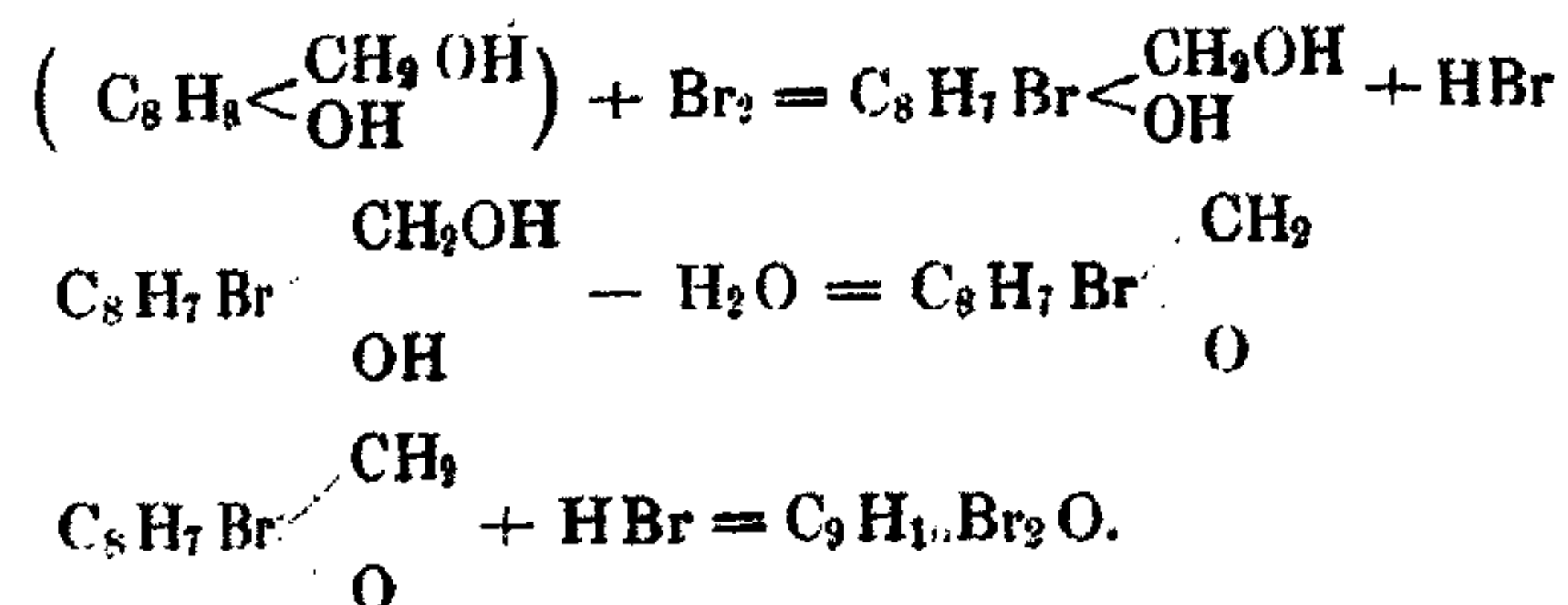
Procente: C 36.74, H 3.40, Br 54.43.

Gef. » » 36.20, » 3.95, » 54.30.

Die Entstehung des Körpers aus dem *p*-Xylo-*p*-oxybenzylalkohol entspricht der Gleichung:



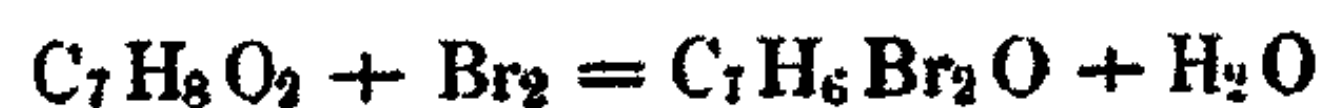
Vermuthlich wirkt das Brom zunächst substituierend, der nascirende Bromwasserstoff spaltet dann aus dem Oxyalkohol ein Molecül Wasser ab und lagert sich schliesslich in irgend einer Weise an das chinon-artige Zwischenproduct an:



Der Körper steht in nächster Beziehung zu dem alkalionlöslichen Dibrompseudocumenolbromid,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_2\text{O}$  (vgl. die vorhergehende Mittheilung) und kann vorläufig als Monobrompseudocumenolbromid bezeichnet werden. Wie sich das Tribromderivat unter geeigneten Bedingungen sehr glatt zu dem alkalilöslichen Dibrompseudocumenol,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}$ , reduciren lässt, so liefert die neue Verbindung in analoger Weise behandelt das Monobrompseudocumenol,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrO}$ , vom Schmp.  $32^\circ$ . Ausserdem wird der neue Körper durch überschüssiges Brom quantitativ in das erwähnte Tribromderivat des Pseudocumenols übergeführt.

Erwähnt sei noch, dass Alkohole und Basen die Verbindung bereits in der Kälte unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure in alkalilösliche Substanzen verwandeln, ganz wie dies beim Tribromderivat der Fall ist. Ein Theil dieser Derivate ist bereits rein dargestellt und analysirt worden und soll später im Zusammenhang mit anderen Versuchen beschrieben werden.

Aus den Ergebnissen der Versuche, die mit anderen Oxyalkoholen angestellt worden sind, hebe ich hervor, dass auch Ortho-Oxyalkohole mit Brom in ähnlicher Weise reagiren. So entsteht aus Saligenin und Brom nach der Gleichung



eine bei  $98^\circ$  schmelzende, alkalionlösliche Bromverbindung, die dem aus *p*-Xylo-*p*-oxybenzylalkohol gewonnenen Product analog zu sein scheint.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$ .

Procente C 31.58, H 2.25, Br 60.15.

Gef. „ „ 32.02, „ 2.70, „ 60.36.

Mit der näheren Untersuchung dieser Verbindung ist Hr. G. Büttner beschäftigt.

Durch die Auffindung dieser neuen Reaction wird das Studium der Bromverbindungen vom Typus des Dibrompseudocumenolbromids wesentlich erleichtert. Bisher konnten derartige Verbindungen in befriedigender Ausbeute nur aus Phenolen mit para-ständiger Methylgruppe gewonnen werden, also aus einem verhältnissmässig beschränkten Kreis von Ausgangsmaterialien, die zum Theil überdies recht kostbar waren. Lassen sich dagegen, wie es den Anschein hat, Phenolalkohole durch Brom allgemein in analoge Verbindungen umwandeln, so steht eine weit grössere Zahl von diesen Körpern der Untersuchung zur Verfügung, da ja zahlreiche Phenolalkohole durch die schöne Methode von Lederer und Manasse leicht zugänglich geworden sind.

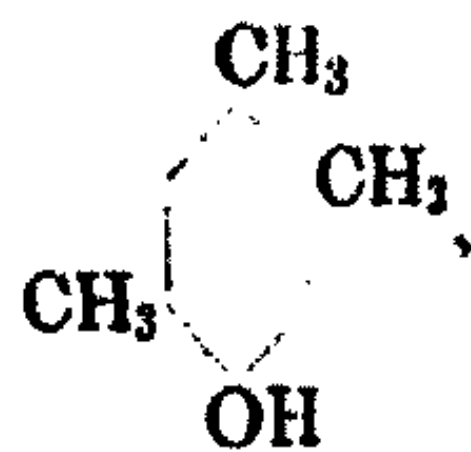
Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

136. K. Auwers: Ueber eine Klasse eigenthümlicher Nitrirungsproducte von Phenolen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. April.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich darauf hingewiesen, dass aus dem Pseudocumenol,



unter dem Einfluss starker Salpetersäure eine Verbindung entsteht, die ihrer empirischen Zusammensetzung nach ein Dinitropseudocumenol,  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{OH}$ , ist, jedoch keinen Phenolcharakter besitzt und sich leicht unter Abspaltung von salpetriger Säure zersetzt. Gleichzeitig wurde mitgetheilt, dass auch das Dibrompseudocumenol,  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3\text{Br}_2\text{OH}$ , bei gleicher Behandlung ein analoges, alkalilösliches Nitrirungsproduct liefert, indem an Stelle eines Wasserstoffatoms ein Stickstoffatom und zwei Sauerstoffatome treten. Isomer mit diesem Körper war eine Verbindung, die aus dem Dibrompseudocumenolbromid durch Umsetzung mit Silbernitrit entstand.

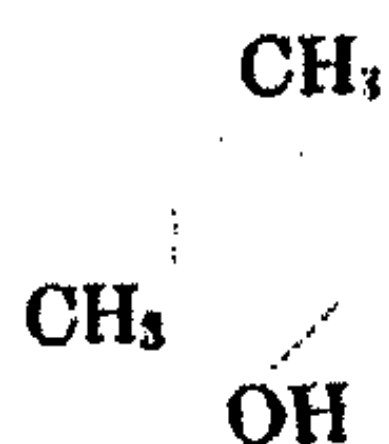
Da anzunehmen war, dass diese Körper ihrer Constitution nach in naher Beziehung zu den eigenthümlichen Bromirungsproducten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1105.

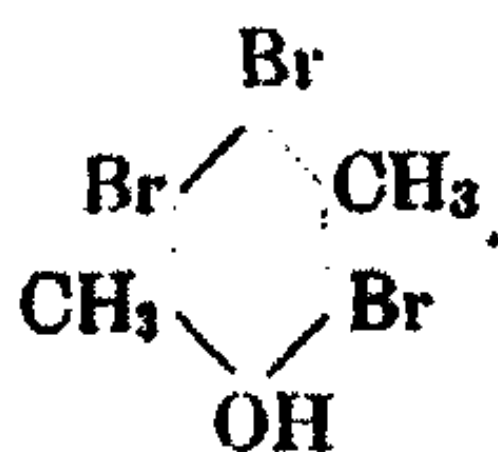


stehen, die aus dem Pseudocumenol und anderen Phenolen gewonnen worden sind, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn F. Rapp eine nähere Untersuchung dieser Substanzen begonnen.

Zunächst haben wir festgestellt, dass die Bildung derartiger Nitirungsproducte keineswegs auf das Pseudocumenol und seine Derivate beschränkt ist, sondern auch bei anderen Phenolen gelingt, allerdings nicht in allen Fällen. Günstig für die Entstehung dieser Verbindungen scheint die Anhäufung von Bromatomen im Molekül der Phenole zu sein; ob andere Substituenten ähnlich wirken, ist noch nicht geprüft worden. Beispielsweise ist es uns noch nicht gelungen, das *as. m*-Xylenol,



in ein gut charakterisirtes, alkaliunlösliches Nitirungsproduct zu verwandeln, während das dreifach bromirte *as. m*-Xylenol ohne jede Schwierigkeit eine solche Verbindung liefert. Ebenso leicht reagirt das Tribromderivat des *p*-Xylenols,

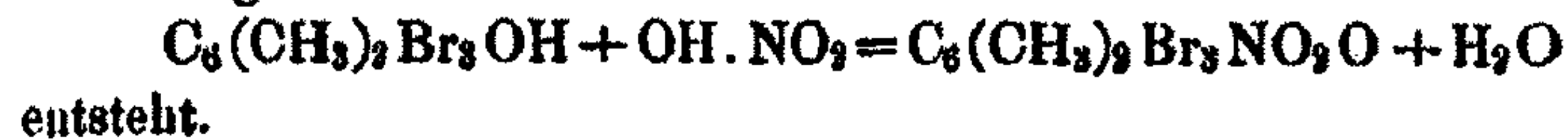


Dies ist bemerkenswerth, weil in diesem Phenol keine zum Hydroxyl paraständige Methylgruppe vorhanden ist, die sonst derartige Reactionen begünstigt.

Die Nitirung der bisher untersuchten, vollständig bromirten Phenole verläuft äusserst glatt. Man braucht nur die Phenole mit starker, reiner Salpetersäure zu verreiben — bei Verarbeitung grösserer Mengen kühlt man zweckmässig mit Eiswasser — bis sich die anfangs zäh gewordene Masse in ein hartes, körniges Pulver verwandelt hat, dann ist die Umwandlung vollendet. Man filtrirt darauf, wäscht mit verdünnter Salpetersäure und trocknet auf Thon. Die so erhaltenen Producte pflegen bereits den richtigen Schmelzpunkt zu haben und analysenrein zu sein. Die Ausbeuten sind vorzüglich. Alle diese Verbindungen zeichnen sich durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit aus und können besonders aus Aether, mit oder ohne Zusatz von Ligroin, in prachtvollen, diamantglänzenden, flächenreichen Krystallen gewonnen werden.

In grösserer Menge ist ausser dem bereits früher (a. a. O.) beschriebenen Product aus Dibrompseudocumenol das entsprechende

Derivat des *m*-Tribromxylenols dargestellt worden, das nach der Gleichung



Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_3\text{NO}_2$ .

Procente: N 3.46, Br 59.41.  
Gef. » » 3.38, » 59.71.

Die Verbindung schmilzt, rasch erhitzt, bei  $97^\circ$  unter stürmischer Gasentwicklung; bei langsamem Erhitzen zersetzt sie sich schon früher.

Eine sehr bemerkenswerthe Umwandlung erleiden diese Nitrierungsproducte, wenn man ihre Lösungen in einem beliebigen hochsiedenden Mittel über  $100^\circ$  erhitzt, bis die rasch eintretende, lebhaft entwickelte Entwicklung von Stickoxyden aufhört. Beim Erkalten scheiden sich dann stickstofffreie Zersetzungsproducte in gleichfalls hervorragend schönen Krystallen aus. Am besten sind nach unseren Erfahrungen die Ausbeuten, wenn man mit Eisessig arbeitet und auf 1 g Nitro-körper etwa 3 cc Eisessig anwendet. Man erhält dann etwa 50—60% vom Gewichte des Ausgangsmaterials an Zersetzungsproducten. Etwas weniger gut sind die Ausbeuten, wenn man mit Essigsäureanhydrid oder Xylol erhitzt.

Die Verbindung, welche man auf diese Weise aus dem Nitrierungsproduct des Dibrompseudocumenols erhält, schmilzt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus mässig verdünnter Essigsäure oder Ligroin und Benzol constant bei  $158\text{--}159^\circ$ . Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2$ .

Procente: C 34.83, H 3.22, Br 51.61.  
Gef. » » 34.76, » 3.12, » 51.53.

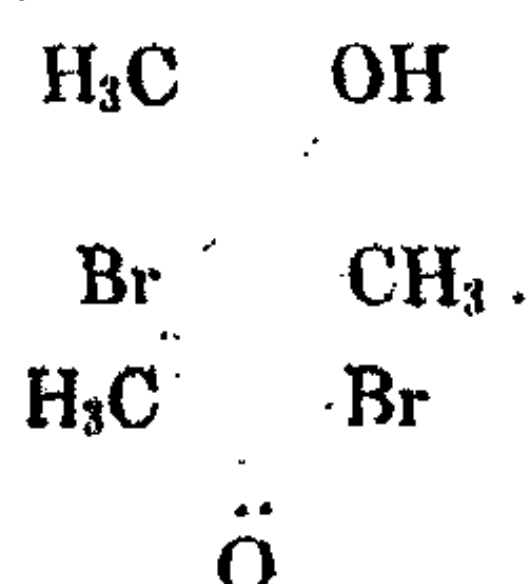
Diese Analyse und der Schmelzpunkt zeigen, dass der Körper identisch ist mit einer Verbindung, die Zincke<sup>1)</sup> durch Behandlung des Dibrompseudocumenols mit Salpetersäure, wahrscheinlich in der Wärme, direct erhalten hat. Zincke giebt den Schmelzpunkt zu  $161\text{--}162^\circ$  an.

Um die Identität ganz sicher zu stellen, haben wir Dibrompseudocumenol mit mässig verdünnter Salpetersäure (1 : 2) gekocht. Zuerst wurde die Masse klumpig, dann körnig-krystallinisch, ein Zeichen, dass das Nitrierungsproduct entstanden war, was überdies an einer herausgenommenen Probe noch besonders nachgewiesen wurde. Bei weiterem Erhitzen begann die Entwicklung von Stickoxyden, und das Pulver löste sich allmählich auf. Aus der erkalteten Lösung schied sich beim Kratzen mit einem Glasstab, rascher auf Zusatz von Wasser, ein feines, weisses Krystallmehl aus. Die Substanz schmolz,

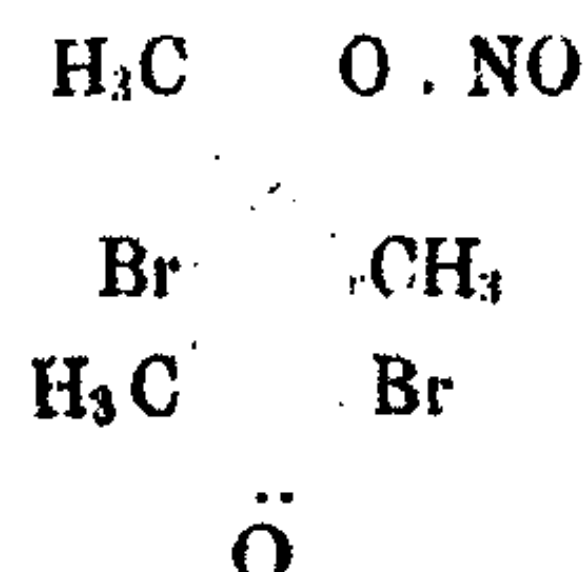
<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3125.

mehrfach aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, constant bei 158° bis 159° und war in jeder Beziehung identisch mit dem Spaltungsproduct des Nitrokörpers.

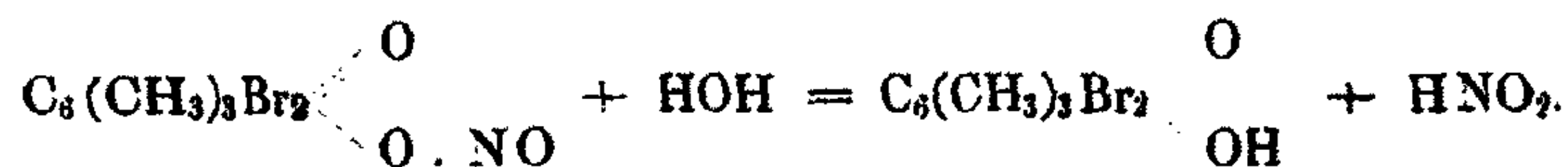
Zincke giebt dem Körper die Formel



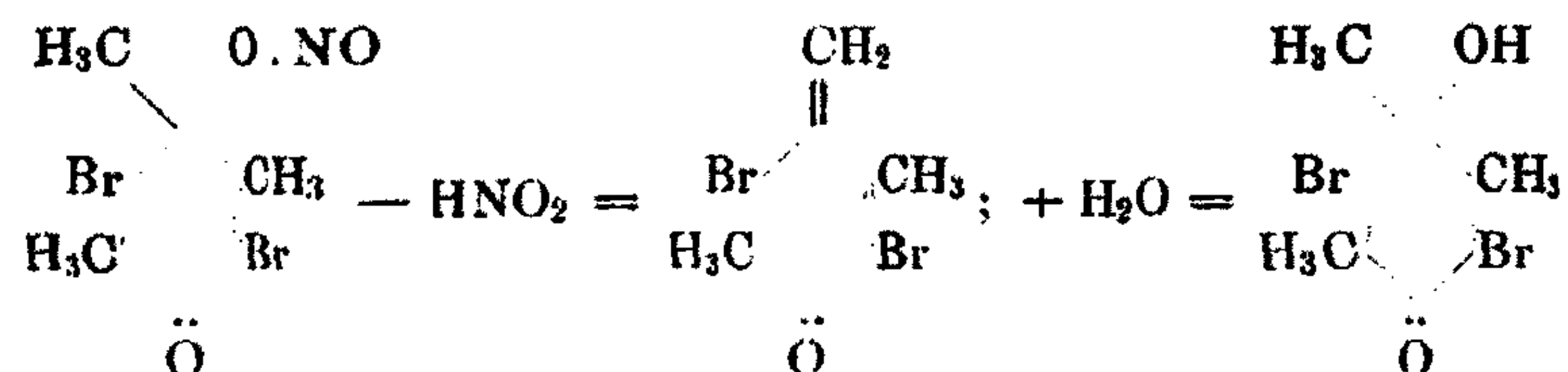
Dann könnte man das Nitrirungsproduct als den Salpetrigsäure-ester dieses Alkohols von der Formel



und seine Zersetzung beim Kochen mit Eisessig als einen Verseifungsprocess auffassen:



Oder man könnte annehmen, dass unter dem Einfluss der höheren Temperatur das Nitrirungsproduct direct ein Molekül salpetrige Säure abspaltet, die in Stickoxyde und Wasser zerfällt, und sich darauf Wasser an das intermediär entstandene Methylenchinon anlagert:



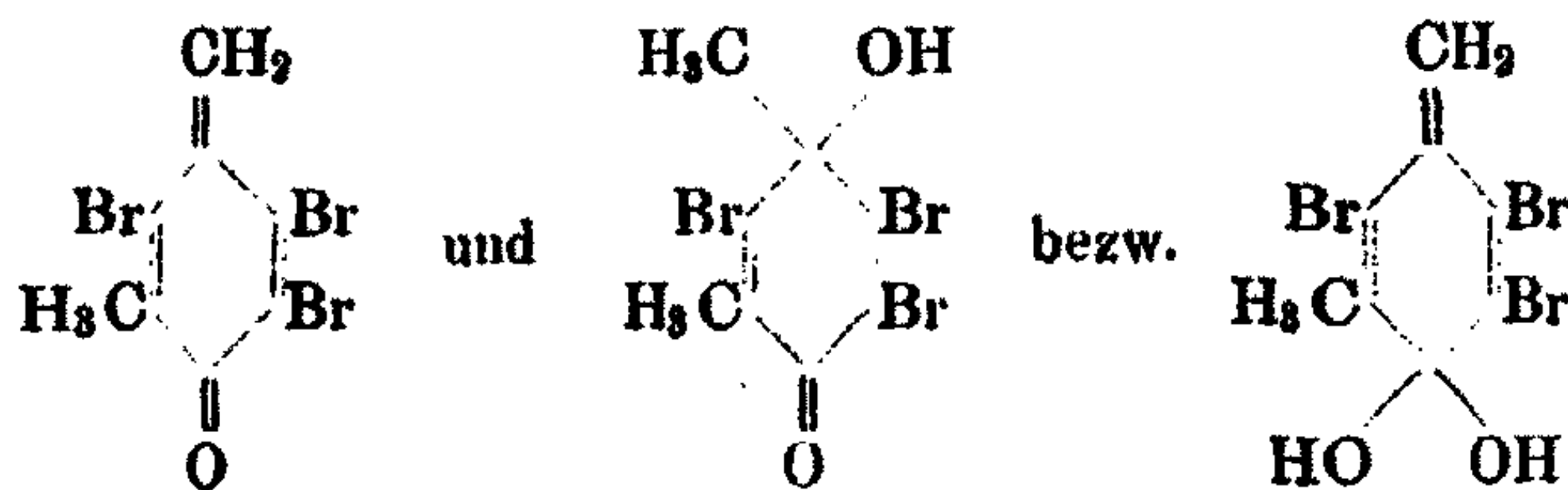
Dies würde erklären, warum der gleiche Körper auch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Xylol, also unter Ausschluss von Wasser, aber in schlechterer Ausbeute, entsteht.

Um zu prüfen, ob das Zersetzungsproduct (158 — 159°) entsprechend der Zincke'schen Formel eine Hydroxylgruppe enthält, wurde es mit Essigsäureanhydrid behandelt. Das Anhydrid wirkt ein, wie schon Zincke beobachtet hat, aber verhältnissmässig langsam, denn es bedarf mehrstündigen Kochens, um die Reaction zu vollenden. Das entstehende Product haben wir trotz häufigen Umkrystallisirens



aus Lignoïn anscheinend noch nicht in völlig reinem Zustand erhalten denn es schmolz noch unscharf zwischen 90° und 95°, und eine Brombestimmung ergab 1 pCt. Brom mehr, als sich für eine Monoacetylverbindung berechnet. Immerhin darf es als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, dass thatsächlich ein Monoacetat entsteht, was zu Gunsten der Zincke'schen Formel spricht. Auf die Bedeutung, welche dieses Ergebniss für die Ermittlung der Constitution des Dibrompseudocumenolbromids hat, ist bereits in der ersten der vorhergehenden Mittheilungen hingewiesen worden.

Die analoge Verbindung, welche durch Zersetzung des Nitrirungsproductes des *m*-Tribromxylenols entsteht, schmilzt bei 173—174° und verhält sich ähnlich wie das Pseudocumenolderivat. Indessen tritt hier eine eigenthümliche Complication ein. Eine grössere Anzahl von Brombestimmungen haben nämlich zwei verschiedene Reihen von Werthen geliefert. Die aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirten Präparate gaben Zahlen, die auf die Formel  $C_8H_7Br_3O_2$  stimmen, die Analysen der aus Lignoïn krystallisirten Präparate stimmten dagegen, mit einer Ausnahme, auf die um ein Molekül Wasser ärmere Formel  $C_8H_5Br_3O$ . Ob hier wirklich zwei Verbindungen vorliegen, die leicht durch Wasser-Aufnahme oder -Abspaltung in einander übergehen, und ob das Lösungsmittel auf ihre Bildung von Einfluss ist, muss noch näher untersucht werden. Falls die wasserärmere Verbindung das einfache Molekulargewicht besitzt, was noch nicht festgestellt ist, könnte in ihr der erste Vertreter der von Zincke (a. a. O.) gesuchten Methylenchinone vorliegen; die Beziehungen der beiden Substanzen könnten dann durch die Formeln



zum Ausdruck gebracht werden.

Mit der Fortsetzung dieser Untersuchung und ihrer Ausdehnung auf andere Phenole ist Hr. F. Rapp beschäftigt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

187. H. G. Söderbaum: Ueber die Einwirkung des Acetylens  
auf Cuprisalze.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. März.)

Durch die classische Abhandlung Berthelot's »Ueber eine neue Reihe zusammengesetzter metallhaltiger Radicale«<sup>1)</sup> ist eine beträchtliche Anzahl von Verbindungen zwischen Acetylen und Kupfer bezw. Kupfersalzen bekannt geworden. Die späteren Arbeiten von Blochmann<sup>2)</sup>, Römer<sup>3)</sup>, Liubawin<sup>4)</sup> u. A. m. haben unsere Kenntnisse über das sogenannte Acetylenkupfer noch mehr erweitert, namentlich wurde von Blochmann die empirische Zusammensetzung dieses explosiven Körpers endgültig festgestellt. Allein, diese sämtlichen Untersuchungen beziehen sich ausschliesslich auf das Verhalten des Acetylens zu den Verbindungen des einwerthigen Kupfers. Die Einwirkung des Gases auf die Cuprisalze ist dagegen unberücksichtigt geblieben, wenn man von einer ganz beiläufigen Bemerkung Berthelot's<sup>5)</sup> absieht, nach welcher beim Einleiten von Acetylen in eine ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd »ein wenig Acetylenkupfer (acétylure cuivreux) neben einem kohligen Product« entstehen soll.

Bei der näheren Untersuchung dieses Gegenstandes hat es sich nun gezeigt, dass das Acetylen aus der ammoniakalischen Lösung eines beliebigen Cuprisalzes das Kupfer quantitativ ausfällt, und zwar in Form eines schwarzen, im trockenen Zustande explosiven Niederschlages. Dasselbe trifft gleichfalls ein, wenn das Gas in die neutrale oder schwach saure Lösung eines ebensolchen Salzes eingeleitet wird, vorausgesetzt, dass die darin enthaltene Säure eine ziemlich schwache ist. Die Zusammensetzung der genannten Niederschläge ist complicirter, als die des früher bekannten Acetylenkupfers und variiert ausserdem je nach der Natur des Salzes sowie nach den äusseren Bedingungen, unter welchen die Ausfällung bewirkt wird.

Cuprisulfat und -Nitrat zeigen in ihrem Verhalten gegen Acetylen keinen wesentlichen Unterschied. Die Versuche wurden im Allgemeinen so ausgeführt, dass etwa 1–2 g des fraglichen Salzes in 100–200 ccm Wasser gelöst und mit 10–20 ccm Ammonflüssigkeit (sp. G. 0.96) versetzt wurden. Durch die klare, zur Beschleunigung der Reaction lauwarm gehaltene Lösung wurde jetzt reines Acetylen in nicht zu langsamem Strom hindurch geleitet, wobei die Fällung

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. 4. série, t IX, 385 (1866).

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. 173, 174.      <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. 233, 182.

<sup>4)</sup> J. d. Russ. Chem. Ges. 17, 252.

<sup>5)</sup> Annal. chim. phys. 4. série, t. IX, 422.

in der Regel nach 15 bis 30 Minuten beendet war. Der schwarze, flockige Niederschlag wurde von der klaren farblosen Flüssigkeit abfiltrirt und dann im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur bis zum constanten Gewicht getrocknet. Das Acetylen wurde aus Calciumcarbid entwickelt und durch wiederholtes Waschen mit Wasser und Bleisalzlösung gereinigt. Zur Controlle wurde bei einigen Versuchen chemisch reines, aus Aethylenbromid dargestelltes Acetylen verwendet; es hat sich aber dabei gezeigt, dass der verschiedene Ursprung des Gases nicht den geringsten Einfluss auf die Zusammensetzung des Niederschlages ausübt.

Die bei der Analyse des so gewonnenen Körpers anfangs erhaltenen Werthe hatten ziemlich grosse Differenzen aufzuweisen. Substanzen verschiedener Darstellung enthielten z. B. 62.76, 65.88, 65.57, 64.04, 65.20, 63.29, 64.75 pCt. Cu<sup>1)</sup>.

Es hat sich indessen bald herausgestellt, dass das Gewicht der selbst über Schwefelsäure getrockneten Substanz nur scheinbar constant wird.

Der Körper verliert zwar allmählich Wasser, nimmt aber gleichzeitig einen Bestandtheil der Luft — wahrscheinlich Sauerstoff — auf. Wenn diese beiden Vorgänge sich gegenseitig compensiren, tritt anscheinend Gewichtsconstanz ein. Dieselbe dauert jedoch nur 1 bis 2 Tage fort, wonach der Körper, wenn auch nur sehr langsam, an Gewicht zunimmt. Um nun einerseits das Trocknen zu beschleunigen und andererseits der Gewichtszunahme womöglich vorzubeugen, wurde der Niederschlag bei den folgenden Analysen scharf abgepresst und dann im Vacuum getrocknet. Unter Einhaltung dieser Maassregel gelang es, den erwähnten Uebelstand zu beseitigen, so dass die Substanz sich nunmehr als vollständig constant zusammengesetzt erwies.

		Mittel
Analyse.	Gef. Procente Cu	66.58, 66.65, 66.46, 66.57, 66.50, 66.55.
	“ “ C	26.43, 26.65, 26.68, — — 26.59.
	“ “ H	0.85, 0.58, 0.71, — — 0.71.

Schon diese recht genaue Uebereinstimmung der analytischen Daten scheint für die einheitliche Natur des Körpers zu sprechen. Es wäre jedenfalls einem besonderen Zufall zuzuschreiben, wenn ein Gemisch zweier oder mehrerer Körper von der einen Darstellung zu der anderen keine grössere Schwankung der Mengenverhältnisse aufweisen würde. Da die Substanz, wie durch besondere Versuche dargelegt wurde, weder Schwefel noch Stickstoff enthält, müssen die restirenden

<sup>1)</sup> Das Kupfer wurde stets als Oxyd gewogen.



6.15 Procente als Sauerstoff betrachtet werden. Aus den Mittelwerthen lassen sich folgende Atomverhältnisse berechnen:

$$\text{C} : \text{Cu} : \text{H} : \text{O} = 2.22 : 1.05 : 0.5^1) : 0.38.$$

Die Zusammensetzung scheint somit eine ziemlich complicirte zu sein. Die einfachste Formel, welche mit den gefundenen Werthen, wenn auch nur annähernd stimmt, wäre  $n \text{C}_8 \text{Cu}_3 \text{H}_2 \text{O}$ , welche 67.81 pCt. Kupfer, 25.75 pCt. Kohlenstoff, 0.71 pCt. Wasserstoff und 5.73 pCt. Sauerstoff verlangt. Zu einer besseren Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung gelangt man unter Zugrundelegung der freilich etwas complicirteren Formel  $n \text{C}_{17} \text{Cu}_8 \text{H}_4 \text{O}_3$ :

Ber. Procente C 26.79, Cu 66.39, H 0.52, O 6.30.

Gef.     «     « 26.59,   « 66.55,   « 0.71,   « (6.15).

Das unten näher zu besprechende Verhalten des Körpers gegen verdünnte Säuren lässt in der That auf ein ziemlich hohes Molekulargewicht schliessen.

Die Substanz, für welche ich, im Anschluss an das Berthelot'sche »Acetylür« und in Analogie mit »Sulfid« und »Sulfür«, kurzweg den Namen Kupferacetylid vorgeschlagen möchte, bildet ein schwarzes, amorphes Pulver, welches in Wasser sowie in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Beim Erhitzen im Trockenschranke explodirt es mit dumpfem Knall und unter Funkensprühen oberhalb 80°, bisweilen sogar zwischen 70° und 80°, während das rothe Kupferacetylen nach Berthelot's Angabe erst bei 120° zerfällt. Im ganz trockenen Zustande mit nicht zu verdünnter Salpetersäure oder mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung gebracht, zersetzt es sich ebenfalls explosionsartig unter Licht- und Schall-Phänomen. In Ammoniak ist es bei abgeschlossener Luft ganz unlöslich, bei Luftzutritt hingegen tritt allmählig partielle Lösung ein unter Blauwerden der Flüssigkeit. Von Chamäleon wird es, besonders bei Gegenwart von Alkalien, oxydirt. Oxalsäure wurde unter den Oxydationsproducten nicht aufgefunden. Von Halogenen wird es ebenfalls angegriffen. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, vor Allem mit Chlorwasserstoffsäure, zersetzt es sich schnell, wobei das Kupfer vollständig in Lösung geht, aber nur wenig Acetylgas entwickelt wird. Die bei Weitem grössere Menge des Kohlenstoffs wird in Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff als schwarzer, humusartiger Rückstand abgeschieden, dessen Gewicht in den beobachteten Fällen etwa 25 pCt. des ursprünglichen Acetylids betrug. Letzteres unterscheidet sich somit auch in dieser Hinsicht von dem bisher bekannten rothen Acetylenkupfer.

<sup>1)</sup> Unter Berücksichtigung, dass die benutzte Analysenmethode (Verbrennung mit Bleichromat) den Wasserstoffgehalt in der Regel um etwa 0.2 pCt. zu hoch ausfallen lässt.

Der kohlige Rückstand, bei 110° getrocknet und im Schiffchen verbrannt, zeigte gegen Erwartung ziemlich constante Zusammensetzung, woraus sich die empirische Formel  $nC_{12}H_4O_3$  berechnen liess.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_4O_3$ .  
 Procente: C 73.47, H 2.04,  
 Gef. » » 73.70, 72.97, 73.26, » 2.05, 1.94, 2.09.

Es mag hervorgehoben werden, dass die Substanz eine gewisse Aehnlichkeit mit dem sogenannten Graphithydrat besitzt, welches von Schützenberger und Bourgeois<sup>1)</sup> aus weissem Roheisen durch Behandlung mit Kupferchlorid und salzsaurer Eisenchloridlösung als braunschwarzer Rückstand erhalten wurde und nach diesen Forschern der Formel  $C_{11}H_5O_3$  entsprechen soll.

Von verdünnter Salpetersäure wird das Kupferacetylid sehr heftig angegriffen unter lebhafter Entwicklung nitröser Dämpfe. Der resultirende, dunkelbraune, humoide Rückstand erwies sich hier als stickstoffhaltig und somit von dem vorigen verschieden. Bei der Analyse wurden für den Kohlenstoff ziemlich schwankende Werthe erhalten. Charakteristisch ist das Verhalten dieses Körpers, beim Waschen mit reinem Wasser eine trübe, bräunlich gefärbte Flüssigkeit zu geben. Durch Hinzuthun einiger Tropfen Salpetersäure wird das Filtrat sofort wieder klar und farblos.

Das aus einer ammoniakalischen Lösung von Cuprichlorid erhaltene Acetylid ist chlorfrei und ähnelt im Grossen und Ganzen dem eben beschriebenen, unterscheidet sich von diesem aber durch die Farbe, welche einen Stich ins Bräunliche besitzt, sowie durch seine grössere Unbeständigkeit an der Luft. Dass der Kupfergehalt stets um etwa 1—1.5 pCt. niedriger gefunden wurde, ist vielleicht nur auf letzteren Umstand zurückzuführen.

Analyse: Gef. Procents: Cu 65.18, 65.32, C 25.91, 26.50, H 0.95, 0.84.

Beim Zersetzen mit Säuren hingegen liefert dieses Acetylid einen humoiden Rückstand von genau derselben Zusammensetzung wie der aus Sulfat oder Nitrat dargestellte.

Da das Kupferacetylid selbst von verdünnten Mineralsäuren un schwer zersetzt wird, ist es ohne Weiteres erklärlich, dass die Cuprisalze dieser Säuren von Acetylen nur in ammoniakalischer oder alkalischer<sup>2)</sup> Lösung gefällt werden. Anders liegen die Verhältnisse bei den Salzen schwächerer Säuren. Besonders untersucht wurde in dieser Hinsicht das Kupferacetat, dessen neutrale, ja sogar schwach essigsäure Lösung durch Acetylen un schwer zerlegt wird. Allerdings

<sup>1)</sup> Compt. rend. 80, 911.

<sup>2)</sup> Auch in Fehling'scher Lösung ruft das Acetylen einen schwarzen Niederschlag hervor, der jedoch bis jetzt nicht näher untersucht wurde.



verläuft die Reaction hier etwas langsamer, so dass mehrstündiges Hindurchleiten des Gases erforderlich ist, um vollständige Ausfällung des Kupfers zu erzielen. Der Niederschlag ist im fein vertheilten Zustande tief sammtschwarz, scheidet sich aber häufig, besonders im Anfang der Operation an den Gefässwandungen als dünner, metallglänzender Ueberzug ab, welcher nachher in graphitähnlichen Schuppen losgelöst wird. In ihren Löslichkeitsverhältnissen dem oben beschriebenen Acetylid ganz ähnlich, zeigt die Substanz aber nicht unwesentlich abweichende Zusammensetzung:

	Mittel
Analyse: Gef. Procente: Cu	67.33, 67.00, 66.96, 66.86, 67.03,
C	25.11, 25.28, 25.19, — 25.19,
H	0.46, 0.53, 0.50, — 0.50,

welche Werthe zu der empirischen Formel  $mC_3Cu_4O + nH_2O$  führen. Dieselbe verlangt für  $m = 3$  und  $n = 2$  25.48 pCt. Kohlenstoff, 67.09 pCt. Kupfer und 0.35 pCt. Wasserstoff. Von dem aus ammoniakalischer Kupfersulfatlösung ausgefällten Acetylid unterscheidet sich die Substanz ausserdem durch ihre völlige Luftbeständigkeit, sowie vor Allem durch ihre geringere Explosivität, Eigenschaften, welche sie als selbständige Verbindung genügend charakterisiren. Beim schnellen Erhitzen zerfällt sie zwar unter heftiger Verpuffung und Feuererscheinung; bei langsamer Temperatursteigerung aber, z. B. im Schwefelsäurebad oder im Trockenschranke, lässt sie sich ohne Explosion sogar auf  $200^\circ$  erhitzen. Sie läuft dabei stahlblau an und büsst gleichzeitig ihre Explosivität völlig ein, indem sie sich beim stärkeren Erhitzen über der freien Flamme nunmehr ganz ruhig zersetzt.

Der aus dieser Substanz durch Behandeln mit Salzsäure erhaltene humoïde Rückstand ergab bei der Analyse

Procente: C 77.40, H 2.18

und ist somit reicher an Kohlenstoff, als der früher beschriebene.

Die bis jetzt ermittelten Ergebnisse lassen in der That die Existenz mehrerer, einander ziemlich nahestehender Kupferacetylide nicht unmöglich erscheinen. Vielleicht werden nicht nur die Art des ursprünglichen Salzes und die Acidität bezw. Alkalinität der Lösung, sondern auch die Concentration und Temperatur derselben im Stande sein, einen gewissen Einfluss auf die Zusammensetzung der Niederschläge auszuüben. Was den inneren Bau der fraglichen Körper anbetrifft, so lässt sich vor der Hand nur soviel mit Bestimmtheit sagen, dass das Metall in wenigstens zweierlei Weise an Kohlenstoff gebunden sein muss, wovon die eine Bindungsform, die man schlechthin als Carbidbindung bezeichnen könnte, und die im Acetylür allein existirt, hier



eben die weniger hervortretende ist. Es bleibt jedenfalls nicht ohne Interesse, dass sich das Acetylen, einer der einfachsten aller Kohlenwasserstoffe, schon bei gewöhnlicher oder doch sehr wenig erhöhter Temperatur und unter Mitwirkung keiner anderen Reagentien als der eines Kupfersalzes und einer verdünnten Säure in ein hochmolekulares Condensationsproduct umwandeln lässt, welches unverkennbare Analogien darbietet einerseits mit den durch Vermoderungsprocesse verwickelter Art entstehenden Huminkörpern, andererseits mit den Substanzen vom Typus des Graphithydrates, welche in erster Hand pyrogenetischen Vorgängen ihre Existenz verdanken.

Gothenburg, im März 1897.

### 188. Br. Pawlewski: Ueber Sulfurylchlorid.

(Eingegangen am 1. April.)

In der chemischen Literatur findet man über die Eigenschaften dieses Körpers so abweichende Angaben, dass ich, bei Laboratoriumsarbeiten mit ihm näher in Berührung gekommen, es für nöthig gehalten habe, seine Eigenschaften näher zu erforschen; die erhaltenen Resultate führe ich weiter unten an.

Das durch dreimal auf einander folgende Destillationen aus dem Handelsproducte erhaltene Sulfurylchlorid ging in Grenzen von  $0.5^{\circ}$  über und erwies sich bei der Analyse als chemisch rein; der so gereinigte Körper wurde weiter untersucht.

Die Siedetemperatur dieses Körpers wird verschieden angegeben von  $69-77^{\circ}$ . Bei Anwendung eines von der Physikal.-techn. Reichsanstalt, Abth. II, geprüften Thermometers siedete dieser Körper in meinem Apparate<sup>1)</sup> in den Grenzen von  $68.3-68.4^{\circ}$  bis auf den letzten Tropfen bei dem Drucke  $B_{16.4^{\circ}} = 740$  mm. Die corrigirte Siedetemperatur dieses Körpers beträgt hiernach  $69.1-69.2^{\circ}$  bei  $B_{0^{\circ}} = 760$  mm.

Das specifische Gewicht von Sulfurylchlorid wird ebenfalls verschieden in runden Zahlen und meist ohne Temperaturbezeichnung angegeben. Bei Befolgung der dilatometrischen, von mir bereits früher für die Untersuchung von Aethylchlorocarbonat angewandten Methode erhielt ich folgende Resultate:

$d_0^{\circ} = 1.7045$	$d_{30^{\circ}} = 1.6553$
$d_{10^{\circ}} = 1.6888$	$d_{40^{\circ}} = 1.6394$
$d_{20^{\circ}} = 1.6711$	$d_{50^{\circ}} = 1.6244$

Corrigirtes specifisches Gewicht  $d_{20^{\circ}} = 1.66738$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 88.

Das spezifische Lichtbrechungsvermögen dieses Körpers bestimmte ich mit Hilfe des neuen, verbesserten Refractometers von Pulfrich, wobei ich für Na-Licht folgende Resultate erhalten habe:

$$n_{19.5^\circ} = 1.44385$$

$$n_{20^\circ} = 1.44372$$

$$n_{21^\circ} = 1.44346$$

woraus man  $R_M = M \frac{n-1}{d} = 135 \frac{1.44372-1}{1.66738} = 35.92$  berechnet. Bei

der Annahme vierwerthigen Schwefels und der Constitution des

Sulfurylchlorids =  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \cdot \\ \text{O} \end{array} > \text{S} < \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \cdot \\ \text{Cl} \end{array}$  berechnet man theoretisch auf Grund

der für S, O und Cl von Kanonnikow, Le Blanc, Gladstone gefundenen Atomrefractionen die Molekularrefraction von Sulfurylchlorid auf

$$R_M = 8.90 + 2 \times 2.80 + 2 \times 10.63 = 35.76$$

$$\text{oder } R_M = 9.03 + 2 \times 2.80 + 2 \times 10.63 = 35.89.$$

Optisch haben diesen Körper Nasini und Costa untersucht, wie mir aus den Referaten bekannt ist, ihre Originalzahlen sind mir jedoch nicht zugänglich.

Kritische Temperatur. Der niedrige Siedepunkt einerseits, andererseits die Angaben von F. Krafft<sup>1)</sup>, Heumann und Köchlin<sup>2)</sup> und besonders diejenigen von Beckurts und Otto<sup>3)</sup>, dass dieser Körper bei 180° und 250° die normale Dampfdichte besitzt und bei 240–250° nicht dissociirt, bewogen mich, die Bestimmung der kritischen Temperatur dieses Körpers zu versuchen. Es ergab sich dabei, dass diese Angaben nicht genau sind. Der Körper siedet in einer zugeschmolzenen Röhre bei 125°, bei 160° wird er merklich gelb und die kritischen Erscheinungen nach dem ersten Erwärmen treten zwischen 217–252° auf, was von der Flüssigkeitsmenge im Röhrrchen abhängig ist. Bei der Wiederholung des Erwärmens fällt die Temperatur der Nebelbildung anfangs merklich, später immer langsamer und mit der Zeit wird sie fast constant. Für zwei normal gefüllte Röhren wurde nach 18 auf einander folgenden Erwärmungen die Erniedrigung der kritischen Temperatur

$$\text{von } 251^\circ \text{ auf } 182.5^\circ$$

$$\text{und } > 249^\circ > 181.5^\circ$$

erhalten. Nach der Unterbrechung der Erwärmung ist in dem Röhrrchen ein ziemlich bedeutender Druck vorhanden und der Inhalt ist gelb. Es erweist sich also, dass hier eine Zersetzung des Sulfurylchlorids stattfindet, die Temperatur 181.5° ist jedoch kein Maass einer

<sup>1)</sup> Kurzes Lehrbuch der Chemie, Leipzig 1896, pg. 199.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 602.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 11, 2060.

totalen Dissociation, da diese Temperatur auf Grund der für  $\text{Cl}_2$  und  $\text{SO}_2$  gefundenen kritischen Temperaturen zwischen  $147.6^\circ$  und  $153.2^\circ$  liegen muss; es ist nämlich:

$$\frac{1}{100}(52.5 \times 141 + 47.5 \times 155) = 147.6^\circ,$$

$$\frac{1}{100}(52.5 \times 148 + 47.5 \times 159) = 153.2^\circ.$$

Die Dissociation von Sulfurylchlorid ist bis jetzt wenig untersucht worden. Heumann und Köchlin erhielten für die Dampfdichte bei  $184^\circ$  die Zahl 4.50 und bei  $442^\circ$  die Zahl 2.36. Ungeachtet dessen, dass die theoretische Dampfdichte von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 = 4.67$  ist, sehen sie diese nur einmal bestimmte Zahl 4.50 als normale Dampfdichte dieses Körpers an. Um mich zu überzeugen, in wie weit dieser Körper der Dissociation bei gewöhnlichem Druck unterliegt, ermittelte ich seine Dampfdichte; ich erhielt dabei folgende Zahlen:

$D_{130^\circ} = 4.66$	$D_{258^\circ} = 4.29$
$D_{160} = 4.63$	$D_{278} = 3.94$
$D_{180} = 4.53$	$D_{290} = 3.90$
$D_{220} = 4.50$	$D_{300} = 3.85$
$D_{240} = 4.49$	$D_{316} = 3.82$

Die erhaltenen Resultate beweisen also, dass Sulfurylchlorid bereits bei  $160^\circ$  einer theilweisen Dissociation unterliegt, dass es bei  $180^\circ$  und noch mehr bei  $240-250^\circ$  keine normale Dampfdichte besitzt, wie es die erwähnten Forscher angeben.

Nebenbei kann ich erwähnen, dass Sulfurylchlorid in eine Auflösung von Rhodankalium gegossen, keine bemerkbare Reaction hervorruft, dass jedoch beim tropfweisen Zufügen von Wasser zu Rhodankalium, welches vorher mit Sulfurylchlorid übergossen wurde, ein gelber Niederschlag entsteht, der oberflächlich dem »Canarin« ähnlich ist. Auf Calciumcarbid wirkt Sulfurylchlorid nicht ein. Wenn man es mit Phenylsenföhl erwärmt, so entsteht ein weisser Körper, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Essigsäure einen Schmelzpunkt von  $177^\circ$  zeigt.

Die erwähnten Reactionen beabsichtige ich weiter zu verfolgen und auf Thionylchlorid auszudehnen.

Lemberg. Chem.-techn. Labor. der k. k. Techn. Hochschule.



139. Richard Meyer: Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf aromatische Amidokörper. II.

(Eingegangen am 1. April.)

Vor Kurzem habe ich über einige gemeinsam mit A. Seeliger ausgeführte Versuche berichtet, welche die Reactionsverhältnisse des Oxaläthers gegenüber den Aminen der Benzolreihe zum Gegenstande hatten.<sup>1)</sup> Die Arbeit ist inzwischen auch auf die entsprechenden Naphtalinderivate ausgedehnt worden, wobei die in den beiden folgenden Abhandlungen mitgetheilten Resultate erhalten wurden. Inzwischen haben sich aber bezüglich der früher erhaltenen Körper neue Gesichtspunkte ergeben, welche noch einige weitere Versuche veranlasst haben.

Es hatte sich bei den früheren Versuchen gezeigt, dass Oxaläther mit allen untersuchten Aminen ausserordentlich leicht unter Abspaltung von Alkohol reagirt. Monamine liefern dabei symmetrisch substituirte Oxamide; *m*- und *p*-Diamine geben die Aethylester substituierter Oxaminsäuren; die *o*-Diamine aber condensiren sich mit Oxaläther zu Verbindungen, welche durch die Anwesenheit eines Sechsringes charakterisirt sind, übrigens aber gleichfalls als substituirte Oxamide aufgefasst wurden.

Bald nach dem Erscheinen der ersten Abhandlung wurde ich nun von Herrn O. Hinsberg freundlichst darauf aufmerksam gemacht, dass die letzteren Verbindungen möglicherweise mit den von ihm selbst aus *o*-Diaminen und Oxalsäure erhaltenen Dioxychinoxalinen identisch sein könnten.

Die Eigenschaften der von uns dargestellten Präparate sind dieser Vermuthung günstig. Es sind sehr hoch schmelzende, schwerlösliche Körper von deutlich, aber schwach saurem Charakter.

Um Gewissheit darüber zu erlangen, ob wirkliche Identität vorliegt, hat Herr stud. Wilh. Müller auf meinen Wunsch das Dioxytoluchinoxalin nach den Angaben von Hinsberg aus *o*-Toluyldiamin 1:3:4 und Oxalsäure bereitet. Dasselbe wurde dann mit unserm, aus Oxaläther und derselben Base dargestellten Präparate verglichen. Der äussere Habitus, die Krystallisationsverhältnisse u. s. w. liessen keinen Unterschied erkennen. Es wurden dann beide Präparate an demselben Thermometer gleichzeitig im Olivenölbade erhitzt. Bis über 300° blieben beide ganz unverändert; bei 346–347° aber schmolzen sie gleichzeitig unter Gasentwicklung und Braunfärbung.

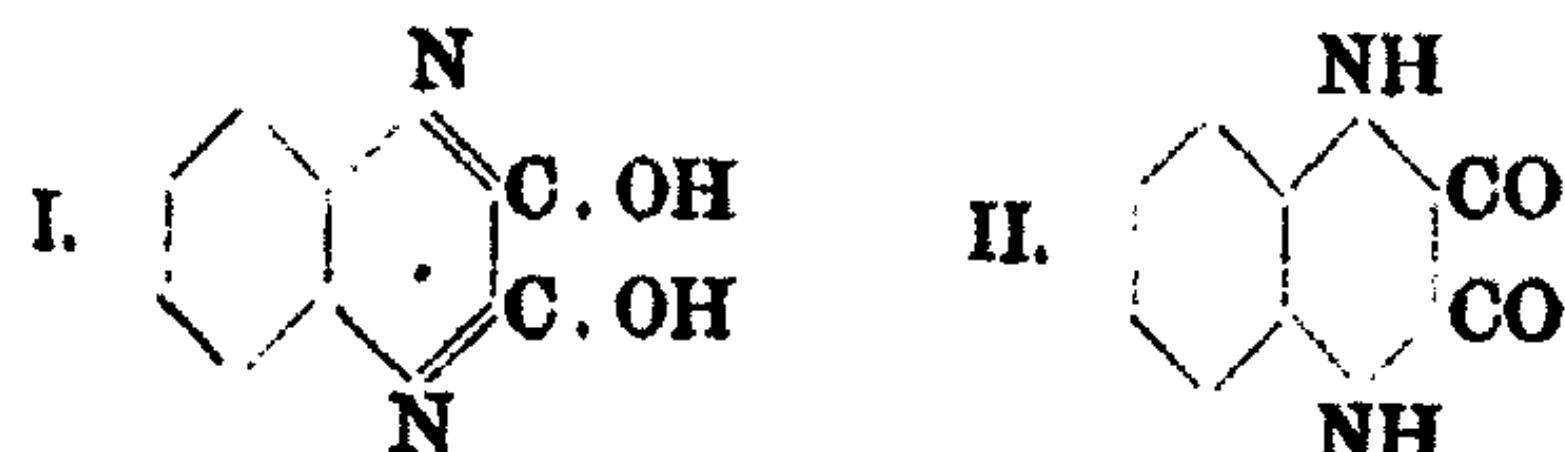
In Ermangelung anderer charakteristischer Eigenschaften oder Reactionen wurde dann noch die Löslichkeit in Wasser be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2640.

stimmt. Sie erwies sich für beide Präparate vollkommen gleich, und zwar enthielten 100<sup>cc</sup> bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung je 0.016 g Substanz.

Beide Präparate zeigten ferner übereinstimmend einen zwar nicht sehr starken, aber in gleicher Weise charakteristischen und ziemlich haftenden, bitteren Geschmack.

Was die Constitution dieser Körper betrifft, so hat ihnen Hinsberg die Formel I zugeschrieben, während ich sie im Sinne von II als substituirte Oxamide auffasste:



Es ist klar, dass die Condensation von *o*-Diaminen mit freier Oxalsäure unmittelbar zu Körpern beider Typen führen kann. Im Falle I würden die Kohlenoxyd-Gruppen der Oxalsäure mit den Amidogruppen des Diamins in Reaction treten; im Falle II dagegen die Hydroxylgruppen. — Die Bildung aus Oxaläther, welche unter Abspaltung von Alkohol erfolgt, führt indessen zunächst nur zu der Formel II; wobei aber nicht ausgeschlossen ist, dass ein solcher Körper unter Wanderung zweier Wasserstoffatome in den tautomeren Typus I übergeht. Indessen scheint mir zu einer solchen Annahme vorläufig kein Grund zu sein. Auch die von J. A. Bladin<sup>1)</sup> beobachtete Bildung der Dioxychinoxaline durch Addition von Cyan an *o*-Diamine und Erhitzen des so gebildeten Cyanids mit Salzsäure lässt sich mit beiden Formeln vereinigen; ebenso die Entstehung von Dichlorchinoxalin durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dioxychinoxalin<sup>2)</sup>: aus einem Körper der Formel I würde es durch directen Austausch von OH gegen Chlor gebildet; bei Annahme von II dagegen müsste sich intermediär ein Tetrachlorid bilden, welches dann unter Abspaltung von Salzsäure das Dichlorid geben würde:



Dies würde dem Uebergang der Amide einbasischer Carbonsäuren in Amid- und weiter in Imid-Chloride entsprechen.

Um womöglich eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln herbeizuführen, wurde noch versucht, aus *o*-Toluyldiacetat und Oxal-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 674.

<sup>2)</sup> O. Hinsberg und J. Pollak, diese Berichte 29, 784.

äther ein Condensationsproduct darzustellen, in der Absicht, es mit einem durch Acetylieren des Dioxychinolins zu erhaltenden Körper zu vergleichen. Es zeigte sich aber, dass *o*-Toluyldiacetat nicht mit Oxaläther reagirt; ebenso verhielt sich Oxaläther gegen Acetanilid vollkommen indifferent.

Braunschweig, Techn. Hochschule. Labor. für analyt. und techn. Chemie.

140. Richard Meyer und Wilh. Müller: Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf aromatische Amidokörper. III.

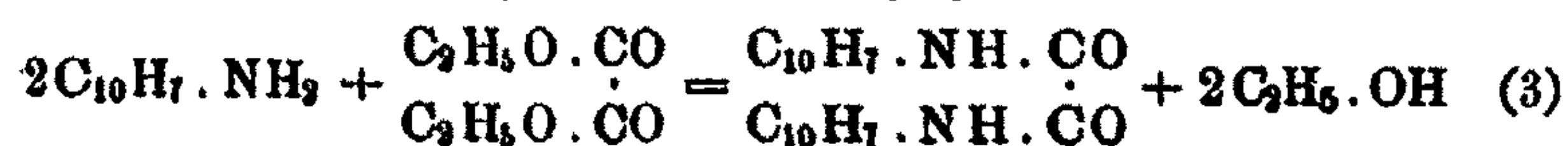
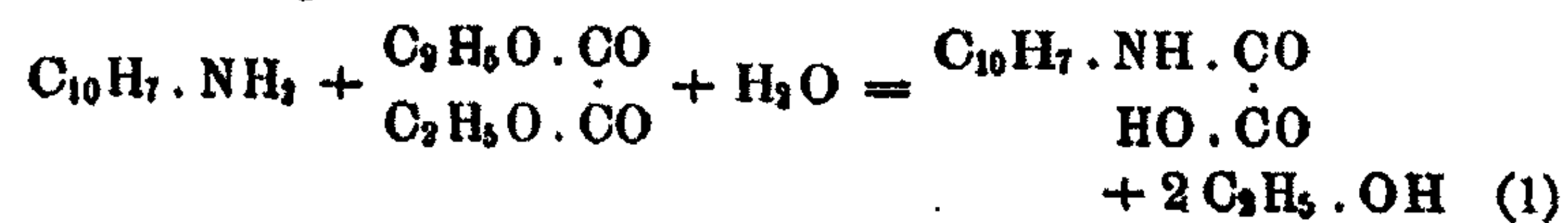
(Eingegangen am 1. April.)

Die Condensation des Oxaläthers mit den Aminen der Naphtalinreihe vollzieht sich im Allgemeinen unter analogen Verhältnissen wie mit denen der Benzolreihe. Im Folgenden sind deshalb hauptsächlich die abweichenden Erscheinungen hervorgehoben.

$\alpha$ -Naphtylamin und Oxaläther.

Die Einwirkung von Oxaläther auf  $\alpha$ -Naphtylamin ist schon vor längerer Zeit von M. Ballo<sup>1)</sup> studirt worden. Er erhielt beim Erhitzen beider Körper in alkoholischer Lösung das Naphtylaminsalz der  $\alpha$ -Naphtyloxaminsäure; in Abwesenheit von Alkohol dagegen neben dem Aethylester der  $\alpha$ -Naphtyloxaminsäure eine in Alkohol schwer lösliche Substanz, welche er nicht näher untersuchte. Wir haben den letzteren Versuch wiederholt und das zweite Reactionsproduct als  $\alpha$ -Dinaphtyloxamid charakterisirt.

Demnach reagirt Oxaläther mit  $\alpha$ -Naphtylamin im Sinne der drei Gleichungen:



1) vollzieht sich bei Gegenwart, 2) und 3) bei Abwesenheit von Alkohol.

Die Umsetzung des trocknen Oxaläthers mit  $\alpha$ -Naphtylamin wurde — ebenso wie bei den früheren Versuchen — durch 3 bis 4-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 6, 247.



stündiges Erhitzen der Componenten herbeigeführt. Die Reactionproducte schieden sich z. Th. schon in der Hitze, weiter dann aber beim Erkalten krystallinisch aus. Sie wurden durch kochenden Alkohol von einander getrennt. Die Eigenschaften des darin leicht löslichen  $\alpha$ -Naphtyloxaminsäureesters fanden wir den Angaben Ballo's entsprechend; Schmp.  $106^{\circ}$ .

Das schwer lösliche  $\alpha$ -Dinaphtyloxamid konnte aus heissem Eisessig umkrystallisirt werden und wurde so in farblosen Nadelchen erhalten. Schmp.  $234^{\circ}$  (nach Ballo  $231^{\circ}$ ). Der Körper löst sich in Natronlauge und wird durch Säuren wieder abgeschieden.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{16}N_2O_2$ .

Procente: C 77.65, H 4.70, N 8.24.  
Gef. » » 77.68, » 4.50, » 8.48.

#### $\beta$ -Naphtylamin und Oxaläther.

Die Reaction erfolgt hier in demselben Sinne wie bei dem  $\alpha$ -Naphtylamin: es entstehen neben einander  $\beta$ -Naphtyloxaminsäureester,  $C_{10}H_7.NH.CO.CO.OC_2H_5$  und  $\beta$ -Dinaphtyloxamid,  $C_{10}H_7.NH.CO.CO.NH.C_{10}H_7$ , welche wieder durch kochenden Alkohol getrennt wurden.

$\beta$ -Naphtyldioxamid wurde schon von C. A. Bischoff und A. Hausdörfer <sup>1)</sup> durch Erhitzen von  $\beta$ -Naphtylamin und Oxalsäure, ferner von Nordenskjöld <sup>2)</sup> durch Kochen von Cyan- $\beta$ -naphtylamin mit Eisessig erhalten. Der Körper krystallisirt aus Eisessig in glänzenden farblosen Nadeln; den Schmelzpunkt fanden wir, übereinstimmend mit Bischoff und Hausdörffer, zu  $276^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{16}N_2O_2$ .

Procente: C 77.65, H 4.70, N 8.24.  
Gef. » » 77.81, » 4.66, » 8.58.

Der  $\beta$ -Naphtyloxaminsäureester schoss aus kochendem Alkohol — unter Anwendung von etwas Knochenkohle — in farblosen glänzenden Blättchen an. Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Schmp.  $119.5^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}NO_3$ .

Procente: C 69.18, H 5.35, N 5.76.  
Gef. » » 69.30, » 5.24, » 5.94.

Der  $\beta$ -Naphtyloxaminsäureester wird durch Natronlauge und Ammoniak sehr leicht verseift. Suspendirt man ihn in Wasser und fügt tropfenweise Natronlauge hinzu, so löst er sich beim Erwärmen; beim Erkalten scheiden sich dann farblose Nadeln aus, welche sich als das schwer lösliche Natriumsalz der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3267.

<sup>2)</sup> Beilstein's Handb. d. organ. Chem. 3. Aufl. II, 620.

$\beta$ -Naphtyloxaminsäure,  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot COOH$ ,  
erwiesen. Die freie Säure wird aus dem Natriumsalz durch Salzsäure  
abgeschieden und krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen,  
glänzenden farblosen Nadeln. In Alkohol und Benzol ist sie leicht  
löslich. Sie schmilzt bei  $190^\circ$  unter Gasentwicklung.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9NO_3$ .

Procente: N 6.51.

Gef. » » 6.66.

$\beta$ -Naphtyloxamid,  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ .

Uebergiesst man den  $\beta$ -Naphtyloxaminsäureester mit wässrigem  
Ammoniak und lässt über Nacht stehen, so wandelt er sich in das  
Oxamid um. Es wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus  
Alkohol umkrystallisirt, woraus es in farblosen, glänzenden Blättchen  
anschoss. Schmp.  $248^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}N_2O_2$ .

Procente: N 18.10.

Gef. » » 18.86.

1,2-Naphtylendiamin und Oxaläther.

Durch 3—4-stündiges Kochen von Oxaläther mit 1,2-Naphtylen-  
diamin<sup>1)</sup> wird das 1,2-Naphtylenoxamid,  $C_{10}H_6 \begin{matrix} NH \cdot CO \\ \cdot \\ NH \cdot CO \end{matrix}$   
erhalten, welches dem früher beschriebenen *o*-Phenyl- und *o*-To-  
luyl-oxamid vollkommen entspricht. Wie diese kann es auch als  
Dioxychinoxalin betrachtet werden. Aus dem Reactionsproducte,  
welches ausser dem Oxamid noch eine andere Substanz enthielt,  
konnte ersteres durch Extrahiren mit Alkohol isolirt werden. Es ist  
in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum löslich, konnte aber aus  
kochendem Eisessig, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt und  
so in kleinen gelblichen Nadeln erhalten werden. Es schmilzt nicht  
bei  $300^\circ$ . Ammoniak verändert es nicht, in verdünnter Natronlauge  
aber löst es sich und fällt auf Zusatz auch schwacher Säuren unver-  
ändert wieder aus.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8N_2O_2$ .

Procente: C 67.92, H 3.77, N 18.21.

Gef. » » 67.93, » 3.76, » 18.86.

1,4-Naphtylendiamin und Oxaläther.

Das Verhalten des 1,4-Naphtylendiamins zu Oxaläther entspricht  
dem des *p*-Phenylendiamins: es entsteht der 1,4-Naphtylendioxy-

<sup>1)</sup> Erhalten nach den Angaben von E. Bamberger u. W. J. Schieffelin, durch reducirende Spaltung von Benzolazo- $\beta$ -naphtylamin (diese Berichte 22, 1376).

aminsäureäthylester,  $C_{10}H_8(NH.CO.OOC_2H_5)_2$ . Doch ist zum Gelingen der Operation die Anwendung einer sehr reinen Base absolut erforderlich, andernfalls erhält man nur dunkle und schmierige Massen. Es wurde deshalb das nach E. Bamberger und W. J. Schieffelin<sup>1)</sup> aus Benzolazo- $\alpha$ -naphthylamin bereitete 1,4-Naphtyldiaminsulfat in kleinen Mengen mit Soda zerlegt und die ausgefällte Base, noch ehe sie sich zersetzen konnte, schnell abgesaugt und getrocknet. — Der mittels dieses Präparates bereitete Ester konnte aus Alkohol leicht in farblosen, silberglänzenden Nadeln erhalten werden; er löst sich auch ziemlich leicht in Benzol. Schmp. 203°.

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

Procente: C 60.34, H 5.03, N 7.82.  
Gef. » » 60.43, » 5.14, » 8.25.

Auch dieser Ester wird — ebenso wie der *p*-Phenylendioxaminsäureester — ansserordentlich leicht verseift. Verdünnte Natronlauge führt ihn in das Natriumsalz der 1,4-Naphtyldioxaminsäure über, welches sich nach etwa 24-stündigem Stehen aus der Lösung theilweise abscheidet, aber bedeutend leichter löslich ist, als das *p*-phenylendioxaminsäure Natrium. Durch Uebergiessen mit wässrigem Ammoniak und Stehenlassen über Nacht wurde das

1,4-Naphtyldioxamid,  $C_{10}H_8(NH.CO.CO.NH_2)_2$  erhalten. Dasselbe ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und schmilzt nicht bei 300°.

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

Procente: N 18.67.  
Gef. » » 18.92.

#### 1,5-Naphtyldiamin und Oxaläther.

Um in den Besitz des erforderlichen 1,5-Naphtyldiamins zu gelangen, haben wir mehrere der für diesen Zweck von anderen Chemikern angewandten Methoden versucht, fanden es aber schliesslich bequemer, in folgender Weise zu verfahren. Je 4 g 1,5-Dinitronaphtalin wurden mit 32 g Zinnchlorür (Theorie 25 g  $SnCl_2 \cdot 2aq$ ) in 40 ccm rauchender alkoholischer Salzsäure in einem Becherglase von mindestens 300 ccm Inhalt sehr vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, bis schwache Reaction eintrat. Darauf wurde das Gefäss vom Wasserbade genommen, worauf die Reaction bald von selbst stürmisch verlief. Nach dem Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat des 1,5-Naphtyldiamins (kein Zinndoppelsalz) in gelblichen Krystallen aus, welche abgesaugt und mit rauchender Salzsäure gewaschen werden. — Zur Darstellung der freien Base wird das salzsaure Salz in warmem Wasser gelöst, etwa noch vorhandenes Dinitronaphtalin abfiltrirt, darauf die noch warme Lösung mit Natronlauge versetzt bis zur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1381.



schwach alkalischen Reaction. Die Base scheidet sich als weisser, flockiger Niederschlag ab und kann durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden.

Die Umsetzung des 1.5-Naphtylendiamins mit Oxaläther entspricht der des isomeren 1.4-Diamins und liefert den

1.5-Naphtylendioxaminsäureäthylester,  
 $C_{10}H_6(NH.CO.COOC_2H_5)_2$ .

Derselbe ist in Alkohol erheblich schwerer löslich, als der isomere 1.4-Ester und krystallisirt daraus in glänzenden, farblosen Nadeln. Schmp. 206—208°.

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

Procente: C 60.34, H 5.03, N 7.82.

Gef. » » 60.57, » 5.05, » 8.30.

Mit Natronlauge zeigt der in Wasser suspendirte Ester eine Erscheinung, welche der am *p*-Phenylendioxaminsäureester beobachteten vollkommen gleicht: im ersten Augenblicke findet Lösung statt, gleich darauf aber trübt sich die Flüssigkeit wieder, und es scheidet sich das sehr schwer lösliche Natriumsalz der 1.5-Naphtylendioxaminsäure,  $C_{10}H_6(NH.CO.COOH)_2$  aus. Das Na-Salz ergab bei der

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_6N_2O_6Na_2$ .

Procente: Na 13.29.

Gef. » » 13.00.

Die daraus durch Salzsäure abgeschiedene 1.5-Naphtylendioxaminsäure zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die 1.5-Verbindung; sie schmilzt bei 235° unter starkem Aufschäumen.

Ammoniak führt den 1.5-Naphtylendioxaminsäureester in 1.5-Naphtylendioxamid,  $C_{10}H_6(NH.CO.CO.NH_2)_2$  über. Es gleicht den analogen Verbindungen an Schwerlöslichkeit, konnte aber aus kochendem Alkohol in haarfeinen, farblosen Nadeln erhalten werden. Es schmilzt nicht bei 300°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_4O_4$ .

Procente: N 18.67.

Gef. » » 18.67.

Auf die ausserordentliche Schwerlöslichkeit des 1.5-naphtylendioxaminsäuren Natriums sei noch einmal besonders hingewiesen. In diesem Punkte zeigt die 1.5-Säure grössere Aehnlichkeit mit der *p*-Phenylendioxaminsäure, als die isomere 1.4-Säure. In andern Fällen, wie bei der Bildung der Chinone oder der Azofarbstoffe, zeigt sich gerade das umgekehrte Verhältniss.

Braunschweig, Techn. Hochschule. Labor. für analyt. und techn. Chemie.

141. Richard Meyer und Wilhelm Müller: Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf aromatische Amidkörper IV.

(Eingegangen am 1. April.)

1.8-Naphtylendiamin und Oxaläther.

Das Verhalten des 1.8-Naphtylendiamins gegen Oxaläther ist ein ganz anderes als das aller übrigen Mono- und Diamine, soweit dasselbe untersucht wurde. Während diese sämtlich farblose Oxamide liefern, resultirt aus dem Peridiamin der rothe de Aguiar'sche Körper, dessen nähere Erforschung den Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung bildete.

Das zur Darstellung des Körpers erforderliche Diamin ist, ebenso wie die 1.5-Verbindung, von verschiedenen Chemikern auf verschiedene Weise bereitet worden. Nach mehrfachen Versuchen blieben wir bei dem von de Aguiar<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren stehen. Da dasselbe von seinem Urheber nur im Principe charakterisirt wurde, und da wir bei wiederholten Darstellungen die Erfahrung machten, dass das Einhalten ganz bestimmter Bedingungen zum Gelingen unerlässlich ist, so möge hier der Modus procedendi, welcher sich nach vielen Versuchen bewährt hat, kurz beschrieben werden.

Je 2 g 1.8-Dinitronaphtalin werden mit 20 g Jodphosphor gut verrieben und die Mischung mit 16 ccm Wasser rasch in ein Becherglas von 300—400 ccm Inhalt gespült. Nach 1—2 Minuten tritt dann meist die Reaction schon in der Kälte von selbst ein; sollte sie ausbleiben, so wird sie durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade sicher eingeleitet. Sie verläuft fast momentan unter heftigem Aufbrausen. Ist sie beendet, so fügt man noch 24 ccm Wasser zu und kocht auf. Hierbei muss Alles bis auf einen ganz kleinen Rest in Lösung gehen. Filtrirt man dann kochend heiss durch ein Faltenfilter, so krystallisirt beim Erkalten das schöne, von de Aguiar beschriebene Jodhydrat in grossen, fast farblosen Prismen aus.

Zahlreiche Versuche wurden angestellt besonders in der Absicht, den grossen Ueberschuss an Jodphosphor zu vermeiden; aber entweder blieb die Reaction unvollständig oder sie wurde — bei Anwendung von weniger Wasser — bis zur Feuererscheinung gesteigert, wobei der grösste Theil des Productes verloren ging.

Die Abscheidung der freien Base aus dem Jodhydrate geschah nach den Angaben von de Aguiar durch Natronlange; sie wurde durch Lösen in Alkohol und Zufügung der doppelten Menge Wasser in farblosen, bei 66.5° schmelzenden Krystallnadelchen erhalten. Die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 306.



Ausbeute an reinem 1.8-Naphtylendiamin betrug 65—70 pCt. der theoretischen Menge.

de Aguiar hat seinen rothen Körper durch Erwärmen von 1 Th. des Diamins mit 10 Th. Oxaläther auf dem Wasserbade dargestellt. Wir fanden, dass die Reaction ganz ebenso, aber schneller — in einigen Stunden — verläuft, wenn man bis zum Sieden des Oxaläthers am Rückflusskühler erhitzt. In beiden Fällen beobachteten wir aber, dass sich als Nebenproduct stets eine gewisse Menge von oxalsaurem 1.8-Naphtylendiamin bildet. Beide Substanzen konnten leicht durch Chloroform oder noch besser durch heisses Wasser getrennt werden, da der rothe Körper in ersterem leicht, das Oxalat darin aber fast unlöslich ist; während gegenüber dem Wasser das umgekehrte Verhältniss obwaltet. — Das Oxalat, welches de Aguiar schon aus 1.8-Naphtylendiamin und Oxalsäure darstellte, wurde aus kochendem Wasser in gelblichen Nadeln erhalten, welche bei  $271^{\circ}$  unter starker Gasentwicklung schmolzen. Ein nach de Aguiar dargestelltes Präparat zeigte dasselbe Verhalten.

Der von dem Oxalat durch heisses Wasser getrennte rothe Körper wurde dann durch Umkrystallisiren aus Chloroform in feinen rothen Nadeln erhalten. Seine Farbe ist der des Zinnober sehr ähnlich. Er löst sich, ausser in Chloroform, auch in Alkohol, Eisessig und Benzol, nicht aber (entgegen der Angabe de Aguiar's) in Wasser; aus der alkoholischen Lösung wird er durch Wasser wieder ausgefällt, während die Lösung in Eisessig auf Zusatz von Wasser keine Fällung giebt. Die Lösung in Benzol ist auffallend hell. — Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper ohne einen bestimmten Schmelzpunkt erkennen zu lassen.

de Aguiar hat aus seinen Analysen die empirische Formel  $C_{14}H_{12}N_2O_2$  abgeleitet; wir fanden dieselbe bestätigt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_2O_2$ .

Procente: C 70.00, H 5.00, N 11.67.

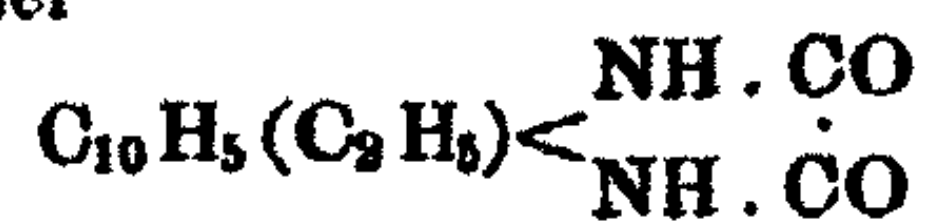
Gef. » » 70.28, 69.73, » 4.98, 4.96. » 11.81, 11.82.

Der Körper löst sich in verdünnten Mineralsäuren mit rother Farbe; gegen Alkalien ist er aber ziemlich empfindlich: die salzsaure Lösung giebt auf Zusatz von Natronlauge einen anfangs hellen Niederschlag, der sich beim Stehen stark vermehrt und bald dunkelbraun wird. Auf den ungelösten Körper wirkt kalte verdünnte Natronlauge nicht ein; beim Kochen aber erfolgt bald Zersetzung unter Bildung eines schmutzig-braunen Niederschlages. — Setzt man zu der mit Wasser verdünnten essigsauren Lösung Eisenchlorid, so färbt sie sich dunkel und setzt allmählich einen braunvioletten Niederschlag ab; mit Chromsäure giebt die Lösung in Eisessig sofort eine braunviolette Fällung, welche bald rein braun wird; ähnlich verhält sich Kalium-



dichromat in wässrig-schwefelsaurer Lösung. — Das Verhalten bei der Reduction soll sogleich besprochen werden.

Die Constitution des merkwürdigen Körpers glaubte de Aguiar durch die Formel



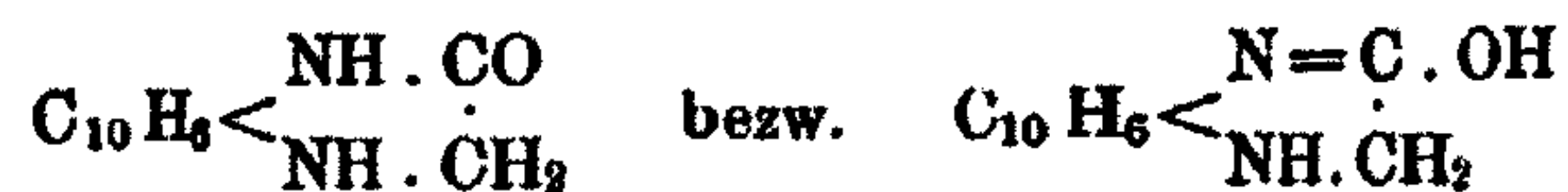
ausdrücken zu können, wonach es ein im Naphtalinkern äthylirtes 1.8-Naphtylenoxamid wäre. Argumente sind für diese Auffassung nicht angeführt, und konnten wohl auch zur damaligen Zeit kaum verlangt werden. Nach heutigen Begriffen muss aber die de Aguiar'sche Formel als wenig wahrscheinlich bezeichnet werden. Zunächst giebt sie von der intensiven Farbe des Körpers keinerlei Rechenschaft; dann weiter erscheint es mindestens ungewöhnlich, dass unter den angewandten Versuchsbedingungen, zumal beim Erwärmen der Componenten auf dem Wasserbade, die Aethylgruppe in den Naphtalinkern einwandern soll.

Um der Constitutionsfrage näher zu kommen wurde das Verhalten des Körpers gegen nascirenden Wasserstoff studirt. Eine heisse concentrirte Lösung in Eisessig wurde mit Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt, bis die dunkelrothe Farbe in Hellgelb umgeschlagen war; darauf die klare Lösung vom Zinkstaub und dem ausgeschiedenen Zinkacetat abgegossen, mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb eine gelbe Substanz, welche aus 40-procentigem Weingeist umkrystallisirt wurde. So resultirten gelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt 221°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 72.72, H 5.05, N 14.14.  
Gef. » » 73.09, 73.23, 72.98, » 5.09, 4.70, 5.00, » 14.21.

Der Körper ist hiernach als ein Oxydihydronaphtochinoxalin



aufzufassen. Seine Entstehung beweist, dass der rothe Körper in der That ein Derivat des Naphtalins und nicht eines Aethylnaphtalins ist.

Es konnte nun aber weiter erwiesen werden, dass die rothe Substanz in ihrem Moleküle Aethyl an Sauerstoff gebunden enthält, und zwar konnte durch die Zeisel'sche Methode quantitativ die Anwesenheit einer Aethoxylgruppe nachgewiesen werden. Zwei nach den Angaben Zeisel's ausgeführte Versuche ergaben:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ .

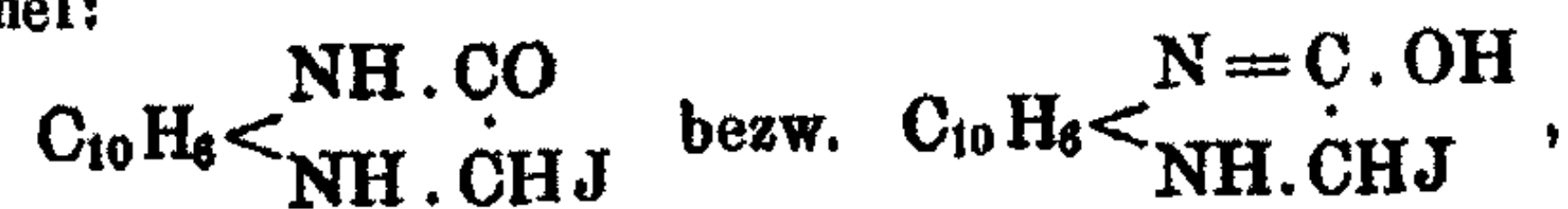
Procente:  $\text{OC}_2\text{H}_5$  18.72.  
Gef. » » 18.62, 18.24.

Beim Erkalten der in dem Reaktionskölbchen bei der Destillation zurückgebliebenen Jodwasserstofflösung schieden sich lange, schwarze glänzende Nadeln aus. Da es nicht ohne Interesse zu sein schien, deren Natur aufzuklären, so wurde noch einmal 1 Th. des rothen Körpers mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° einige Zeit erhitzt. Die heisse Lösung wurde dann durch Filtriren über Glaswolle von einer kleinen Menge ungelöster Substanz befreit und schied dann beim Erkalten wieder dieselben dunklen Spiesse ab. Diese erwiesen sich in den üblichen Solventien so gut wie unlöslich; einen Schmelzpunkt liessen sie nicht erkennen. Durch Wasser wird die Substanz allmählich unter Abgabe von Jodwasserstoff zersetzt.

Das Ergebniss der Jodbestimmung passt am besten auf die Formel  $C_{12}H_9N_2OJ$ , wäre aber auch noch mit  $C_{12}H_7N_2OJ$  zu vereinigen:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_7N_2OJ$ .	Proc.: J 39.44.
» » $C_{12}H_9N_2OJ$ .	» » 39.20.
	Gef. » » 39.21.

Doch ist in Rücksicht auf die reducirende Wirkung der Jodwasserstoffsäure die wasserstoffreichere Formel wohl ohne Zweifel die richtige. — Die Constitution der Jodverbindung entspricht demnach der Formel:

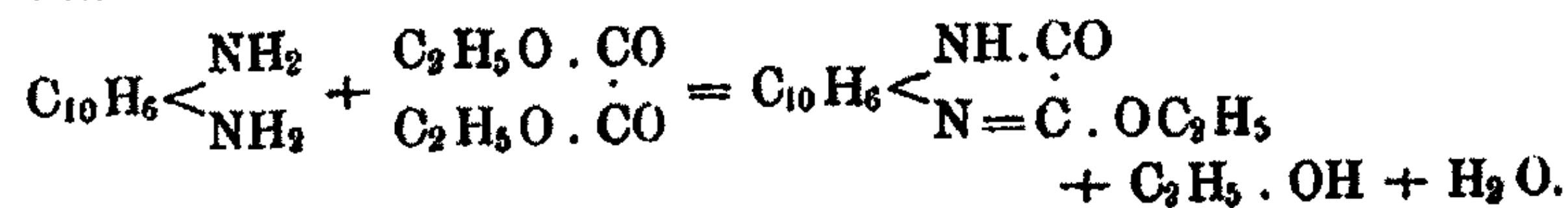


wonach sie als ein jodirtes Oxyhydrochinoxalin aufzufassen ist.

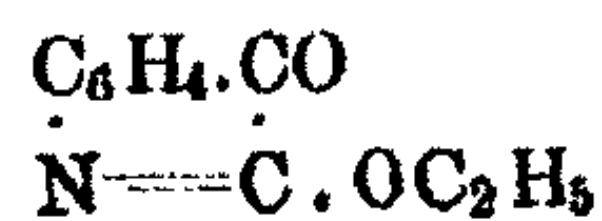
Was nun den rothen Körper selbst anbelangt, so muss er nach den Ergebnissen der vorstehend mitgetheilten Versuche als Monoäthyläther eines Dioxynaphtochinoxalins aufgefasst werden:



Seine Bildung aus den Componenten erklärt sich dann am einfachsten bei Annahme der ersteren Formel im Sinne der Gleichung:



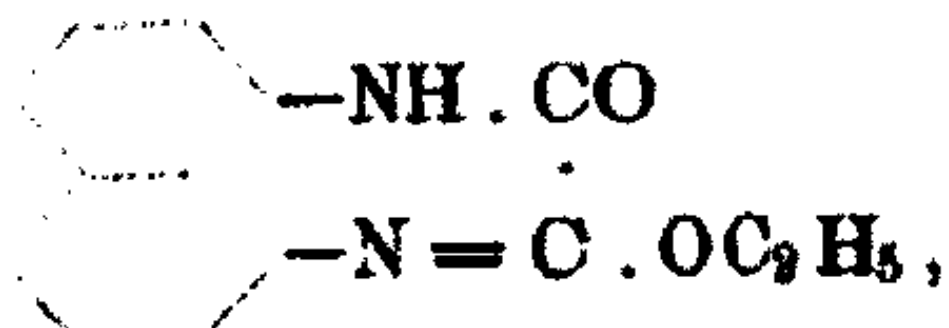
Seine Färbung wird verständlich, wenn man ihn mit dem Aether des Isatins



vergleicht. Er kann als Aether eines Isatins der Naphtalinreihe angesehen werden, in dessen Stickstoffring aber noch ein zweites Stickstoffatom eingetreten ist, und welches vielleicht als Naphtisatazin bezeichnet werden könnte. Wegen der Empfindlichkeit der rothen

Substanz gegen Alkali war es nicht thunlich, durch Verseifung derselben die nicht ätherificirte Muttersubstanz daraus abzuscheiden.

Löst man die Formel des rothen Körpers noch weiter auf, so gelangt man zu dem folgenden Bilde:



welches durch die Anwesenheit eines aus 5 Kohlenstoff- und 2 Stickstoff-Atomen bestehenden Siebenringes charakterisirt ist. Die ausserordentlich leichte Bildung des Körpers aus den Componenten erscheint hiernach um so bemerkenswerther, weil das 1.8-Naphtylendiamin mit Phenanthrenchinon kein Chinoxalin bildet<sup>1)</sup>, was Hinsberg gerade auf die fehlende Tendenz zur Bildung solcher siebengliedriger Ringgebilde zurückführt. In theoretischer Hinsicht ist aber zu berücksichtigen, dass die bekannten Baeyer'schen Speculationen über 5- und 6-Ringe sich nur auf den Kohlenstoff beziehen, und dass wir trotzdem im Suberon einen siebengliedrigen Kohlenstoffring kennen; Ringe, welche ausser Kohlenstoff noch andere Elemente enthalten, zeigen aber bezüglich der Zahl ihrer Glieder eine viel grössere Mannigfaltigkeit. Ferner ist das chemische Verhalten des rothen Körpers mit der angenommenen Formel gerade in Rücksicht auf diesen Punkt gut im Einklange: Die Empfindlichkeit gegen Alkali zeigt deutlich, dass diesem Siebenring keine grosse Stabilität zukommt: wie er sich leicht schliesst, so wird er auch leicht wieder gesprengt, wobei das Molekül zerfällt. Die bei der Einwirkung von Alkali, und auch von Oxydationsmitteln beobachteten Erscheinungen weisen deutlich darauf hin, dass hierbei vorübergehend die 1.8-Base abgeschieden, aber dann rasch weiter verändert wird.

Um zu erfahren, ob auch unter anderen Bedingungen das Peridi-amidonaphtalin zur Bildung ähnlicher siebengliedriger Combinationen befähigt ist, wurde versucht, es mit Oxalsäure und mit Glycolsäure zu condensiren. Im ersteren Falle aber wurde nur das schon oben erwähnte Oxalat erhalten; im zweiten resultirte ein Product, welches anscheinend mit dem durch Reduction des rothen Körpers entstehenden Oxydihydrochinoxalin identisch war, sich aber leider nicht reinigen und sicher charakterisiren liess.

Braunschweig, Techn. Hochschule. Laborat. für analyt. und techn. Chemie.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 861.



142. Richard Meyer und A. Jugilewitsch: Ueber einige Ester der Phtalsäure und Tetrachlorphtalsäure.

[Mitgetheilt von Rich. Meyer]

(Eingegangen am 1. April).

Vor etwa 4 Jahren untersuchte ich die Einwirkung von Phtalylchlorid auf einige Phenole<sup>1)</sup> und erhielt dabei im Allgemeinen die Phtalsäureester der letzteren.

Nur in einem Falle, nämlich bei der Umsetzung mit  $\beta$ -Naphthol, vollzog sich noch eine Nebenreaction, welche zur Bildung von  $\beta$ -Naphthofluoran führte. Da den Estern der Phtalsäure wohl im Allgemeinen — in Rücksicht auf ihre Bildung aus phtalsaurem Silber und Halogenalkylen — symmetrische Structur zugeschrieben wird, die Fluorane aber unzweifelhaft auf den unsymmetrischen Typus bezogen werden müssen, so regte diese Erfahrung von Neuem die Frage nach der Constitution und den Reactionsverhältnissen des Phtalylchlorides bezw. der Phtalsäureester an. In dieser Hinsicht ist es von besonderer Wichtigkeit, zu wissen, ob die aus phtalsaurem Silber und Halogenalkylen entstehenden Ester mit den durch Umsetzung von Phtalylchlorid mit Alkoholen resultirenden identisch oder isomer sind.

Zur Beurtheilung dieser Frage hat C. Graebe<sup>2)</sup> bereits einige experimentelle Beiträge geliefert, ohne jedoch ein entscheidendes Ergebniss zu erzielen. Auf meinen Wunsch hat deshalb Herr Stud. A. Jugilewitsch eine Reihe solcher Ester der Phtalsäure und Tetrachlorphtalsäure nach den beiden Methoden dargestellt, von denen erwartet werden konnte, dass ihre physikalischen Eigenschaften eine scharfe Vergleichung ermöglichen würden.

Die ersten Ergebnisse dieser Untersuchung sind schon ganz kurz angekündigt worden<sup>3)</sup>. Die Versuche sind seither auf eine ganze Reihe von Estern ausgedehnt worden und sollen im Folgenden kurz beschrieben werden. In allen untersuchten Fällen haben sich die nach beiden Methoden dargestellten Ester als durchaus identisch erwiesen.

Phtalsaurer Benzylester.

a) Aus phtalsaurem Silber und Benzyljod.

Nachdem ein Vorversuch gezeigt, dass Benzylchlorid mit phtalsaurem Silber nicht in Reaction gebracht werden kann, wurde die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 204.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 860; Ann. d. Chem. 238, 325.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1577. Die an dieser Stelle angegebene Bildung eines gemischten Anhydrids der Phtalsäure und Benzoësäure hat sich bei genauerer Prüfung als irrig erwiesen.

Umsetzung mittels des Jodide herbeigeführt. Reibt man die beiden Körper in berechneter Menge zusammen, so tritt Erwärmung ein; zur Vollendung der Reaction erwärmt man zweckmässig noch 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Benzyljodid verschwunden ist. Durch Extrahiren mit Alkohol wird der Ester von dem gleichzeitig gebildeten Jodsilber getrennt; ersterer krystallisirt dann beim Erkalten der alkoholischen Lösung in dicken Prismen, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle rein und farblos erhalten werden.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4(COO \cdot CH_2C_6H_5)_2$ .

Procente: C 76.3, H 5.2.

Gef. » » 76.9, 76.3, » 5.5, 5.8.

Der phtalsaure Benzylester schmilzt bei 42—43°. Er löst sich leicht in den meisten der üblichen Lösungsmittel, schwieriger aber in Weingeist, sehr wenig in Ligroin und Petroleumbenzin, nicht merkbar in Wasser. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird er leicht vereift unter Bildung von Phtalsäure und Benzylalkohol (s. u.).

Wendet man das Benzyljodid in feuchtem Zustande an, so erhält man statt des neutralen Esters, oder neben demselben, den sauren phtalsauren Benzylester, welcher aus Alkohol in hübschen Prismen anschiesst. Es erwies sich zweckmässig, ihn in verdünnter Natronlauge zu lösen und mit Salzsäure wieder anzufällen; schliesslich wurde er noch in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder gefällt. So gereinigt, schmilzt der Körper bei 102—104°. Er zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der neutrale Ester, ist aber in Alkohol weit leichter löslich, als dieser. Die alkoholische Lösung färbt blaues, mit Wasser angefeuchtetes Lakmuspapier roth. Bei der Verseifung wurden auch in diesem Falle Phtalsäure und Benzylalkohol erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COO} \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ .

Procente: C 70.31, H 4.69.

Gef. » » 70.12, » 4.71.

#### b) Aus Phtalylchlorid und Benzylalkohol.

Man löst in Benzylalkohol die für die Bildung von Natriumbenzylat berechnete Menge Natrium auf; nachdem alles gelöst und die Masse fest geworden, setzt man allmählich die theoretische Menge Phtalylchlorid hinzu. Die Reaction tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, man erhitzt aber schliesslich noch auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Phtalylchlorid verschwunden ist. Die Masse wurde dann mit Sodalösung<sup>1)</sup> behandelt und mit Aether geschüttelt.

<sup>1)</sup> Aus dieser wurde durch Ansäuern und Extrahiren mit Aether ein Gemisch von Phtalsäure und Benzoësäure abgeschieden; letztere stammte offenbar aus dem verwendeten Benzylalkohol.



Letzterer hinterliess ein gelbes Oel, welches der Destillation unterworfen wurde. Es ging zuerst Wasser über; dann zwischen 180 bis 210° unangegriffener Benzylalkohol und weiter zwischen 290—310° Phtalsäureanhydrid (welches wohl in dem angewandten Phtalylchlorid enthalten war). Da bei weiterem Erhitzen weisse Dämpfe auftraten, welche auf Zersetzung hinwiesen, so wurde die Destillation abgebrochen. Der Kolbeninhalt erstarrte beim Erkalten und bestand der Hauptsache nach aus dem neutralen phtalsauren Benzylester. Derselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit Thierkohle rein erhalten, und zeigte dann alle Eigenschaften des aus phtalsaurem Silber und Benzyljodid erhaltenen Präparats. Schmp. 42—43°. Die Ausbeute betrug 70—80 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8(COO \cdot CH_2C_6H_5)_2$ .

Procente: C 76.30, H 5.20.  
Gef. » » 75.92, 76.27 » 5.5, 5.29.

Der Ester wird durch Kochen mit alkoholischem Kali leicht verseift. Es scheiden sich schon in der Hitze Blättchen von phtalsaurem Kalium ab. Aus diesem wurde die Phtalsäure isolirt und in Form des Anhydrids durch Schmelzpunkt und Fluoresceïnreaction identificirt. Die von dem phtalsauren Kalium abgesaugte alkoholisch-alkalische Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether extrahirt. Letzterer hinterliess beim Verdunsten den Benzylalkohol, welcher noch weiter durch Oxydation zu Benzaldehyd und Benzoësäure (durch Salpetersäure) charakterisirt wurde.

#### Phtalsaurer *p*-Nitrobenzylester.

##### a) Aus phtalsaurem Silber und *p*-Nitrobenzyljodid.

Ebenso wie Benzylchlorid, so reagirt auch *p*-Nitrobenzylchlorid nicht mit phtalsaurem Silber, weshalb die Darstellung des Esters mittels *p*-Nitrobenzyljodid bewirkt werden musste. Dasselbe wurde nach G. Kumpf<sup>1)</sup> durch Kochen von *p*-Nitrobenzylchlorid<sup>2)</sup> mit Jodkalium in alkoholischer Lösung bereitet. Es war nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein und zeigte den von Kumpf angegebenen Schmp. 127°.

2 Mol. dieses Jodids wurden mit 1 Mol. phtalsaurem Silber 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und die Masse dann mit Benzol extrahirt. Beim Erkalten der Lösung schied sich daraus der Ester in langen Nadeln ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus viel Benzol mit Thierkohle gereinigt wurden. Der Körper ist in

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 224, 99.

<sup>2)</sup> Es wurde ein von der Firma Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. freundlichst zur Verfügung gestelltes Product verwendet, welches aber zuvor durch Umkrystallisiren gereinigt wurde.



haissem Ligroin, Eisessig, Benzol, Amylalkohol ziemlich leicht, sehr schwer löslich aber in Alkohol. Schmp. 154—155°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4(COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$ .

Procente: N 6.40.

Gef. " " 6.53.

Bei dem Versuche, den Ester mit alkoholischem Kali zu verseifen, schied sich ein rothbrauner amorpher Körper ab, vermuthlich derselbe, welchen H. Klinger<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Natrium-methylat auf *p*-Nitrotoluol in methylalkoholischer Lösung erhalten hat. Er zeigte mit concentrirter Schwefelsäure die von Klinger angegebene blaue Färbung, wurde aber nicht weiter untersucht. Aus der mit Wasser verdünnten und von dem rothen Körper abfiltrirten Lösung konnte leicht Phtalsäure abgeschieden und als solche charakterisirt werden.

b) Aus Phtalylchlorid und *p*-Nitrobenzylalkohol.

Der erforderliche *p*-Nitrobenzylalkohol wurde aus einem technischen, zuvor durch Umkrystallisation gereinigten *p*-Nitrobenzaldehyd<sup>2)</sup> durch Einwirkung von 15-procentiger Natronlauge bereitet. (Es entstand auch hierbei eine gewisse Menge des Klinger'schen rothen Körpers). Der mehrmals umkrystallisirte, *p*-Nitrobenzylalkohol zeigte den richtigen Schmelzpunkt 93°.

Zur Darstellung des Esters konnte diesmal die Anwendung von Natrium umgangen werden. Es genügt, *p*-Nitrobenzylalkohol und Phtalylchlorid in berechneter Menge auf dem Wasserbade mit einander zu erwärmen. Bald beginnt eine starke HCl-Entwicklung und nach kurzer Zeit erstarrt die Masse. Man erwärmt noch bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung, behandelt dann mit kalter Natronlauge, filtrirt den Rückstand und trocknet ihn. Der Ester kann aus Amylalkohol, oder besser aus viel Benzol umkrystallisirt werden. Die Eigenschaften entsprechen den oben angegebenen; Schmelzpunkt 154 bis 155°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4(COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$ .

Procente: N 6.40.

Gef. " " 6.49.

Phtalsaurer Cetylester.

a) Aus phtalsaurem Silber und Cetyljodid.

Man bringt die berechneten Mengen der beiden Körper<sup>3)</sup> zusammen, worauf die Reaction schon in der Kälte beginnt; sie wird

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 866; 16, 941.

<sup>2)</sup> Auch dieses Product verdanke ich der Güte der Firma Kalle & Co.

<sup>3)</sup> Das Cetyljodid war von Kahlbaum bezogen.

durch 1—2-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Der gebildete Ester wird dann mit Alkohol extrahirt, aus welchem er durch Umkrystallisiren mit Thierkohle in feinen Nadelchen erhalten wird. Er löst sich leicht in Aceton, Essigäther und Methylalkohol und schmilzt bei 42—43°<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4(COOC_{16}H_{33})_2$ .

Procente: C 78.18, H 11.40.

Gef. » » 78.69, 78.85, » 11.69, 11.50.

Beim Verseifen mit alkoholischem Kali gab er Phtalsäure und Cetylalkohol, welcher letzterer durch den Schmelzpunkt 49—50° identificirt werden konnte.

#### b) Aus Phtalylchlorid und Cetylalkohol.

Man bereitet zunächst Natriumcetylat durch Eintragen der berechneten Menge Natrium in im Oelbade bei 110° geschmolzenen Cetylalkohol<sup>2)</sup> und bringt dann allmählich die nöthige Menge Phtalylchlorid hinzu. Die Umsetzung wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Geruchs nach Phtalylchlorid zu Ende geführt. Man versetzt dann mit verdünnter Natronlauge und nimmt mit Aether auf. Letzterer hinterlässt den phtalsäuren Cetyl-ester, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit Thierkohle rein erhalten wird. Die Eigenschaften sind die oben angegebenen Schmelzpunkte 42—43°. Auch die Verseifung lieferte dieselben Ergebnisse.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4(COOC_{16}H_{33})_2$ .

Procente C 78.18, H 11.40.

Gef. » » 78.30, » 11.62.

#### Tetrachlorphtalsaurer Benzylester.

##### a) Aus tetrachlorphtalsäurem Silber und Benzyljodid.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser und der folgenden Verbindungen diente eine technische Tetrachlorphtalsäure der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, den Schmp. 249—250° besass.

1 Mol. tetrachlorphtalsäures Silber und 2 Mol. Benzyljodid wurden vermischt. Die Reaction vollzieht sich freiwillig und unter Wärmeentwicklung; sie wird durch 2—3-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende gebracht. Der gebildete Ester wird der Reaktionsmasse durch Extrahiren mit Weingeist oder Holzgeist entzogen und durch Umkrystallisiren aus letzterem in langen farblosen Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 92—93°. Die Ausbeute war quantitativ.

<sup>1)</sup> Zufällig genau übereinstimmend mit dem Benzylester.

<sup>2)</sup> Gleichfalls von Kahlbaum.

Analyse: Ber. für  $C_6Cl_4(COO.CH_2C_6H_5)_2$ .  
 Procents: Cl 29.34.  
 Gef. » » 29.48.

Bei der Verseifung wurde, neben Benzylalkohol, Tetrachlorphtalsäure erhalten. Ersterer wurde wieder durch Ueberführen in Benzaldehyd und Benzoesäure charakterisirt; letztere gab beim Sublimiren das bei 243—245° schmelzende Anhydrid und durch Zusammenschmelzen mit Resorcin die Fluoresceïnreaction.

b) Aus Tetrachlorphtalylchlorid und Benzylalkohol.

Das Chlorid der Tetrachlorphtalsäure wurde nach den Angaben von Graebe <sup>1)</sup> dargestellt. Da die Tetrachlorphtalsäure sehr geneigt ist, saure Ester zu bilden, so wurde, um dies zu vermeiden, besonders darauf geachtet, dass der Benzylalkohol vollständig als Natriumbenzylat in Reaction tritt. Von diesem wurde dann ein kleiner Ueberschuss angewendet. Man erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Chloridgeruchs und isolirt das Product wieder durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge, Extrahiren mit Aether und Umkrystallisation aus Holzgeist. Der Ester wurde wieder in Nadeln vom Schmelzpunkt 92—93° erhalten. Bei der Verseifung resultirte auch in diesem Falle Tetrachlorphtalsäure und Benzylalkohol.

Analyse: Ber. für  $C_6Cl_4(COO.CH_2C_6H_5)_2$ .  
 Procents: Cl 29.34.  
 Gef. » » 29.58.

Wie schon bemerkt, entsteht, wenn neben Natriumbenzylat noch freier Benzylalkohol einwirkt, ausser dem neutralen auch eine gewisse Menge sauren Esters. Derselbe geht nebst freier Tetrachlorphtalsäure in das alkalische Waschwasser über. Er kann von der Säure durch seine Löslichkeit in Benzol getrennt werden; aus der Benzollösung wird er durch Petroleumbenzin gefällt. Nach mehrfacher Wiederholung der Operation war er rein. Er schmilzt bei 130—131°.

Analyse: Ber. für  $C_6Cl_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COO} \end{matrix} . CH_2C_6H_5$ .  
 Procents: Cl 36.05.  
 Gef. » » 36.55.

Tetrachlorphtalsaurer *p*-Nitrobenzylester.

a) Aus tetrachlorphtalsaurem Silber und *p*-Nitrobenzyljodid.

Beim Zusammenreiben eines dem theoretischen Verhältnisse entsprechenden Gemenges der beiden Körper zeigt sich die auffallende Erscheinung, dass dieselben schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei die Mischung fest und trocken ist, auf einander einwirken. Dies

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 238, 328.



giebt sich deutlich durch Gelbfärbung in Folge der Bildung von Jodsilber zu erkennen. Um die Reaction zu Ende zu führen, erwärmt man noch eine Stunde auf dem Wasserbade, wobei aber auch keine Verflüssigung eintritt. (*p*-Nitrobenzyljodid schmilzt bei 127°, der neu gebildete Ester bei 179—180°.) Trotzdem ist die Umsetzung eine vollständige. Der Ester wird von dem Jodsilber durch Extrahiren mit heissem Benzol getrennt, woraus er leicht rein erhalten werden kann. Er bildet dann lange Nadeln; Schmp. 179—180°. Bei der Verseifung wurde neben Tetrachlorphtalsäure wieder der rothe (Klinger'sche?) Körper erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_6Cl_4(COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4NO_2)_2$ .  
 Procente: N 4.88, Cl 24.74.  
 Gef. » » 5.45, » 24.77.

b) Aus Tetrachlorphtalylechlorid und *p*-Nitrobenzylalkohol.

Zur Darstellung von Natrium-*p*-Nitrobenzylat konnte man nicht den trockenen Alkohol anwenden, da Natrium ihn unter Feuererscheinung sofort verkohlt. Man musste ihn deshalb in einem gegen Natrium indifferenten Lösungsmittel auflösen, durfte jedoch die Lösung nicht zu verdünnt nehmen, da sonst die Reaction zu träge verläuft, oder ganz ausbleibt. Es wurde deshalb eine concentrirte Lösung in Benzol verwendet; letzteres war vorher mit Natrium getrocknet worden. In das so bereitete Alkoholat wurde die berechnete Menge Tetrachlorphtalylechlorid gebracht und 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; darauf mit Natronlauge behandelt, mit Aether aufgenommen und aus Benzol umkrystallisirt. Die Eigenschaften des Esters stimmten vollkommen mit dem aus Silbersalz und Jodid erhaltenen. Schmp. 179—180°. Die Ausbeute war gering.

Analyse: Ber. für  $C_6Cl_4(COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4NO_2)_2$ .  
 Procente: N 4.88, Cl 24.74.  
 Gef. » » 5.34, » 25.30.

Tetrachlorphtalsaurer Cetylester.

a) Aus tetrachlorphtalsaurem Silber und Cetyljodid.

Die berechneten Mengen der beiden Körper wurden 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das Reactionsproduct mit Essigäther extrahirt und die Lösung mit Methylalkohol gefällt. Der Ester fällt dann in Blättchen aus. Durch Wiederholen der Operation wird er rein erhalten. Schmp. 49—50°.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Bei der Verseifung wurde Tetrachlorphtalsäure und Cetylalkohol erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_6Cl_4(COO C_{16}H_{33})_2$ .  
 Procente: Cl 18.88.  
 Gef. » » 19.45, 19.10.

## b) Aus Tetrachlorphthalylchlorid und Cetylalkohol.

Natriumcetylal und Tetrachlorphthalylchlorid werden in berechneter Menge gemischt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Geruch des Chlorides fast verschwunden ist, darauf mit Natronlauge und Aether behandelt. Der rohe Cetylester wird wieder durch Lösen in Essigäther und Fällen mit Holzgeist rein erhalten. Er war mit dem aus dem Silbersalz und Cetyljodid erhaltenen identisch. Schmp. 49—50°.

Die Ausbeute war auch in diesem Falle gering.

Analyse: Ber. für  $C_8Cl_4(COOC_{16}H_{33})_2$ .

Procente: Cl 18.88.

Gef. » » 18.92, 18.91.

Durch die mitgetheilten Versuche sind die folgenden Ester der Phtalsäure und Tetrachlorphthalsäure dargestellt worden:

Neutraler phtalsaurer Benzylester . . . . .	Schmp.	42—43°
» » <i>p</i> -Nitrobenzylester . . . . .	»	154—155°
» » Cetylester . . . . .	»	42—43°
» tetrachlorphthalsaurer Benzylester . . . . .	»	92—93°
» » <i>p</i> -Nitrobenzylester . . . . .	»	179—180°
» » Cetylester . . . . .	»	49—50°
Saurer phtalsaurer Benzylester . . . . .	»	102—104°
» tetrachlorphthalsaurer Benzylester . . . . .	»	130—131°

Die mittels der Silbersalze einerseits, mittels der Chloride andererseits dargestellten neutralen Ester haben sich in allen Fällen als völlig identisch erwiesen; insbesondere zeigten die entsprechenden Präparate jedesmal genau den gleichen Schmelzpunkt.

Da in der Umsetzung der Silbersalze mit Alkylhalogeniden eine Umlagerung kaum anzunehmen ist, die Chloride der Phtalsäure und Chlorphthalsäure aber nach den meisten ihrer Reactionen unsymmetrisch gebaut erscheinen, so bleibt wohl nichts anderes übrig, als den Estern symmetrische Constitution zuzuschreiben, und zu folgern, dass die Umlagerung bei der Umsetzung der Chloride mit den Alkoholen stattfindet. Man kann auch die Chloride als tautomere Körper auffassen.

Bei dem Phtalylchlorid wäre es noch denkbar, dass der flüssige Körper eine Mischung des symmetrischen und des unsymmetrischen Chlorids darstellt<sup>1)</sup>. In diesem Falle wäre aber bei der Umsetzung mit den Alkoholen das gleichzeitige Auftreten isomerer Ester zu erwarten, was in keinem Falle beobachtet wurde. Auch wäre

<sup>1)</sup> Ist es ja kürzlich I. Remsen gelungen, 2 isomere Chloride der *o*-Sulfobenzoesäure zu erhalten (diese Berichte 29, Ref. 352 ff.; Amer. Chem. Journ. 18, 791).

diese Hypothese auf das Chlorid der Tetrachlorphtalsäure nicht anwendbar, da dieses fest und durch einen scharfen Schmelzpunkt charakterisiert ist.

Schliesslich sei noch einmal auf die merkwürdige Umsetzung zwischen tetrachlorphtalsaurem Silber und *p*-Nitrobenzyljodid hingewiesen, welche spontan zwischen diesen beiden festen Körpern vor sich geht und ohne irgend welche Verflüssigung zu Ende geführt werden kann.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

#### Berichtigungen.

- Jahrgang 29, Heft 19 (Register), S. 1262, Z. 20 v. o. ist nach der Seitenangabe 3 2640 ein Absatz zu machen und vor die folgenden Worte einzuschieben: »Meyer, V.«
- » 29, » 19 (Register), S. 1292 ist vor dem Buchstaben Z einzuschieben: Y. Young, George: Synthese des Diphenyloxytriazols R 85; Substituierte Phenylxytriazole 2 2311.
- » 30, » 4 S. 398, Z. 10 v. o. lies: »Das Safranöl« statt »Dasselbe«.



## Sitzung vom 12. April 1897.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass die Deutsche chemische Gesellschaft seit ihrer letzten Sitzung einen schmerzlichen Verlust durch das Hinscheiden ihres Mitgliedes und Mitbegründers:

### DR. HUGO KUNHEIM

erlitten hat, welcher -- erst 59 Jahr alt -- am 23. März d. J. allzufrüh seiner Familie, dem Freundeskreise und seiner ausgedehnten und hervorragenden Berufsthätigkeit entrissen worden ist.

Hugo Kunheim wurde als der einzige Sohn des bekannten chemischen Grossindustriellen Dr. Louis Kunheim am 17. Juni 1838 zu Berlin geboren. Nachdem er auf dem Friedrich-Wilhelms-Gymnasium hierselbst das Zeugnis der Reife erlangt hatte, studirte er Chemie in Berlin, Heidelberg und Göttingen, promovirte an letzterer Universität und trat dann, 1864, in die damals schon in hoher Blüthe stehende Fabrik seines Vaters ein.

Diese Fabrik, eine der ältesten chemischen Fabriken Deutschlands und speciell Berlins, war von seinem Grossvater und Vater 1831 in kleinstem Umfange angelegt, 1834 aber durch Ankauf des Terrains am Kreuzberge bei Berlin erweitert worden, welches von da ab, ein halbes Jahrhundert lang, das sich immer mehr ausdehnende Kunheim'sche Etablissement aufnehmen sollte. Anfänglich wurden Beizen für die Textilindustrie dargestellt. 1844 wurde die erste Schwefelsäurekammer errichtet und damit der Grundstein zu der bedeutsamen Stellung gelegt, welche die Fabrik bald darauf in der chemischen Grossindustrie Deutschlands einnahm und noch heute einnimmt.

Auch nach Hugo Kunheim's Eintritt in die Fabrik arbeitete dieselbe geräuschlos, aber unablässig an all' den grossen Veränderungen und Verbesserungen, welche die Industrie der Säuren und Alkalien im Laufe der Zeit durchgemacht hat. So führte u. a. Hugo Kunheim den Deacon-Process in Deutschland ein, den er zur Gewinnung

von chlorsaurem Kali benutzte. In der Zeit wuchs auch der äussere Umfang der Fabrik beträchtlich durch Anlegung der Zweigfabriken in Niederschönweide und in Grube Ilse bei Senftenberg i. N.-L. sowie durch Ankauf des fiscalischen Alauuwerks in Freienwalde a/O., das in eine Ziegelei verwandelt wurde.

Hatte Hugo Kunheim schon lange als Theilhaber selbstständigen Antheil an der Leitung der Fabrik genommen, so fiel ihm bei dem 1878 erfolgten Tode seines Vaters die alleinige technische Leitung des grossen Unternehmens zu. Anfangs besorgte sein Freund Wartenberg noch den kaufmännischen Theil des Geschäfts. Später trennten sich die Freunde, und Kunheim übernahm auch hierin die Führung.

Die gross angelegte Schöpfung, welche Hugo Kunheim von seinem Vater überkommen hatte, wusste er nicht nur im Sinne desselben weiter auszubauen, sondern auch durch neu hinzueroberte Gebiete zu erweitern. Ebenso verstand er es aber auch, ganz oder örtlich unhaltbar Gewordenes fallen zu lassen, in dem klaren Bewusstsein, dass sich auch die Aufgaben einer Fabrik fortgesetzt ändern. So verschwand z. B. die Darstellung von Soda ganz aus dem Programm der Fabrik; so wurde die sehr elegante Fabrication von reinem Schwefel, durch Extraction der Gasreinigungsmasse mit Schwefelkohlenstoff, wieder aufgegeben; die Gasreinigungsmasse dagegen theils zur Gewinnung von Schwefelsäure, theils zur Darstellung von Rhodan- und Blutlaugensalz, Berlinerblau und den feineren Sorten Pariserblau und Stahlblau in den Grossbetrieb aufgenommen. Später kam die technische Herstellung comprimierter Gase — Kohlensäure, Ammoniak, Chlor — an die Reihe. Flüssige Kohlensäure hat Kunheim, kurz nachdem sie Krupp in Essen zur Erzielung dichterem Gussstahls benutzt hatte, zuerst (1882) in technischen Betrieb und in den Handel gebracht, indem er gleichzeitig auf deren vielseitige Anwendbarkeit in einer Broschüre hinwies. Die Aufnahme des Calciumcarbids und der Verarbeitung des Monazitsandes auf Thor- und Cer-Salze in seine Fabrication geben endlich davon Kunde, wie Kunheim bis in die letzte Zeit hinein alle chemischen Neuerungen nach der Richtung ihrer Verwerthbarkeit für den Grossbetrieb zu durchforschen bemüht war. Auch dem organischen Gebiet gegenüber verhielt er sich von jeher keineswegs ablehnend; schon früh gehörten die beiden Naphtole, Oxalsäure, Phtalsäure, später auch Citronensäure zu seinem Fabrikbetrieb.

Mehrfach verband sich auch Kunheim zur Lösung interessanter technisch-chemischer Probleme mit andern grossen Firmen, so namentlich zur Begründung einer elektrischen Grossindustrie durch Herstellung auf diesem Wege von Aluminium, Chlor und Pottasche, Calciumcarbid, welche Bestrebungen in der Gründung der Gesellschaft »Elektron« festere Gestalt annahmen.



Eine hervorragende That Kunheim's, welche ihn eine Reihe von Jahren angestrengt beschäftigte, war auch die Ueberführung der älteren Fabrik am Kreuzberg, wo ihr die Grossstadt allmählich die beengendsten Fesseln anlegte, nach dem in der weiteren Umgebung Berlins gelegenen Nieder-Schönweide, welches durch seine gleichzeitige Lage an der Spree und Eisenbahn für einen ausgedehnten Fabrikbetrieb besonders geeignet erschien. Wer je Gelegenheit gehabt hat, die schmucken Gebäude und sauberen Strassen dieser neuen, von der behaglichen Ruhe des Landlebens umgebenen, Fabrik mit den oft primitiven Bauten, den schlechten Wegen und der geräuschvollen Enge der alten Fabrik zu vergleichen, wird erkennen, wieviel klare Geistesarbeit und Schaffensfreudigkeit hier zum Zustandekommen einer allen technischen und hygienischen Ansprüchen der Neuzeit gemässen Anlage zusammengewirkt haben. Die Harmonie des Wohnhauses verschmilzt hier mit der rastlosen Thätigkeit der Arbeitsstätte; ein glückliches Spiegelbild vom Charakter des Erbauers.

Den grossen Aufschwung, welchen die Fabrik von Neuem unter Hugo Kunheim's Leitung genommen hat, zeigen auch die folgenden Daten<sup>1)</sup>:

Während 1878 die 4 Fabriken im Ganzen nur 400 Arbeiter beschäftigten, hat sich die Zahl der letzteren, trotz der inzwischen erfolgten Abzweigung der Ilse Bergbau-Gesellschaft, jetzt auf über 1000 vermehrt. 23 Dampfkessel, mit 2400 qm Heizfläche und einem Jahresconsum von 27000 t Steinkohlen und 32000 t Braunkohlen, treiben jetzt 35 Dampfmaschinen mit 950 H. P. und liefern den Fabriken den zum Kochen benötigten Dampf. Zahlreiche Specialeisenbahnwagen für Gaswasser und Schwefelsäure, ferner 2 Dampfer und 14 Kähne mit mehr als 1000 t Tragfähigkeit dienen dem Waarentransport der Fabriken.

Vorstehendes beweist genugsam die grosse Arbeitslast, welche dem Verstorbenen oblag, zumal er an keiner Stelle die eigene Leitung aus der Hand gab. Rastlos beschäftigte ihn, bis in die Zeit seiner Erkrankung hinein, der Gedanke an zweckmässige Verbesserungen, Ergänzungen und Erweiterungen seines Fabrikbetriebes. Trotzdem fand er noch Zeit, sich seiner zahlreichen Familie, dem Freundeskreis und öffentlichen Aemtern zu widmen. Lange war er italienischer Consul; er gehörte dem Aeltesten-Collegium der Berliner Kaufmannschaft, sowie dem Aufsichtsrath vieler bedeutender industrieller Unternehmungen an. Sein Verhältniss zu seinen Arbeitern und Angestellten war das denkbar beste, wie ein zahlreicher Stamm 25 und mehr Jahre

<sup>1)</sup> Für diese sowie für viele der vorstehenden Angaben ist der Verf. dem langjährigen Betriebschemiker der Kunheim'schen Fabrik, Hrn. Dr. August Lange, zu Dank verpflichtet.



der Fabrik angehöriger Arbeiter und Beamten zeigt. Er war ihnen oft ein Berather, regte durch sein eigenes Beispiel Jeden zu freudiger und gesteigerter Arbeit an und verstand es auf die Individualität des Einzelnen einzugehen.

Ein zahlreiches Trauergeloge seiner Familie, Freunde, Untergebenen und Berufsgenossen gab dem Dahingeschiedenen das Geleit zu seiner letzten Ruhestätte auf dem Friedrich-Werderschen Friedhof in der Bergmannstrasse, ganz nahe der Arbeitsstätte, an der er den grössten Theil seines thätigen Lebens gewirkt hat.

Die Versammlung ehrt das Andenken des Verstorbenen durch Erheben von den Sitzen.

Der Vorsitzende begrüsst darauf die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder: Hrn. Dr. Hugo Müller aus London, Hrn. Prof. A. Bistrzycki aus Freiburg (Schweiz) und Hrn. Dr. Hauff aus Feuerbach.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die HHrn:

Friedrich, Fr., Nürnberg;  
 Vis, Dr. G. N., Freiburg i. B.;  
 Bosart, L. W., } Berlin;  
 Lehmann, Fr., }  
 Renwick, F. F., London;  
 Neumann, Dr. S., Budapest;  
 Piccinini, Dr. A., Bologna;  
 Lossen, F., Heidelberg;  
 Ponzio, Dr. G., Turin;  
 Bielecki, J., Manchester;  
 Kraft, Dr. B., Prag;  
 Dijken, Dr. B. van, Rotterdam;  
 Bänziger, Dr. E., St. Ludwig;  
 Wegeli, U., } Zürich;  
 Heberlein, Ed., }  
 Liebknecht, O., Charlottenburg;  
 Koppel, J. van, } Berlin;  
 Lienau, H., }  
 Wolf, E., }  
 Ryan, H., Galway;  
 Lehmkuhl, Dr. J. N., Arnhem;  
 Samuel, E., München;  
 Brüll, J., Pardubitz;  
 Fireman, Dr. P., Washington;  
 Karlstein, A., Leipzig;  
 Berwerth, Prof. Dr. F., Wien;

Hauëisen, E.,  
 Wolpert, E.,  
 Obermiller, G.,  
 Tscherning, A.,  
 Stern, H.,  
 Lehrmann, W.,  
 Lusch, O.,  
 Breitenbach, P.,  
 Benker, K.,  
 Hecht, G.,  
 Deiter, J.,  
 Herrmann, R.,  
 Jacobsen, L., Kopenhagen;  
 Gonset, Dr. A., Lyon;  
 Holmes, W. B., Cambridgefort;  
 Gazzolo, F. H.,  
 Soch, C. A.,  
 Wheeler, A. S.,  
 Sylvester, J. P.,  
 Ittner, M. H., Jersey City;  
 Gallivan, F. B., Boston;  
 Boos, Dr. W. J., Jamaica Plain.

Erlangen;

Cambridge;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die HHrn.:

Gadamer, Dr. J., Privatdocent an der Universität, Marburg  
 (durch E. Schmidt und O. Fritzsche);  
 Howard, Curtis C., Wilhelmstr. 39, III } Berlin (durch H.  
 Lichtenstein, Alfred F., Friedrich Wil- } Wichelbans  
 helmstr. 7, pt. } und E. Täuber);  
 Grosse, Dr. Siegfried P., W., Lützow- } Berlin (durch P.  
 strasse 46 } Jacobson und  
 Wollny, Dr. R., NW., Werftstr. 8 } R. Stelzner);  
 Trillich, Heinrich, Betriebsdirector, Uerdingen a. Rh.  
 (durch C. Lintner und H. Kiliani).  
 Heymann, Stanislaw, Winkel i. Rheingau (durch F. Ge-  
 romont und H. Goldenberg);  
 Hindermann, E., Rheingasse 66, Basel, } (durch E. Bam-  
 Stiegelmann, Dr. A., Assistent am Poly- } berger und  
 technicum, Zürich } F. Feist);  
 Fürth, Dr. Otto Ritter von, Assistent am physiolog. In-  
 stitut der Universität, Strassburg i/E. (durch F. Hof-  
 meister und K. Spiro);  
 Meulen, Henri ter, Koornmarkt, Delft (durch S. Hooge-  
 werff und L. Arnstein);

- Kimens, R. E., 6 Pienkna, Warschau (durch C. Liebermann und H. Finkenbeiner);  
 Dieterich, Dr. Karl, Fabrikbesitzer. Helfenberg b. Dresden (durch R. Henriques und P. Wolff);  
 Boltwood, Bertram B., } Sheffield Laboratory, New Haven,  
 Walden, Dr. Percy, P., } Conn., U. S. A. (durch H. L.  
 Barnes, Bayard, } Wells und H. L. Wheeler);  
 Metcalf, H. F., }  
 Betts, Anson G., Lansingburgh, New York (durch H. L. Wells und H. L. Wheeler);  
 Dietz, Dr. Rudolf, NW., Flemmingstr. 12, Berlin (durch W. Will und F. Mylius);  
 Combes, Prof. Charles, 15 Rue Bara, Paris (durch P. A. Guye und C. Graebe);  
 Liebermann, Hans, W., Bellevuestr. 8, Berlin (durch C. Liebermann und A. Pinner).

Der stellvertretende Schriftführer bemerkt, dass in Folge der Veröffentlichung<sup>1)</sup> des an den Präsidenten der Gesellschaft gerichteten Dankschreibens des Hrn. C. Scheibler mehrere Mitglieder den Wunsch ausgesprochen haben, Näheres darüber zu erfahren, in welcher Weise Hr. C. Scheibler — der Mitbegründer und stete Förderer unserer Gesellschaft — vom Vorstande zu seinem 70. Geburtstage begrüsst worden ist. Es sei daher mitgeteilt, dass sich am 16. Februar eine Deputation des Vorstandes — bestehend aus den HHrn. E. Fischer, C. Liebermann, A. Pinner, F. Tiemann und H. Wichelhaus —, welcher sich eine grössere Zahl anderer Vorstandsmitglieder angeschlossen hatte, in die Wohnung des Gefeierten begab. Nach einer Ansprache des stellvertretenden Vorsitzenden, Hrn. E. Fischer, wurde eine kalligraphisch ausgeführte und künstlerisch ausgeschmückte Adresse überreicht, welche Hr. Wichelhaus im Auftrage des Vorstandes verfasst hatte und nunmehr auch vortrug.

Die Adresse hat folgenden Wortlaut:

»An diesem festlichen Tage begrüsst Sie die Deutsche chemische Gesellschaft durch ihren Vorstand als Einen ihrer Begründer, als ihr altbewährtes Vorstandsmitglied, als Einen der ersten, welche wissenschaftliche Arbeiten in ihren Berichten veröffentlichten.

Sie blicken heute auf ein arbeitsames und erfolgreiches Leben zurück. Mehr als 100 Abhandlungen zeugen von Ihrer geistigen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 463. — Dasselbst lies Z. 6 von oben: 16. Februar statt 15. Februar.



Thätigkeit, und wenn die Forscher genannt werden, welche sich durch Untersuchung der Kohlenhydrate Verdienst erworben, welche neue Zuckerarten gefunden und beschrieben haben, so ist der Name

### Carl Scheibler

einer der ersten.

Sie haben die Saccharose in den Rüben zu bestimmen gelehrt, wie es vorher nicht möglich war, sie durch alle Abschnitte des Darstellungsverfahrens verfolgt und gezeigt, wie das Verhältniss von Rohzucker und Raffinade ermittelt wird, Sie haben nicht geduldet, dass sie als minderwerthig erscheinender Rückstand vernachlässigt wird: Saccharate aus Melasse hergestellt und nutzbar gemacht zu haben, ist einer Ihrer schönsten Erfolge.

Wie Murggraf's Beobachtungen und Achard's unermüdlicher Eifer die Gewinnung des Zuckers aus den Früchten des heimischen Bodens ermöglichten, so haben Ihre Arbeiten dazu beigetragen, diesem Betriebe das Gepräge einer hochstehenden, alle Hilfsmittel der Chemie und Physik benutzenden Industrie zu geben. Jahrzehnte hindurch haben Sie auf diesem Gebiete als Leiter eines Laboratoriums und Herausgeber von Zeitschriften einen segensreichen Einfluss ausgeübt. Sie haben Schüler herangebildet, welche durch sachkundige Hülfe allen Aufgaben der Zucker-Industrie gerecht wurden.

Dabei hat sich Ihr forschender Blick niemals auf das Gebiet Ihrer besonderen Thätigkeit beschränkt. Ihre Entdeckung des Betaïns hängt mit früheren Untersuchungen über Phosphorwolframsäure zusammen, die Aufklärung der Natur der Honigsteinsäure haben Sie angeregt und die Kenntniss der neueren Sprengstoffe erweitert.

Wir aber, die wir seit vielen Jahren mit Ihnen über Angelegenheiten, nicht nur wissenschaftlicher, sondern auch persönlicher Art berathen, kennen und schätzen noch andere Seiten Ihres Wesens.

*„Humani nihil a me alienum puto“*

können Sie sagen.

Was nur der menschliche Geist ersinnt und schafft, findet bei Ihnen Verständniss und Würdigung. Die Verdienste Anderer wissen Sie zu schätzen und Freundschaft zu halten.

So ist denn Ihr Name eng verknüpft mit der Entstehung der Denkmäler Liebig's und den Bestrebungen, ein Hofmann-Haus zu errichten, so ist es der Dank für vielseitige Thätigkeit in

unserem Kreise, der sich mit der Anerkennung Ihrer wissenschaftlichen Arbeiten und mit dem Wunsche verbindet, dass Ihre Wirksamkeit uns und der Wissenschaft unverändert erhalten bleiben möge.<sup>4</sup>

Berlin, den 16. Februar 1897.

**Der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft.**

<b>Ferd. Tiemann</b>	<b>Victor Meyer</b>	<b>Adolf Pinner</b>
Schriftführer.	Präsident.	Schriftführer.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

- 26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortges. von O. Hell. Lfrg. 81. Braunschweig 1897.
- 858. Jannasch, Paul. Practischer Leitfaden der Gewichtsanalyse. Leipzig. 1897.
- 859. Classen, Alexander. Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 4. Aufl. Berlin 1897.
- 860. Jean, Ferd. & G. Mercier. Reagentien für specielle chemische und pharmaceutische Zwecke. Uebersetzt von P. Duden. Weimar 1897.
- 861. Fischer, Ferd. Das Studium der technischen Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands und das Chemiker-Examen. Braunschweig 1897.
- 862. Goldschmidt, F., Chr. Heinzerling, Helbig, E. Roth, Th. Weyl: Hygiene der chemischen Grossindustrie. Jena 1896.
- 773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hrsggbn. von F. B. Ahrens. II. Bd., Heft 2: Der künstliche Aufbau der Alkaloide von Max Scholtz. Stuttgart 1897.
- 708. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lfrg. 73--74. Hamburg und Leipzig 1897.

Der Vorsitzende:  
C. Liebermann.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

## Mittheilungen.

143. Carl Messinger: Ueber Selen-Arsenate<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem allgem. chemischen Laborat. d. kgl. techn. Hochschule zu Budapest.]

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Durch Selen substituirt Arsenate wurden von Szarvasy, von Weinland und Rumpf, und von Clever und Muthmann dargestellt. Szarvasy<sup>2)</sup> stellte die Salze  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{Se} + 12\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_3\text{AsSe}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$  durch Lösen von Arsenpentaselenid ( $\text{As}_2\text{Se}_3$ ) in Natriumhydroxyd dar; Weinland und Rumpf<sup>3)</sup> erhielten ebenfalls das Salz  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{Se} + 12\text{H}_2\text{O}$ , aber abweichend von Szarvasy's Darstellungsweise, indem sie Selen mit der berechneten Menge Natriumarsenit kochten<sup>4)</sup>; Clever und Muthmann<sup>5)</sup> stellten einige Doppelsalze durch Lösen von Arsenpentaselenid in Alkalihydroxyd und -sulfhydrat dar, und zwar: das Kaliumoxyselenoarsenat ( $\text{K}_2\text{As}_2\text{Se}_3\text{O}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ ), das Natriumoxyselenoarsenat ( $3\text{Na}_2\text{Se}, 3\text{Na}_2\text{O}, 2\text{As}_2\text{O}_3 + 50\text{H}_2\text{O}$ ) und die Kalium- resp. Natrium-Sulfoselenoarsenate ( $3\text{K}_2\text{S}, \text{As}_2\text{Se}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{Na}_2\text{S}, \text{As}_2\text{Se}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ ).

Zweck vorliegender Arbeit war theils die Untersuchung der von Szarvasy<sup>6)</sup> dargestellten Verbindungen Arsentriselenidisulfid ( $\text{As}_2\text{Se}_3\text{S}_2$ ) und Arsendiselentrisulfid ( $\text{As}_2\text{Se}_2\text{S}_3$ ) auf ihr Verhalten gegen Natriumhydroxyd und -sulfhydrat, theils Darstellung solcher Selenosulfarsenate, welche mit wachsendem Selengehalt einen Uebergang zwischen Natriumselenoarsenat und -sulfarsenat bilden.

Sämmtliche, zur Darstellung dieser Verbindungen benutzten Ausgangsmaterialien, — wie Arsenpentaselenid, -triselenid, -diselentrisulfid, -triselenidisulfid, Selen, Realgar etc. — wurden durch Vacuumdestillation gereinigt und fein zerrieben zu den Versuchen verwendet. Da die entstehenden Verbindungen mehr oder minder zersetzlich sind,

<sup>1)</sup> Vorgelegt der kgl. ungar. Akad. d. Wissensch. in der Sitzung vom 15. März 1796.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, p. 2654.      <sup>3)</sup> Diese Berichte 29, p. 1007.

<sup>4)</sup> Das nach der Methode von Weinland und Rumpf erhaltene Product ist weit beständiger, als das nach der Art von Szarvasy dargestellte: Ursache dieser verschiedenen Zersetzlichkeit derselben Verbindung ist, dass das nach Szarvasy's Arbeitsweise dargestellte Product sich in weit kleineren Krystallen ausscheidet, also der Luft eine viel grössere Oberfläche zur Oxydation darbietet, auch schwieriger zu trocknen ist, als das auf die andere Weise erhaltene Salz.

<sup>5)</sup> Ztschrift. f. anorg. Ch. X. p. 117.

<sup>6)</sup> loc. cit.



wurden alle Versuche in Wasserstoffströme ausgeführt. Die Reactionproducte wurden auf Thonplatten und zwischen Filtrirpapier getrocknet und sofort analysirt, wobei folgende Methode angewandt wurde:

Man wägt die Krystalle in einem Porzellauschiffchen ab und trocknet sie in einer engen Röhre im Wasserstoffströme bei 100 bis 120° bis zur Gewichtskonstanz; das entweichende Wasser wird in einer zu der Trockenröhre geschliffenen Chlorcalciumröhre absorbirt und gewogen; da die meisten Selenoarsenate bei raschem Erhitzen auf 100° etwas Selen- und Schwefel-Wasserstoff frei machen und im Krystallwasser schmelzen, darf man, um Verluste zu vermeiden, das Trocknen bei nur 30—35° anfangen und die Temperatur erst steigern, wenn bei diesem Hitzegrad kein Wasser mehr entweicht. Das getrocknete (oder auch krystallwasserhaltige) Salz wird in einem engen und hohen Becherglase mit rauchender Salpetersäure oxydirt — wobei wegen der energischen Einwirkung rathsam ist, zuerst nur die Dämpfe von einigen, auf die Wände des Gefässes vertheilten Tropfen Säure auf die Substanz einwirken zu lassen —, die überschüssige Säure durch öfteres Eindampfen mit verdünnter Salzsäure verjagt, und nach dem Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit einigen cem verdünnter Salzsäure der Schwefel auf übliche Weise bestimmt. Nach dem Abscheiden der überschüssigen Chlorbaryumlösung mittels Schwefelsäure wird durch das auf 200 cem eingeeugte und mit Salzsäure stark angesäuerte Filtrat während 6 Stunden ein lebhafter Strom Schwefligsäure getrieben, nach 24-stündigem Stehen die absorbirte schweflige Säure durch Erhitzen der Flüssigkeit auf 60—70° verjagt und das abgeschiedene Selen im Gooch'schen Tiegel gewogen. Aus einem aliquoten Theile des Filtrates bestimmt man das Arsen nach Szarvasy's Methode<sup>1)</sup>, welche in kurzer Zeit ausführbar und sehr genau ist. Das Natrium wird als Natriumsulfat aus der von dem Arsentrisulfid abfiltrirten Lösung durch Eindampfen und schwaches Glühen erhalten.



50 cem 25-procentiges Natriumhydroxyd wurden zum Vertreiben der absorbirten Luft im Wasserstoffströme gekocht; nach dem Abkühlen wurden 5 g Arsentriselenidulfid eingetragen und auf 40—50° C. erhitzt. Wenn die Substanz vollständig gelöst ist, — was nach ungefähr 2 Stunden erfolgt — wird zur dunkelrothen Lösung so viel Methylalkohol gegeben, dass der bei dem Zusetzen von Methylalkohol entstehende krystallinische Niederschlag noch eben in Lösung geht. Nach 24 Stunden entsteht ein aus weissen verfilzten Krystallnadeln

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2900.

bestehender Brei, welcher stellenweise rothe kugelige Krystalle enthält. Die Lösung wurde von den Krystallen abgegossen, neuerdings mit Methylalkohol vermennt und der weiteren Krystallisation überlassen, die Krystallmasse wurde mit wässrigem Methylalkohol gewaschen, auf Thonplatten und zwischen Filtrirpapier getrocknet und analysirt.

Die Analyse ergab die Formel:  $\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{SSe} + 10\text{H}_2\text{O}$ .

Analyse Ber. Procente: Na 14.78, As 16.06, S 6.85,  
Se 16.92, O (a. d. D.) 6.85,  $\text{H}_2\text{O}$  38.54.  
Gef. » Na 14.92, 14.69, As 15.92, 15.81, S 6.95, 6.70,  
Se 15.79, 16.80, O (a. d. D.) 8.09, 7.80,  
 $\text{H}_2\text{O}$  38.33, 38.20.

Eine ähnliche Zusammensetzung hat das von Preis<sup>1)</sup> dargestellte Disulfoxyarsenat:  $\text{Na}_3\text{AsS}_2\text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ .

Die Krystalle verlieren an der Luft schnell ihren Glanz und färben sich roth von ausgeschiedenem Selen; in Wasser sind sie leicht löslich, doch zersetzt sich die Lösung sehr rasch. Mit verdünnter Säure entsteht ein aus Selen und Schwefel bestehender Niederschlag, die filtrirte Lösung giebt die Reaction der arsenigen Säure.

Nachdem die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge nur Natriumselenid enthielt, verlief die Reaction nach der Gleichung:



Durch Lösen von Arsendiselentrisulfid in Natriumhydroxyd, bei Innehaltung der für voriges Salz angegebenen Vorschrift, erhielt man eine, aus radial-faserig angeordneten, farblosen Nadeln bestehende Krystallmasse, deren Analyse die Zusammensetzung  $\text{Na}_3\text{As}_2\text{S}_3\text{SeO}_4 + 20\text{H}_2\text{O}$  ergab.

Analyse Ber. Procente: Na 15.56, As 16.91, S 10.82,  
Se 8.90, O (a. d. D.) 7.21,  $\text{H}_2\text{O}$  40.59.  
Gef. » Na 15.41, 14.97, As 16.95, 16.81, S 11.03, 10.83,  
Se, 8.79 9.04, O (a. d. D.) 6.90, 7.40,  
 $\text{H}_2\text{O}$  40.92, 40.95.

Die Krystalle sind an trockener Luft ziemlich beständig, ihre Lösung giebt mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag, welcher in heissem Wasser wenig löslich ist und dieselben Reactionen zeigt, wie die ursprüngliche Solution; es scheint also ein Baryumsalz der Trisulfoselenoxydiarsensäure vorzuliegen. Verdünnte Säuren scheiden aus der Lösung der Krystalle ein Gemenge von Selen und Schwefel ab; aus dem Filtrat können durch Kochen weitere Mengen Schwefel ausgeschieden werden, wobei arsenige Säure in der Lösung zurück-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 257, 178.

bleibt. Wahrscheinlich entsteht auf Zusatz von Säure eine Sulfoxyarsensäure, welche die Trisulfoselenoxydiarsensäure an Beständigkeit übertrifft und durch Kochen in Schwefel und arsenige Säure zerlegt wird.

In der Mutterlauge der Krystalle wurde nur wenig Arsen neben viel Natriumselenid gefunden; die Reaction können wir also durch folgende Gleichung ausdrücken:



Bei einem ähnlichen Versuche concentrirte ich die Mutterlauge in vacuo bis zur Syrupeconsistenz und setzte dann von Neuem absoluten Methylalkohol zu; beim Abkühlen auf  $-8^\circ$  wurden farblose Nadeln erhalten, deren Analyse folgende Formel ergab:



Analyse: Ber. Procente Na 14.53, As 15.78, S 10.10, Se 16.63.  
 Gef. " " 14.72, " 15.91, " 10.26, " 10.80,  
 Ber. Procente O (a. d. D.) 5.06, H<sub>2</sub>O 37.89.  
 Gef. " " 4.79, " 37.52.

Wegen der kleinen Menge (0.3 g) der ausgeschiedenen Krystalle konnte zur Untersuchung der Eigenschaften keine Substanz erübrigt werden.

Bei diesem Versuche verlief die Reaction wahrscheinlich nach der Gleichung:



5 g Arsendiselentrisulfid wurden in 30 cm 25-procentiger, frisch bereiteter Natriumsulhydratlösung anfangs bei Zimmertemperatur, gegen Ende der Reaction bei  $50-70^\circ$  im Wasserstoffstrome gelöst, wobei grosse Mengen Schwefelwasserstoff entwichen; die entstehende klare Lösung wurde auf  $-5^\circ$  abgekühlt und die ausgeschiedenen, goldgelben, prismatischen Krystalle getrocknet und analysirt. Aus den Analysen berechnet sich die Formel:  $\text{Na}_6\text{As}_2\text{S}_7\text{Se} + 16 \text{H}_2\text{O}$ .

Analyse: Ber. Procente: Na 15.70, As 17.07, S 25.48.  
 Gef. " " 15.58, " 16.90, " 25.82, 25.29, 25.60.  
 Ber. Procente: Se 8.99, H<sub>2</sub>O 32.76.  
 Gef. " " 8.93, 8.02, " 32.45, 33.25.

Die Krystalle sind an trockener Luft beständig, leicht wasserlöslich. Die gelbe wässrige Lösung giebt mit verdünnter Säure erst einen rothen Selenniederschlag, dann einen gelben, aus Arsentrisulfid und Schwefel bestehenden.



Nachdem die von den Krystallen abgegossene Lösung nur Natriumselenid enthielt, war der Verlauf der Reaction:



Wenn man — um das Auflösen zu beschleunigen — den Versuch bei 90–100° ausführt, so entsteht, je nach der Dauer des Erhitzens mehr oder weniger Sulfarsenat, welches schwerlöslicher ist, als das Natriumsemiselenosulfarsenat, daher beim Abkühlen der Lösung früher auskrystallisirt, als dieses. Die Bildung des Sulfarsenates kann folgendermaassen gedeutet werden:



Diese Verbindung entsteht durch Lösen von Arsen-triselen-disulfid in Natriumsulfhydrat; aus der auf — 7° abgekühlten Lösung kann dieselbe in braungelben, gut ausgebildeten Prismen erhalten werden.

Analyse:	Ber. Procente:	Na 14.90,	As 16.19,	S 20.73,
	Gef. »	» 14.79,	» 16.08,	» 20.58, 20.78,
	Ber. »	Se 17.06,	H <sub>2</sub> O 31.10.	
	Gef. »	» 16.70,	» 32.13, 31.00,	31.33.

Folgende Gleichung erklärt das Entstehen des Salzes:



Um die Bildung von Sulfarsenat und Semiselenosulfarsenat zu vermeiden, welche nach den Gleichungen:



entstehen, darf die Temperatur der Lösung während des Versuchs nicht über 60–70° steigen.

Das Natriummonoselenosulfarsenat ist an trockener Luft ziemlich beständig, durch Feuchtigkeit zerfliesst es bald unter gleichzeitiger Zersetzung. Die wässrige Lösung entwickelt mit verdünnter Säure Schwefelwasserstoff und fällt einen rothbraunen Niederschlag von der Zusammensetzung  $\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_2$ .



Eine aus reinem Arsen-triselenid, Schwefel und Selen bereitete Schmelze<sup>1)</sup> von der Zusammensetzung  $\text{As}_2\text{Se}_3 : \text{Se} : \text{S}$  wurde in überschüssigem Natriumsulfhydrat bei Zimmertemperatur gelöst, die Lösung abgekühlt und die ausgeschiedenen, rothgelben, prismatischen Krystalle analysirt:

<sup>1)</sup> Die Schmelze ist keine Verbindung, denn in vacuo erhitzt, destilliren — statt  $\text{As}_2\text{Se}_4\text{S}$  —  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{S}_2$  und  $\text{As}_2\text{Se}_2\text{S}_3$  über.

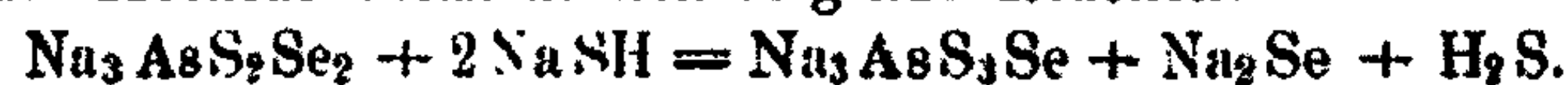
Analyse: Ber. Procente: Na 13.06, As 14.20, S 12.12, Se 29.92,  
 Gef. » » 13.29, » 14.40, » 12.31, » 30.10, 29.05.  
 Ber. Procente: H<sub>2</sub>O 30.68.  
 Gef. » » 30.49, 30.12, 29.61.

Die Reaction verlief nach der Gleichung:



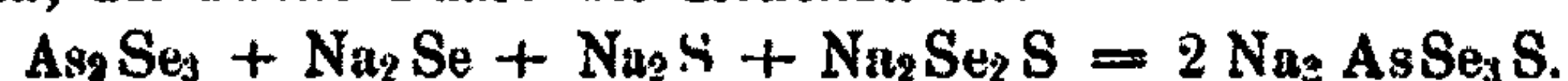
Verdünte Säuren entwickeln aus der Lösung Schwefel- und Selen-Wasserstoff und scheiden ein braunes Gemenge von Schwefel, Selen, Arsentrisulfid und -trisenid aus.

Wenn man während des Löseus der Schmelze die Flüssigkeit kocht, erhält man neben obigem Salze auch Natriumselenid und Natriummonoselenosulfarsenat, welches weniger löslich ist, als das Natriumdiselenosulfarsenat, daher aus der Lösung früher krystallisirt. Während des Kochens vollzieht sich folgende Reaction:



Diese Verbindung wurde neben Natriummonoselenosulfarsenat, durch Lösen von Arsentrisenid in einer Solution von Natriumthioselenid und Natriumsulfid, erhalten. Zur Darstellung der Natriumthioselenidsulfidlösung kocht man Selen in 25-procentigem Natriumsulfhydrat im Verhältniss 2 Se : 6 NaSH bis zum vollständigen Lösen. Das Arsentrisenid wird im Verhältniss  $\text{As}_2\text{Se}_3 : \text{Na}_2\text{Se}_2\text{S} : 2\text{Na}_2\text{S}$  zur Lösung verwendet, es ist aber zur Gewinnung eines reinen Productes zweckmässig, zuerst nur die Hälfte desselben zu lösen, wobei die Reaction nach der Gleichung:

$\text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Na}_2\text{Se}_2\text{S} + 3\text{Na}_2\text{S} = \text{Na}_3\text{AsS}_3\text{Se} + \text{Na}_3\text{AsSe}_3\text{S} + \text{Na}_2\text{Se}$  verläuft, das entstandene Natriummonoselenosulfarsenat durch vorsichtiges Abkühlen zu entfernen, der Mutterlauge den zweiten Theil des Arsentrisenids zuzusetzen und bis zum vollständigen Lösen zu kochen; die zweite Phase der Reaction ist:



Man erhält auf solche Weise eine rothe klare Lösung, aus welcher bei  $-10^\circ$  rothe Prismen krystallisiren, deren Zusammensetzung  $\text{Na}_3\text{AsSe}_3\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$  ist.

Analyse: Ber. Procente: Na 12.01, As 13.04, S 5.56, Se 41.22, H<sub>2</sub>O 28.17.  
 Gef. » » 11.83, » 13.20, » 5.73, » 40.82, » 28.49,

Die Krystalle sind hygroskopisch, in trockener Luft ziemlich beständig, durch Feuchtigkeit zerfallen sie bald. Verdünnte Säuren scheiden aus der wässrigen Lösung Arsentrisenid und Selen, unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefel- und Selen-Wasserstoff.



Schwefel, Selen und Arsenrioxyd wurden in Natriumhydroxyd im Verhältniss 2S : 2Se :  $\text{As}_2\text{O}_3$  unter starkem Kochen gelöst, die dunkel-

rothe Lösung abgekühlt, und die ausgeschiedenen weissen, grossprismatischen Krystalle analysirt. Aus der Analyse berechnet sich die Formel  $\text{Na}_9\text{As}_3\text{S}_7\text{Se}_2\text{O}_8 + 36\text{H}_2\text{O}$ .

Analyse:	Ber. Procente:	Na 14.56,	As 15.82,	S 4.50,	Se 10.54,
	Gef. „	„ 14.41,	„ 15.65,	„ 4.19,	„ 9.88,
	Ber. „	O (a. d. D.) 9.00,	H <sub>2</sub> O 45.42.		
	Gef. „	„ 10.49,	„ 45.88.		

Die Lösung dieser sehr beständigen Krystalle giebt mit verdünnter Säure einen rothen Niederschlag von Schwefel und Selen, in der Lösung bleibt eine sulfoxarsenige Säure zurück, welche erst bei längerem Kochen in Schwefel und arsenige Säure zerfällt.



Aus der Mutterlauge obiger Krystalle schieden sich bei stärkerem Abkühlen abermals Krystalle aus, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{Na}_6\text{As}_2\text{S}_2\text{SeO}_5 + 24\text{H}_2\text{O}$  entspricht.

Analyse:	Ber. Procente:	Na 14.79,	As 16.08,	S 6.86,	Se 8.47,
	Gef. „	„ 14.71,	„ 15.82,	„ 7.26,	„ 7.73,
	Ber. „	O (a. d. D.) 8.57,	H <sub>2</sub> O 46.22.		
	Gef. „	„ 7.87,	„ 46.61.		

Diese Verbindung verhält sich wie die obige, nur ist sie in Wasser leichter löslich.



Wurde in braungelben Prismen aus Natriumdiselenosulfarsenat durch Kochen mit der berechneten Menge Natriumsulfhydrat dargestellt, um zu ermitteln, wie viel Moleküle Natriumsulfhydrat zu der Substitution von einem Atom Selen durch Schwefel nöthig sind.

Analyse:	Ber. Procente:	Na 14.19,	As 15.42,	S 16.44,	Se 24.35,	H <sub>2</sub> O 29.59.
	Gef. „	„ 14.00,	„ 15.40,	„ 16.15,	„ 24.02,	„ 29.33.

Verhält sich gegen Reagentien, wie das Natriumdiselenosulfarsenat; es ist schwerlöslicher, als dieses.

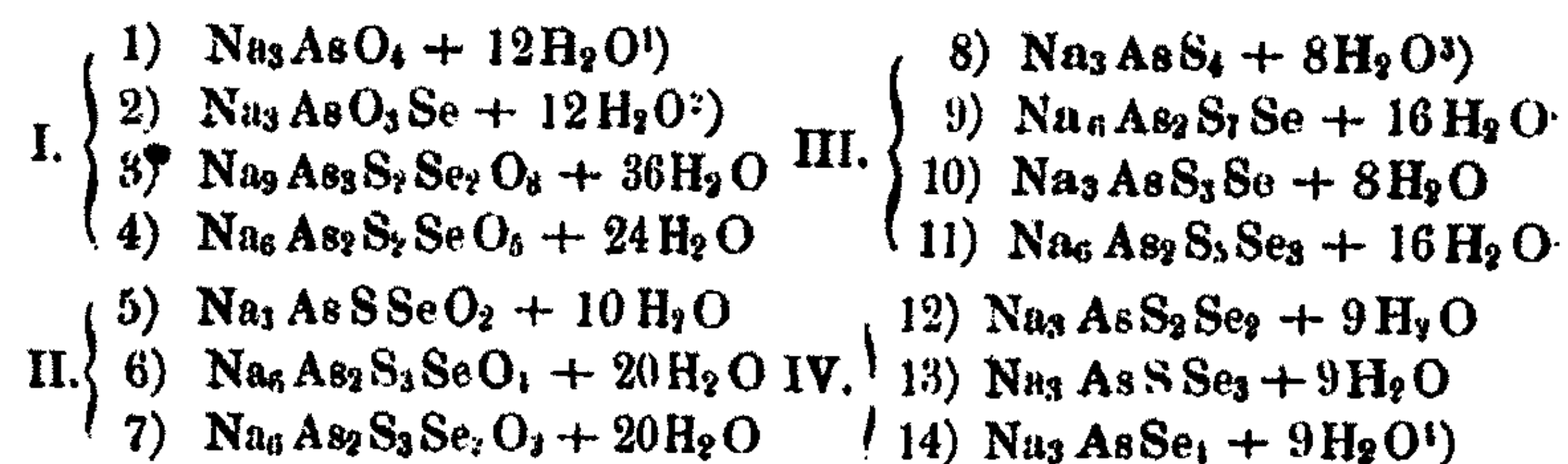
Da in der Mutterlauge der Krystalle nur Natriumselenid nachzuweisen war, ist die Reaction durch folgende Gleichung zu erklären:



Es sind also zur Substitution eines Selenatoms zwei Moleküle Natriumsulfhydrat nöthig.

Zur Vergleichung der wichtigsten Eigenschaften der beschriebenen Verbindungen, erscheint es zweckmässig, dieselben mit einigen bereits bekannten Arsenaten in Gruppen zusammenfassen:





Bei Vergleich dieser Gruppen ist die Gesetzmässigkeit auffallend, welche zwischen der Zusammensetzung der Salze und der Zahl der Krystallwassermoleküle besteht. Wenn im normalen Arsenat oder Sulfarsenat ein Atom Sauerstoff oder Schwefel durch Selen substituiert wird, verändert sich der Krystallwassergehalt nicht<sup>5)</sup> (siehe Gruppe I und III.) Dieselbe Regel gilt auch für das Selenarsenat, wenn in demselben ein Atom Selen durch Schwefel substituiert ist. (Salz 13).

Die Zahl der Krystallwassermoleküle verändert sich, wenn im Arsenat zwei Atome Sauerstoff, oder im Sulfarsenat zwei Atome Schwefel durch Selen, (respective bei dem Arsenat durch Selen und Schwefel) ersetzt werden; in diesem Falle bildet die Zahl der Krystallwassermoleküle annähernd die Mitte zwischen den Zahlen der Krystallwassermolekel des Arsenates und des mit dem substituierenden Amphid gebildeten Arsenates, (z. B.  $\text{Na}_3\text{AsS}_2\text{O}_2$ <sup>6)</sup> hat  $10\text{H}_2\text{O}$ , bildet also die Mitte zwischen  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_3\text{AsS}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ ; siehe auch Gruppe II).

Zur Vergleichung der Löslichkeitsverhältnisse sind besonders die Glieder der III. und IV. Gruppe geeignet, da von diesen oft zwei in einer Reaction entstanden sind. Die in der Abhandlung stellenweise erwähnten Vergleiche ergeben die Regel: Ein Selenarsenat ist um so löslicher, je mehr Selen es enthält. Da die Sulfoxyarsenate bei wachsendem Schwefelgehalt leichtlöslicher werden, und das Natriumsulfarsenat zwischen diesen und den Selenarsenaten einen Uebergang bildet, indem es leichtlöslicher ist, als die Sulfoxyarsenate, doch schwerer löslich, als die Selenarsenate, — kann man aus den Sulfoxyarsenaten und den Selenarsenaten eine neue Gruppe bilden, deren Glieder folgende Regel beobachten: Ein Arsenat ist

<sup>1)</sup> Gmelin, Hdb. 2, 720.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2654.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 240, 222.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 2654.

<sup>5)</sup> Dieser Regel entspricht das von Clever und Muthmann dargestellte Natriumoxyselenoarseniat ( $3\text{Na}_2\text{Se}, 3\text{Na}_2\text{O}, 2\text{As}_2\text{O}_3 + 50\text{H}_2\text{O}$ ) nicht. Wahrscheinlich hat dasselbe nur  $48\text{H}_2\text{O}$ ; die Differenz von  $2\text{H}_2\text{O}$  kann durch einen Mehrgehalt von nur 4 mg entstehen, was bei einem feinkrystallinischen und zersetzlichen Salze leicht zu erklären ist.

<sup>6)</sup> Preis, l. c.

um so löslicher, je grösser das Molekulargewicht des in dem Salze enthaltenen Säurerestes ist. (Ebenso verhalten sich die Alkalisalze der Halogensäuren).

Unter den Arsenaten sind die Selenosulfarsenate am meisten, die Selenoxyarsenate am wenigsten zersetzlich; dementsprechend kann in den meisten dieser Salze durch Kochen mit Natriumhydroxyd oder Sulfhydrat das Selen durch Schwefel respective Selen und Schwefel durch Sauerstoff ersetzt, und so die Salze in beständigere Verbindungen übergeführt werden.

Die Farbe der Salze wird mit wachsendem Selengehalt röther; die sauerstoffhaltigen Arsenate sind farblos.

#### 144. Carl Messinger: Ueber Natriumthioselenid<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem allgem. chem. Laborat. d. königl. techn. Hochschule zu Budapest.]

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Um die Einwirkung von Selen auf Natriumhydrosulfid zu untersuchen, wurden 10 g in vacuo destillirtes und fein zerriebenes Selen mit einer 25-procentigen, frisch bereiteten Natriumsulfhydratlösung so lange gekocht, bis alles Selen in Lösung gegangen war. Da die bei der Reaction entstehende Verbindung ungemein zersetzlich ist, muss während der ganzen Dauer des Versuches ein lebhafter Wasserstoffstrom durch das Lösungsgefäss (eine 400 ccm fassende Proberöhre mit Stopfen und Gasleitungsröhren) streichen. Nach zweistündigem Kochen, während dessen viel Schwefelwasserstoff entwich, erhielt man eine klare, dunkelrothe Lösung, aus welcher sich nach dem Versetzen mit 300 ccm absolutem Alkohol und Abkühlen auf  $-8^{\circ}$  eine aus dunkelrothen sechseckigen Schuppen bestehende Krystallmasse ausschied. Durch Abspülen mit Alkohol von der Mutterlauge befreit, wurde dieselbe auf Thonplatten und zwischen Filtrirpapier möglichst getrocknet (die grosse Zersetzlichkeit und Hygroscopicität verhindert das vollständige Trocknen) und sofort analysirt. Das Salz hatte die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{SSe}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$

Analyse: Ber. Procente:	Na 14.11,	S 9.81,	Se 48.47.
Gef. » »	13.85, 14.03,	» 9.57, 9.67,	» 47.91, 47.52.
Ber. Procente:	$\text{H}_2\text{O}$ 27.61		
Gef. » »	» 28.27, 28.59.		

<sup>1)</sup> Vorgelegt d. kgl. ungarischen Akad. d. Wissensch. in der Sitzung vom 15. März 1897.

Die Verbindung ist ungemein hygroskopisch und zersetzlich, riecht nach Schwefelwasserstoff und zerfällt in einigen Tagen in Natriumsulfid und Selen. Bei dem Versetzen der wässrigen Lösung mit verdünnter Säure entweicht aller Schwefel als Schwefelwasserstoff, und ein rother, aus Selen bestehender Niederschlag fällt aus.

Die Reaction zwischen Selen und Natriumsulhydrat verläuft nach folgender Gleichung:



Diese Verbindung entsteht auch bei Anwendung der doppelten Menge von Natriumsulhydrat, sie ist also kein einfaches Additionsproduct; das Natriumsulhydrat verwandelt sich während des Kochens in Natriumsulfid und Schwefelwasserstoff.

Aehnlich zusammengesetzte Verbindungen sind das Kaliumtriselenid<sup>1)</sup> ( $\text{K}_2 \text{Se}_3 + 2 \text{H}_2 \text{O}$ ) und das Natriumtrisulfid<sup>2)</sup> ( $\text{Na}_2 \text{S}_3 + 3 \text{H}_2 \text{O}$ ), dessen Constitution nach Böttger:  $\text{S} : \text{Na} . \text{S} . \text{Na} : \text{S}$  ist; die Möglichkeit der Formel  $\text{Na}_2 : \text{S} \vdash \text{S}_2$  wird von Böttger durch Versuche widerlegt; wenn wir die Constitution des Natriumthioselenides ähnlich der des Natriumtrisulfides auffassen:



erscheint die zweite Formel wahrscheinlicher, da diese das rasche Ausscheiden des Selen und das Entweichen von Schwefelwasserstoff beim Versetzen der wässrigen Lösung des Salzes mit Säure besser erklärt, als die erstere, nach welcher die Möglichkeit des Entstehens von Selenwasserstoff nicht ausgeschlossen ist.

#### 145. Emerich Szarvasy: Ueber das Magnesiummethylat<sup>3)</sup>.

[Mittheilung aus dem allgem. chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Budapest.]

(Eingegangen am 6. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Gelegentlich des Studiums der Einwirkung von Methylalkohol auf Magnesiumnitrid<sup>4)</sup> schien es nothwendig, zu untersuchen, wie sich dieser Alkohol metallischem Magnesium gegenüber verhalten würde, da das zur Reaction verwandte Nitrid stets magnesiummetallhaltig ist.

Ich liess den Alkohol unter denselben Bedingungen einwirken, wie ich dies beim Nitrid beschrieben habe, das heisst: bei hoher

<sup>1)</sup> Clever u. Muthmann, Ztschrft f. anorg. Chem. 10, 117.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 223, 335.

<sup>3)</sup> Vorgetragen in der Sitzung vom 30. März der chem. Section des k. ung. Naturwissenschaftlichen Vereines zu Budapest.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 30, 305.



Temperatur und Druck und bei Zimmerwärme. Der zu diesen Versuchen verwandte Methylalkohol muss möglichst wasserfrei sein; ich stellte mir daher vollkommen absoluten dar. Magnesium kam in Bandform zur Verwendung, dessen Oberfläche sorgfältig gereinigt war. Das Gemenge von Magnesium und Methylalkohol wurde in der Pfungst'schen Röhre, nachdem dieselbe vollkommen evacuirt war, 3 Stunden auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen des Hahnes entströmte dem Rohre mit grosser Gewalt ein Gas, welches quantitativ aufgefangen und analysirt wurde; das Gas ist reiner Wasserstoff und seine Menge äquivalent dem bei der Reaction verbrauchten Magnesium.

Im Rohr bleibt ausser überschüssigem Methylalkohol ein weisses amorphes Pulver zurück, welches in vacuo bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und analysirt wurde. Die Analyse ergibt die Formel:  $MgO_2C_2H_6$ .

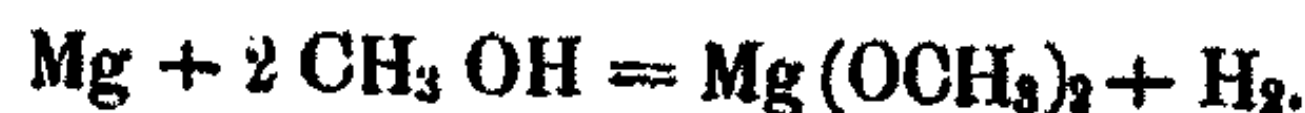
Analyse: Ber. Procente: MgO 46.69, C 27.84 H 6.96, O (Diff.) 18.51.  
Gef. » » 46.82, 46.74, » 27.59, » 6.81, » 18.78.

Ueber die Constitution dieser Verbindung geben einige Reactionen Aufschluss. Mit Wasser verwandelt sie sich unter Wärmeentwicklung in Magnesiumhydroxyd und Methylalkohol. Letzterer wurde abdestillirt und einerseits durch den Siedepunkt, andererseits aber auch durch die Benzoëätherreaction identificirt. Mit Säuren entsteht das entsprechende Magnesiumsalz und Methylalkohol; die Verbindung enthält daher Methoxyl-Gruppen. Die wahrscheinlichste Structurformel

ist:  $Mg \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ , hieraus folgt die Benennung:

#### Magnesiummethylat.

Die Reaction zwischen Magnesium und Alkohol verläuft nach folgender Gleichung:



Die entwickelte Wasserstoffmenge entspricht immer dem Verhältniss Mg : H<sub>2</sub>.

An der Luft ist das Magnesiummethylat nur wenig beständig; durch Feuchtigkeit wird es zersetzt. Erhitzt beginnt es sich schon bei 80° zu zersetzen; nach 8-stündigem Erwärmen bei 80° stieg der Aschengehalt von 46.72 pCt. auf 55.35 pCt. Bei höherer Temperatur entwickelt sich ein mit nichtleuchtender Flamme brennbares Gas, und es bleibt schliesslich Magnesiumoxyd zurück. Behufs Ermittlung der Zusammensetzung dieses Gases erhitzte ich das Magnesiummethylat in vacuo und fing das entweichende Gas im evacuirtten Gasometer auf.

Analyse: Kohlenoxyd . . . . 32.326 pCt.  
Methan . . . . . 30.433 »  
Wasserstoff . . . . . 37.24 »

Ein Präparat, das drei Monate lang der Luft ausgesetzt worden war, entwickelte mit Säuren übergossen Kohlensäure; in vacuo erhitzt entwich ein Gas folgender Zusammensetzung:

Kohlensäure . . . . .	8.60 pCt.
Kohlenoxyd . . . . .	53.39 „
Wasserstoff . . . . .	38.01 „

Durch gemeinsame Einwirkung von Feuchtigkeit und Kohlensäure geht diese Verbindung zum Theil in Hydrocarbonat über.

Magnesiummethylat ist auch bei Zimmertemperatur darstellbar; übergiesst man ganz blankes Magnesium mit absolutem Methylalkohol, so beginnt nach kurzer Zeit eine regelmässige Gasentwicklung, die Flüssigkeit erwärmt sich, nach Verlauf einiger Stunden ist das Metall vollständig verschwunden und an seine Stelle ein weisser gallertartiger Niederschlag getreten; die entwickelte Wasserstoffmenge entspricht dem Verhältniss Mg: H<sub>2</sub>. Ist die Lösung entsprechender Concentration (ca. 6 g Mg auf 40 g CH<sub>3</sub> OH), so scheiden sich Krystalle ab, welche nach einigen Tagen 6—14 mm Länge erreichen; ist die Lösung concentrirter, so erstarrt sie beim Abkühlen gallertartig, bleibt aber vollkommen diaphan. Erwärmt man die klare Lösung auf 40—50°, so scheidet sich ein weisser, pulveriger Niederschlag aus, welcher mit dem weiter oben beschriebenen Methylat identisch ist. Die Krystalle sind durchsichtige Säulchen, welche in einer Pyramide enden; der krystallographischen Untersuchung steht ihre rasche Zersetzlichkeit im Wege. An der Luft verwittern sie rasch, verlieren Methylalkohol und werden amorph. Den Krystallalkohol der lufttrockenen Krystalle bestimmte ich bei 70—75°.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung: Mg(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+3 CH<sub>3</sub> OH.

Ber. Procente: Magnesiumoxyd	22.11,	Methylalkohol	52.65
Gef. „ „	22.35,	„	52.48

Das krystallisirte Methylat ist löslich in Methyl-, Aethyl-Alkohol und Benzol; die gesättigte methylalkoholische Lösung enthält auf 100 Theile 8.5 Theile. Das amorphe Methylat ist so gut wie unlöslich, und hieraus erklärt sich der Umstand, dass beim Erwärmen der methylalkoholischen Lösung des krystallisirten Methylates sich die amorphe Modification ausscheidet, weil eben die Verbindung schon in Lösung ihren Krystallalkohol verliert und alsdann nicht mehr löslich ist.

Versetzt man die alkoholische Lösung des krystallisirten Methylates mit Wasser, so erstarrt dieselbe unter Erwärmung, indem sich Magnesiumhydrat ausscheidet; Säuren, Laugen, lösliche Sulfide zersetzen es ebenfalls.

Unter den Alkoholaten sind bisher blos die Alkalialkolate als solche beschrieben, welche direct aus Metall und Alkohol entstehen können. Auf Grund des Verhaltens des Magnesiums halte ich es für

wahrscheinlich, dass auch die anderen Erdalkalimetalle (Ca, Sr, Ba) unmittelbar auf Methylalkohol einwirken und das entsprechende Alkoholat bilden.

Unter anderem untersuchte ich auch die Einwirkung von Brom auf das krystallalkoholfreie Methylat. Zu überschüssigem Brom fügte ich das Methylat in kleinen Antheilen hinzu; die Reaction vollzieht sich unter Wärmeentwicklung. Das überschüssige Brom wurde durch einen Luftstrom vertrieben, und das zurückbleibende gelbe Pulver mit Schwefelkohlenstoff extrahirt. Beim Verdampfen des Schwefelkohlenstoffes an der Luft bleibt eine ölige, farblose Flüssigkeit zurück, welche nach Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt und anderen Eigenschaften als Bromoform erkannt wurde<sup>1)</sup>.

Der feste Rückstand war Magnesiumbromid, ausserdem hatten sich noch Bromwasserstoff und unterbromige Säure gebildet, welche sich aber in Brom und Wasser umsetzen.

Die Reaction lässt sich somit durch folgende Gleichung interpretiren:



Ausser dieser spielen sich wahrscheinlich auch Nebenreactionen ab, wobei niedriger bromirte Methane entstehen.

#### 146. S. Gabriel und G. Eschenbach: Ueber Dibromdiäthylamin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 6. April.)

Dass sich in phenoxyirten primären Aminen durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren die Phenoxygruppe abspalten und durch Halogen ersetzen lässt, ist zu wiederholten Malen gezeigt worden: so wurden aus dem  $\delta$ -Phenoxybutylamin das  $\delta$ -Chlorbutylamin<sup>2)</sup>, aus dem  $\epsilon$ -Phenoxy- resp.  $\epsilon$ -Kresoxy-Amylamin das  $\epsilon$ -Chlor<sup>3)</sup> resp.  $\epsilon$ -Brom-Amylamin<sup>4)</sup> erhalten und bei der Spaltung des Phenoxypropylphthalimide,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$  mit Salzsäure statt des erwarteten Phenoxypropylamins  $\gamma$ -Chlorpropylamin<sup>5)</sup> gewonnen.

<sup>1)</sup> Da das käufliche Brom häufig bromoformhaltig ist, so untersuchte ich das angewandte Brom auf einen etwaigen Bromoformgehalt; es enthielt aber keines.

<sup>2)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 24, 3232.

<sup>3)</sup> Ders., diese Berichte 25, 421.

<sup>4)</sup> P. Blank, diese Berichte 25, 3047.

<sup>5)</sup> J. Lohmann, diese Berichte 24, 2636.



Wir haben nunmehr geprüft, ob sich die Reaction auf secundäre Amine der Fettreihe, welche in jedem der beiden Alkyle ein Phenoxyl enthalten, übertragen, also zur Gewinnung dihalogenisirter secundärer Amine verwenden lässt.

Zu unseren Versuchen diente Imidodiäthylenphenyläther,



welcher nach der Vorschrift von Weddige<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromäthylenphenyläther,  $\text{BrC}_2\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$  gewonnen wird.

Die Ausbeuten an diesen Verbindungen sind nur gering: Wir erhielten, als wir in ein siedendes Gemisch von 200 g Aethylenbromid und 300 ccm Alkohol eine Lösung von 23 g Natrium in 300 ccm Alkohol und 94 g Phenol eintropfen liessen und alsdann die Mischung 3 Stunden lang kochten, im Durchschnitt nur 30 g Bromäthylenphenyläther. Die Ausbeuten waren nicht besser, als statt des Natriums die entsprechende Menge Natriumhydrat angewandt wurde.

14 g Bromäthylenphenyläther wurden nun mit 80 ccm alkoholischem Ammoniak 3 Stunden lang auf 100–120° erhitzt; aus dem nach dem Verjagen des Alkohols verbliebenen Rückstande liessen sich etwa 5 g des in Alkohol und Wasser schwerlöslichen Bromhydrates der secundären Base  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{HBr}$  vom Schmp. 217–219° isoliren; der in Wasser leichter lösliche Antheil (ca. 6 g) des Rückstandes enthielt neben Bromammonium nicht unbeträchtliche Mengen des Bromhydrats der entsprechenden primären Base d. i. des Phenoxäthylamins  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , welches vor einiger Zeit von Ch. Schmidt<sup>2)</sup> und R. Schreiber<sup>3)</sup> auf anderem Wege bereitet worden ist.

*Umsetzung des Imidodiäthylenphenyläthers  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5)_2$  mit Bromwasserstoff.*

5 g Bromhydrat  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{HBr}$  wurden mit 20 ccm rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° erhitzt; aber selbst nach 20-stündigem Erhitzen schien der schwachröthliche Krystallbrei völlig unverändert geblieben. Als jedoch die Temperatur 6 Stunden lang auf 150° gesteigert worden war, hatte sich eine klare rothbraune Lösung gebildet. Sie wurde auf dem Wasserbade bis zur möglichst völligen Verjagung des Bromwasserstoffs und des abgeschiedenen Phenols erhitzt, wobei eine dunkelrothbraune Masse hinterblieb; diese löste sich in kaltem Wasser unter Zurücklassung einer geringen Menge kohligter Substanz auf; man filtrirte die etwas röthliche Lösung, entfärbte sie durch Schütteln mit einer kleinen Menge Thierkohle und dampfte sie auf dem Wasserbade

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. (2) 24, 242.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 3256.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 189.

ein, wobei sie eine bräunliche Krystallmasse (ca. 4.5 g) hinterliess. Die Krystalle lösten sich leicht in heissem Alkohol: fügte man nun Aether zur warmen Lösung bis Trübung eintrat, so gestand die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei farbloser Krystallschuppen (2 g). Sie lösten sich sehr leicht in Wasser, leicht in warmem Alkohol, schmolzen bei 199–200° und bestanden, den Analysen zufolge, aus dem erwarteten

Dibromdiäthylaminbromhydrat,  $\text{NH} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4\text{Br} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{Br} \end{matrix} \text{HBr}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Br}_3\text{N}$ .

Procente: C 15.4, H 3.2, N 4.5, Br 76.9.

Gef. » » 15.3, » 3.4, » 4.6, » 77.1, 77.6.

Aus dem Bromhydrat wurden folgende Salze dargestellt:

Das Pikrat,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ , scheidet sich in rhombischen Krystallen vom Schmp. 128° ab, wenn man eine Lösung von 0.3 g Bromhydrat in 20 ccm heissen Wassers mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$  n Natriumpikratlösung versetzt und erkalten lässt:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Br}_2\text{O}_7$ .

Procente: Br 34.8.

Gef. » » 35.0.

Das Jodwismuthsalz,  $3 \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}_2\text{N} \cdot \text{HJ} \cdot 2 \text{BiJ}_3$  fällt in kurzen rubinrothen, etwas abgeflachten Nadeln vom Schmp. 164° bis 165° aus, wenn eine warme Lösung des Bromhydrates in 15-procentiger Salzsäure nach Zusatz von Jodwismuthkalium erkaltet.

Analyse: Berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Br}_6\text{J}_5\text{Bi}_2$ .

Procente: C 6.4, H 1.3, Bi 18.4.

Gef. » » 6.7, » 1.7, » 19.5.

Um das Chloroplatinat,  $[\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}_2\text{N}]_2 \text{H}_2\text{PtCl}_6$  zu erhalten, wurden 0.45 g Bromhydrat mit 15 ccm  $\frac{1}{10}$  n Silbernitrat übergossen, der noch in Lösung gebliebene Antheil des Silbers durch einige Tropfen Salzsäure niedergeschlagen, die abfiltrirte Lösung stark eingengt und noch warm mit 0.3 g festem Platinchlorid versetzt, worauf sich beim Erkalten das Platinsalz in langen, orangerothen Nadeln ausschied. Sie sintern bei 209° und schmelzen unter Schäumen bei 222°:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Br}_4\text{N}_2\text{PtCl}_6$ .

Procente: Pt 22.3.

Gef. » » 22.3.

Wird eine Lösung von 2 g Bromhydrat in 5 ccm Wasser mit 10 ccm Normal-Kali versetzt, so scheidet sich die bromirte Base als Oel ab, welches aber beim Stehen oder Schütteln nach einiger Zeit verschwindet und einer amorphen, weissen, halogenhaltigen Fällung

Platz macht; zur Untersuchung reichte die verfügbare Menge derselben nicht aus.

Tröpfelt man in die Lösung des Bromhydrates 33-procentige Kalilauge, so entsteht ebenfalls eine beim Schütteln wieder verschwindende, ölige Fällung; durch Zusatz von mehr Kali erscheint sie wieder; hat die Lösung jedoch einige Zeit (ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde) gestanden, so ruft erneuter Zusatz von Kali nicht mehr eine Oelabscheidung hervor. Wird die Flüssigkeit jetzt destillirt, so erhält man ein alkalisches bromhaltiges Destillat, in welchem offenbar unverändertes Dibromdiäthylamin enthalten ist; denn als man das Destillat mit Bromwasserstoff neutralisirte, dann eindampfte und die dabei hinterbliebene Krystallkruste mit Natriumpikratlösung versetzte, fiel ein Pikrat aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt des Dibromdiäthylaminpikrats ( $127^{\circ}$  statt  $128^{\circ}$ ; s. oben) zeigte.

Auch als nach mehrtägigem Stehen einer mit Kali versetzten Lösung des Bromhydrats der dibromirten secundären Base die Lösung destillirt wurde, war im Destillat noch deutlich Halogen nachzuweisen: es ist also viel fester, als im Bromäthylamin gebunden, welches unter gleichen Bedingungen bekanntlich leicht in Vinylamin übergeht.

Auf folgendem Wege gelingt es jedoch, der secundären Base das Halogen völlig zu entziehen:

Man versetzt eine Lösung von 1.8 g Dibromdiäthylaminbromhydrat mit 180 ccm  $\frac{1}{10}$  n Silbernitrat und erhitzt die Mischung, ohne vom Bromsilber abzufiltriren 6–7 Stunden lang im Kolben auf dem Wasserbade, wobei immer neue Mengen von Bromsilber ausfallen; alsdann filtrirt man und dampft das noch immer schwach bromhaltige Filtrat auf dem Wasserbade völlig ein, wobei sich noch etwas Bromsilber abscheidet. Der syrupöse Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, filtrirt, mit Schwefelwasserstoff entsilbert, filtrirt und auf dem Wasserbade eingedampft; der dickflüssige Rückstand (ca. 1 g) erstarrt im Vacuum über Schwefelsäure zu einer faserigen hygroskopischen Krystallmasse, welche aus ihrer Lösung in etwa 1 ccm absolutem warmen Alkohol in farblosen, spitzen Rhomben anschießt. Die Krystalle werden abgesogen, mit ätherhaltigem Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet; sie lösen sich äusserst leicht in Wasser und warmem Alkohol, nicht in Aether, zerfliessen nicht an der Luft und schmolzen bei  $69^{\circ}$ . Das Salz erwies sich als

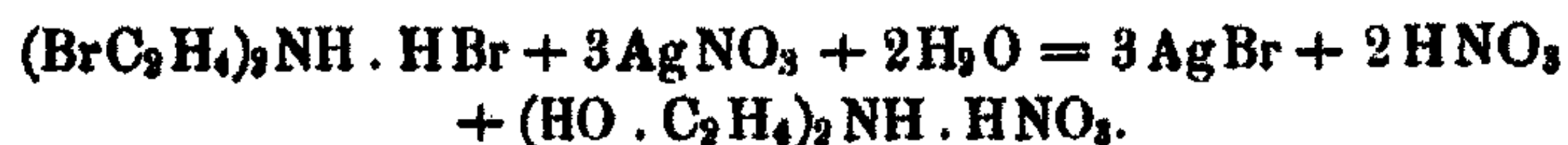


Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ .

Procente: C 28.6, H 7.1, N 16.7.  
Gef. " \* 28.7, \* 7.6, \* 15.8.



Die Entstehung des Salzes aus dem Bromhydrat der bromirten Base wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Zur weiteren Kennzeichnung wurden noch folgende Salze aus dem Nitrat dargestellt.

**Diäthoxylaminchloraurat,  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HAuCl}_4$ .**

Man löst 0.35 g Nitrat und 0.7 g Goldchlorid in 3 ccm lauwarmer rauchender Salzsäure, worauf sich beim Stehen feine goldgelbe Nadeln abscheiden, deren Menge noch erheblich zunimmt, wenn man das Ganze im Vacuum über Kalk verdunsten lässt; die Krystalle werden auf Thon von der Mutterlauge befreit, nochmals aus einigen Tropfen rauchender Salzsäure umkrystallisirt und im Vacuum über Kalk getrocknet. Sie schmelzen unter vorangehender Sinterung bei 119—120°:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{AuCl}_4$ .

Procente: Au 44.1.

Gef.       »       » 44.0.

**Diäthoxylaminchloroplatinat,  $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{NH}]_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,**

fällt in orangeroten, beiderseitig zugespitzten Nadeln aus, wenn man 0.35 g Diäthoxylaminnitrat in 1.5 ccm 10-proc. warmer Salzsäure mit 3 ccm 20-procentiger alkoholischer Platinchloridlösung und 10 ccm absolutem Alkohol versetzt; die Krystalle schmelzen bei 160—161° unter Aufschäumen. Im Vacuum getrocknet ergaben sie bei der

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{PtCl}_6$ .

Procente: Pt 31.3.

Gef.       »       » 31.1.

Der Entdecker des Diäthoxylamins, A. Wurtz<sup>1)</sup>, der die Base aus Ammoniak und Aethylenchlorhydrin resp. Aethylenoxyd gewann, hat sie lediglich als Platinsalz charakterisirt, das er als rhombische Prismen beschreibt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 121, 227.

147. H. G. Söderbaum: Ueber die Einwirkung des Acetylens auf Cuprisalze.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. April.)

In einer früheren Mittheilung habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass die Zusammensetzung des Kupferacetylids innerhalb gewisser Grenzen von der bei der Reaction eingehaltenen Temperatur abhängig sei. Weitere Versuche haben nun in der That diese Annahme bestätigt. Lässt man nämlich Acetylen auf die kalte, ammoniakalische Lösung eines Cuprisalzes einwirken, so entsteht ein Niederschlag, der, obschon dem früher beschriebenen Acetylid in äusserer Hinsicht täuschend ähnlich, dennoch in Bezug auf seine procentische Zusammensetzung wesentliche Abweichungen zeigt. Die Fällung vollzieht sich bei niedriger Temperatur allerdings etwas langsamer — was lediglich die Ursache gewesen ist, dass gerade die in der Wärme sich abspielende Reaction zuerst näher untersucht wurde — verläuft aber trotzdem vollkommen quantitativ.

In der Regel wurde bei einer Concentration von 1 Th. Kupfersulfat auf etwa 150 Th. Wasser, also bei ziemlich starker Verdünnung, gearbeitet. Der Niederschlag stellte dann ein rein schwarzes Pulver dar, während er, aus concentrirteren Lösungen gefällt, häufig einen Stich ins Braune besass. Wie die Analyse darthut, enthält er auf ein Atom Kupfer genau zwei Atome Kohlenstoff, daneben sehr wenig Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar in demselben Verhältniss wie im Wasser. Die gefundenen Werthe führen zu der Formel  $12C_2Cu + H_2O$ .

Analyse: Ber. für  $C_{24}Cu_{12}H_2O$ .

Procente: C 27.06, H 0.19, Cu 71.25,

Gef. » » 27.19, 27.17, » 0.35, 0.45, » 71.24, 71.19.

Die zu den Analysen dienenden Substanzmengen wurden im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. An der Luft erfährt der Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur eine langsame Gewichtszunahme. Im Vergleich mit dem bei früherer Gelegenheit beschriebenen Acetylid zeichnet er sich durch noch grössere Explosivität aus. Die Explosionstemperatur ist übrigens gewissen Schwankungen unterworfen je nach der Art und Schnelligkeit des Erhitzens. Bei schnell gesteigerter Temperatur trat Zersetzung manchmal schon bei 50° ein, während dieselbe bei langsamem Erhitzen erst bei etwa 70° erfolgte. Nach längerem Aufbewahren im Exsiccator zerfiel eine Probe sogar erst oberhalb 80°. Die Explosion wird von sehr scharfem Knall begleitet — bei genügenden Mengen (einigen Decigramm) von der Stärke eines Pistolenschusses. Auch durch Schlag oder Stoss wird Explosion hervorgerufen. Mit verdünnter Salpeter-

säure hingegen reagirt die Substanz etwas weniger heftig, als die in der Wärme gefällte. Von wässriger Cyankaliumlösung sowie von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird sie sehr schnell, von verdünnter Schwefelsäure etwas langsamer zerlegt, und zwar unter Hinterlassung eines schwarzen, humoiden Rückstandes. Derselbe wurde stets erhalten, auch als das frisch gefällte Acetylid im noch feuchten Zustande der Einwirkung der genannten Agentien unterworfen wurde. Die Analysen haben bis jetzt keine genügend stimmenden Zahlen gegeben, weshalb ich vorläufig auf die Mittheilung derselben verzichte; nur soviel mag erwähnt werden, dass der Kohlenstoffgehalt, wie zu erwarten, um mehrere Procente höher gefunden wurde, als bei der früher untersuchten humoiden Verbindung,  $nC_{12}H_4O_3$ .

Während das vorstehend beschriebene Acetylid bei etwa  $+5^\circ$  ausgefällt und mit Wasser von derselben Temperatur gewaschen wurde, hat eine zweite, bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ( $15-20^\circ$ ) ausgeführte Versuchsreihe die überaus grosse Empfindlichkeit der fraglichen Reaction in schlagender Weise dargelegt. Schon die genannte, höchstens  $15^\circ$  betragende Temperaturerhöhung genügt, um eine deutliche Verschiebung des Atomverhältnisses zwischen Kupfer und Kohlenstoff zu bewirken, denn während der Kohlenstoffgehalt so gut wie unverändert blieb, wurde der Kupfergehalt jetzt constant um mehr als  $\frac{1}{2}$  pCt. niedriger gefunden.

Analyse: Gef. Procente: Cu 70.37, 70.65, 70.42, 70.48.

Dieses Ergebniss wirft ein willkommenes Licht auf die Vorgänge, welche sich beim Einwirken des Acetylen auf Cuprisalze bei höherer Temperatur abspielen. Ein Vergleich zwischen den bei verschiedenen Wärmegraden gefällten Acetyliden<sup>1)</sup> in Bezug auf ihre atomistische Zusammensetzung lässt sehr deutlich erkennen, dass in der Wärme nicht nur eine einfache Sauerstoffaufnahme sondern auch eine Anlagerung von Acetylen oder, wohl richtiger, von einem gleichzeitig entstandenen Condensationsproduct desselben stattfindet, wodurch das Atomverhältniss zwischen Kohlenstoff und Metall stets grösser, als 2:1 werden muss. Je niedriger hingegen die Temperatur, je mehr nähert sich der Niederschlag der, so zu sagen, idealen Formel des Kupferacetylids:  $nC_2Cu$  (mit 27.52 pCt. C und 72.48 pCt. Cu). Ob sich nun diese Verbindung auch in vollkommener Reinheit, d. h. ganz frei von den Elementen des Wassers, auf nassem Wege wirklich isoliren lässt, das muss vor der Hand dabin gestellt bleiben.

Gothenburg, April 1897.

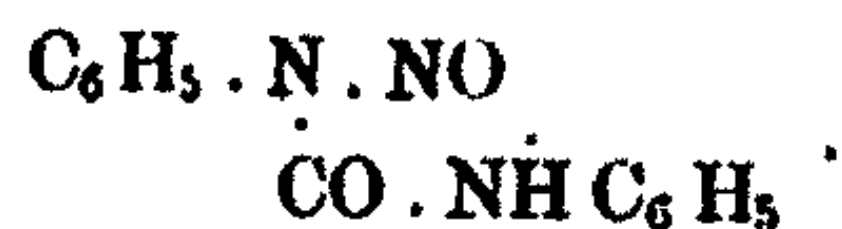
<sup>1)</sup> Hier werden nur die in ammoniakalischer Lösung stattfindenden Reactionen berücksichtigt.



148. J. W. Brühl: Ueber acylierte Nitrosamine; ein Beitrag zur Diazofrage.

(Eingegangen am 8. April.)

Die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Acetanilid und andere aromatische Acylamine gebildeten Nitrosacylamine<sup>1)</sup>, sind nach den Untersuchungen v. Pechmann's<sup>2)</sup> auch aus alkalischen Diazobenzollösungen etc. vermittelt Säurechloriden erhältlich. Durch diese beiderlei Synthesen, sowie auch durch verschiedene von v. Pechmann<sup>3)</sup> und von Bamberger<sup>4)</sup> aufgefundene Umsetzungen ist bereits bekannt, dass zwischen aromatischen Nitrosacylaminen und Diazoverbindungen ein enger Zusammenhang besteht. In einer neulichen Mittheilung hat nun Bamberger<sup>5)</sup> durch besonders prägnante Reactionen gezeigt, dass Nitrosoacetanilid in der That durchaus die Eigenschaften eines Diazokörpers besitzt, ebenso andere nitrosirte Säureanilide und auch Nitrosodiphenylharnstoff,



Es scheint demnach das diazoartige Verhalten bei den *aromatischen* Nitrosacylaminen ein allgemeines zu sein<sup>6)</sup>.

In Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Spectrochemie des Stickstoffs<sup>7)</sup> bin ich nun auf eine frappante Erscheinung gestossen, welche die von Bamberger mitgetheilten Befunde nicht nur in bemerkenswerther Weise bestätigt, sondern auch für *aliphatische* Nitrosacylamine die Diazonatur sehr wahrscheinlich macht. Ein auf so gänzlich verschiedenartigen Wegen erfolgtes Zusammentreffen erachte ich für interessant genug, um die vorläufige Bekanntmachung des betreffenden Falles an dieser Stelle zu rechtfertigen.

<sup>1)</sup> O. Fischer, diese Berichte 9, 464; 10, 959.

<sup>2)</sup> loc. cit. 25, 3505; 27, 651.    <sup>3)</sup> a. a. O. und 27, 703.

<sup>4)</sup> ibid. 27, 916, 3420; 28, 330.    <sup>5)</sup> loc. cit. 30, 366.

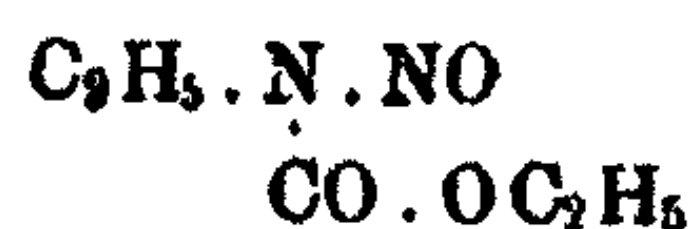
<sup>6)</sup> In Bezug auf eine diazoartige Reaction des *aliphatischen* Nitrosomethylurethans ersucht mich Hr. Bamberger Folgendes mitzuthellen:

»In meiner Arbeit über acylierte Nitrosamine (diese Berichte 30, 366) findet sich, worauf mich Dr. F. Hoffmann freundlichst aufmerksam machte, eine irrthümliche Angabe: dass nämlich Naphtol durch Nitrosomethylurethan in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ätherificirt werde. Der von mir erhaltene Naphtoläther ist nach Mittheilung von Dr. H. in dem Reactionsrückstand selbst noch nicht enthalten, sondern entsteht erst aus demselben durch die bei der Aufarbeitung verwendete wässrige Natronlauge. Dr. H. fand nämlich, dass Nitrosomethylurethan auch durch wässrige Laugen in Diazomethan verwandelt wird.«

E. Bamberger.

<sup>7)</sup> Eine ausführliche V. und VI. Abhandlung über diesen Gegenstand soll demnächst in der Zeitschr. f. physik. Chem. veröffentlicht werden.

Es handelt sich um das mir von Hrn. Joh. Thiele freundlichst überlassene, sogenannte Nitrosoäthylurethan, dessen optisches Verhalten unzweifelhaft ergab, dass die ihm bisher zugeschriebene Constitutionsformel



den Thatsachen nicht entspricht.

Bei den wirklichen Nitrosoverbindungen der secundären Alkylamine wurden nämlich für den Complex NO folgende spectrische Aequivalente beobachtet:

	$r_\alpha$	$r_{Na}$
Dimethylnitrosamin $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{NO}$	5.21	5.35
Diäthylnitrosamin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NO}$	5.27	5.28
Diisobutylnitrosamin $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N} \cdot \text{NO}$	5.27	5.28
Nitrosopiperidin $(\text{C}_5\text{H}_{10})\text{N} \cdot \text{NO}$	5.55	5.58
Mittelwerthe für NO	5.33	5.37

In guter Uebereinstimmung hiermit lieferte das Nitrosomethylanilin für die Gruppe NO die Werthe  $r_\alpha = 5.50$ ,  $r_{Na} = 5.55$ . Diese aromatische Verbindung stellt sich also den aliphatischen Nitrosaminen vollkommen an die Seite und besitzt demnach die denselben entsprechende Structur  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N} \cdot \text{NO}$ .

Die vorstehenden Refractionsäquivalente für die mit Stickstoff verkettete Gruppe NO nähern sich auch in genügender Weise den Werthen, welche diesem Complex in den Alkylnitriten zukommt, in denen derselbe nicht mit Stickstoff, sondern mit Sauerstoff vereinigt ist. Die Nitrite ergaben nämlich als Aequivalent der Gruppe NO:

	$r_\alpha$	$r_{Na}$
Propylnitrit $\text{C}_3\text{H}_7\text{O} \cdot \text{NO}$	5.78	5.82
Isobutylnitrit $\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot \text{NO}$	5.88	5.93
Isoamylnitrit $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{NO}$	5.92	5.98
Mittelwerthe für NO	5.86	5.91

Dass hier die spectrischen Aequivalente ein wenig von denjenigen in den Nitrosaminen abweichen, erklärt sich in hinreichender Weise eben dadurch, dass in den Nitriten der Nitrosocomplex mit Sauerstoff verkettet ist, zu  $\text{O} \cdot \text{NO}$ , in den Nitrosaminen dagegen mit Stickstoff, zu  $\text{N} \cdot \text{NO}$ .

Wenn nun dem sogenannten Nitrosoäthylurethan die Structur  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} > \text{N} - \text{N} = \text{O}$  zukäme, so würde sich dasselbe von den Nitrosodialkylaminen  $\text{R} > \text{N} - \text{N} = \text{O}$  nur dadurch unterscheiden, dass eines der Alkyle R durch das Acyl  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO}$  ersetzt ist.

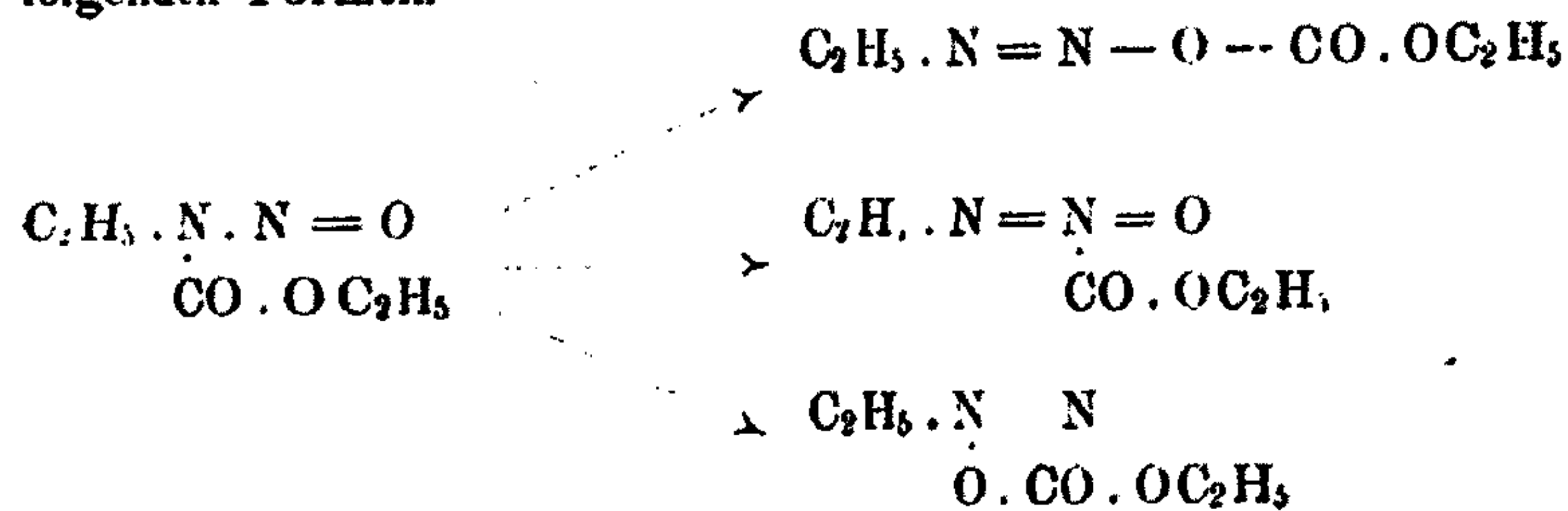
Dass hierdurch eine wesentliche Aenderung in der spectrischen Natur der Molekel herbeigeführt werden könnte, wäre ohne jegliche Analogie und ein singulärer optischer Einfluss des Acyls auf die Nitroso-gruppe schon deshalb ausgeschlossen, weil das Acyl nach obiger Formulirung gar nicht unmittelbar mit der Gruppe NO verkettet ist. Denn wir sahen soeben, dass selbst die directe Vereinigung dieses Complexes mit einem sogar andersartigen Element als Stickstoff, nämlich mit Sauerstoff, in den Alkylnitriten RO — NO, die Constanten der Gruppe NO nur wenig beeinflusst. Die etwaige geringe Einwirkung des Acyls auf den damit unmittelbar vereinigten Aminstickstoff lässt sich aber dadurch vollkommen eliminiren, dass man den Körper von der angenommenen Constitution  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 > \text{N} - \text{N} = \text{O} \end{matrix}$  mit dem entsprechenden Amin, dem Urethan  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 > \text{NH} \end{matrix}$  in Vergleich bringt.

Subtrahirt man die aus dem Aethylurethan ermittelten Aequivalente des Restes  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 > \text{N} \end{matrix}$  — von den beobachteten Molekularrefractionen des sogenannten Nitrosoäthylurethans, so ergeben sich

$$\text{für N : O die Werthe } \begin{matrix} r_\alpha & r_{\text{Na}} \\ 7,05 & 7,07 \end{matrix}$$

Diese Zahlen sind nun wie ersichtlich von ganz anderer Grössenordnung, als alle die bei den eigentlichen Nitrosaminen gefundenen, und zwar sehr viel höher, als bei diesen.

Die Constitution des sogen. Nitrosoäthylurethans ist hiernach sicher nicht die nämliche wie die der Nitrosamine. Da nun viel höhere Refraktionsincremente bei der sogen. mehrfachen Bindung gleichartiger Atome (z. B. C = C), als bei solcher Verkettung zwischen ungleichartigen Atomen (z. B. C = O) auftreten, und da ferner der Diazostickstoff sich durch ein besonders hohes Refraktionsäquivalent auszeichnet, so wird es sehr wahrscheinlich, dass wenigstens für einen Theil der im sogen. Nitrosoäthylurethan enthaltenen Molekeln die Gruppe NNO eine diazoartige Structur besitzt und für diesen Antheil des Körpers käme daher anstatt der bisher angenommenen eine der folgenden Formeln



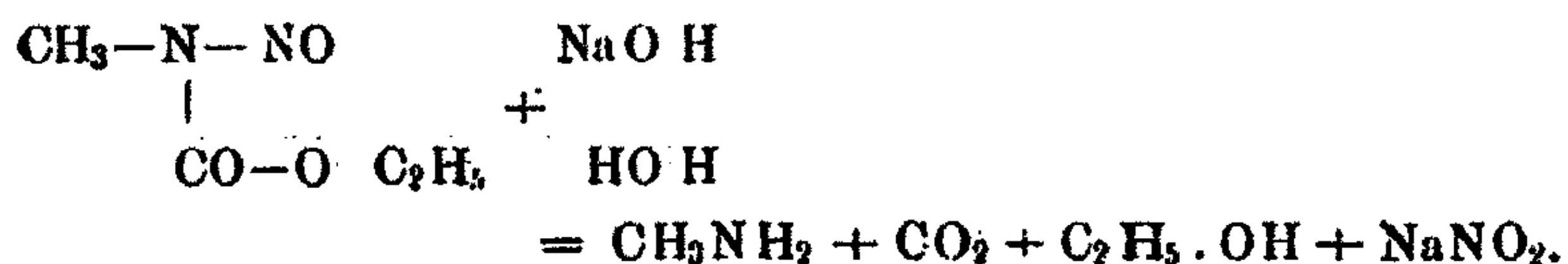


in Betracht<sup>1)</sup>. Welche von denselben die zutreffende ist, muss vor der Hand dahingestellt bleiben.

Es würde also bei der Nitrosirung des Aethylurethans eine merkwürdige Wanderung der Carbäthoxylgruppe erfolgen.

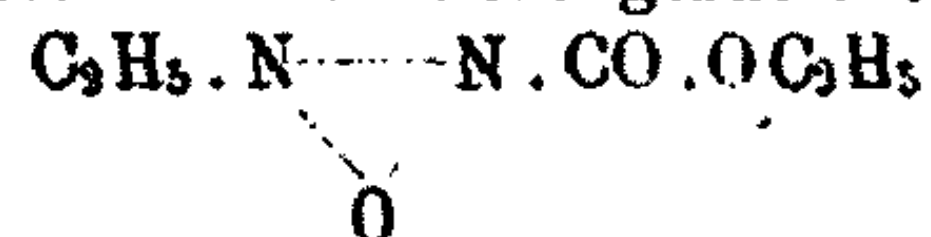
Die Nitrosoalkylurethane, und vielleicht auch ihre bemerkenswerth unbeständige Muttersubstanz, J. Thiele's Nitrosourethan, wären nicht als latente Diazokörper zu betrachten, d. h. als erst durch chemische Einwirkungen (in Lösungen) zu Diazoförmern tautomerisierbare Nitrosoverbindungen, sondern, wie die ohne irgend welchen Eingriff optisch festgestellten Eigenschaften zeigen, als fertig gebildete Diazokörper oder als Mischungen dieser mit der ursprünglichen tautomeren Nitrosoform. Es ist dies allerdings bisher nur in einem einzelnen Falle nachgewiesen worden, nämlich eben bei dem sogen. Nitrosoäthylurethan, bei diesem aber mit aller Wahrscheinlichkeit. Danach liegt es aber nahe, das Vorliegen der Diazoförmern — oder zum mindesten die leicht erfolgende Tautomerisation in solche — auch bei den übrigen sogen. Nitrosacylaminen anzunehmen.

Dass den sogen. Nitrosoalkylurethanen die in diesem Namen ausgedrückte Constitution nicht zukommt, sondern dass sie in Wirklichkeit echte, wenn auch recht beständige Diazoverbindungen repräsentiren, dafür scheint mir auch ihr chemisches Verhalten zu sprechen. Ich meine hier die von v. Pechmann<sup>2)</sup> entdeckte schöne Synthese der Diazoparaffine. Wäre z. B. das Nitrosomethylurethan, was sein Name besagt, so sollte man bei der Einwirkung von Alkalien nach aller Analogie die Bildung von Methylamin, Kohlensäure, Alkohol und Nitrit erwarten:

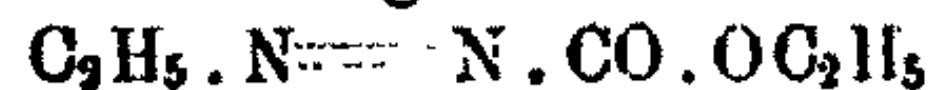


Anstatt dessen bildet sich aber Diazomethan, und dies ist leicht verständlich, wenn man das sogen. Nitrosomethylurethan selbst schon

<sup>1)</sup> Die ausserdem noch zu berücksichtigende Formel



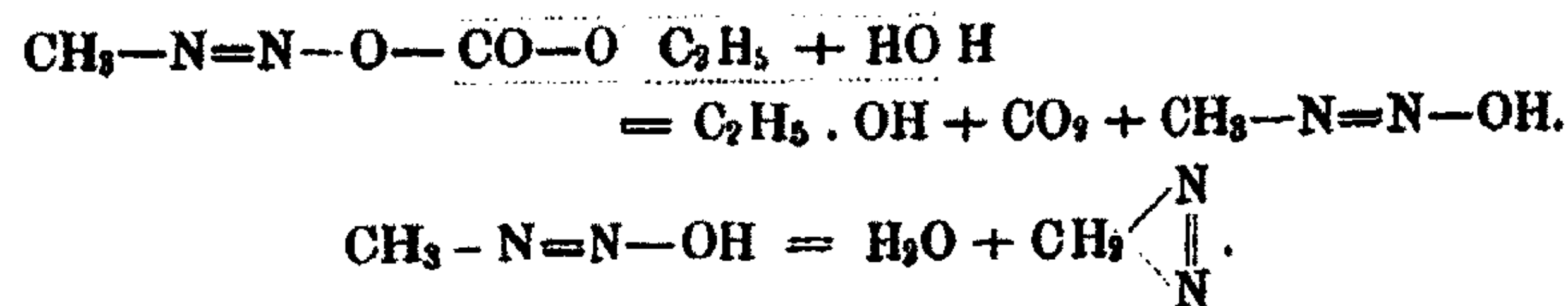
ist ausgeschlossen, oder wäre wenigstens in die wohl kaum wahrscheinliche



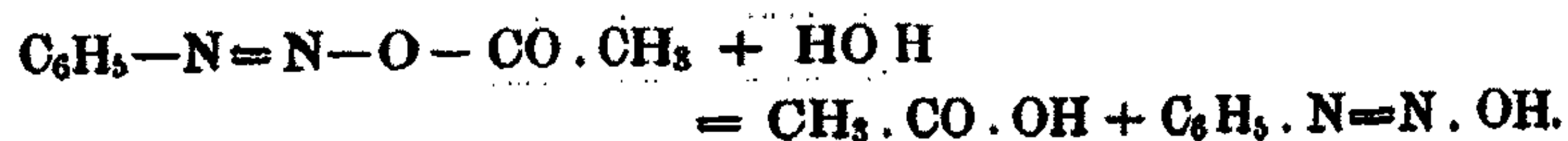
umzuändern. Denn ein Körper der ersteren Form, ohne alle mehrfache Bindung innerhalb des Complexes NNO, müsste erfahrungsgemäss für die Gruppe NO nicht grössere, sondern kleinere Refractionsäquivalente, als die Nitrosamine liefern.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1888: 28, 855, 1624.

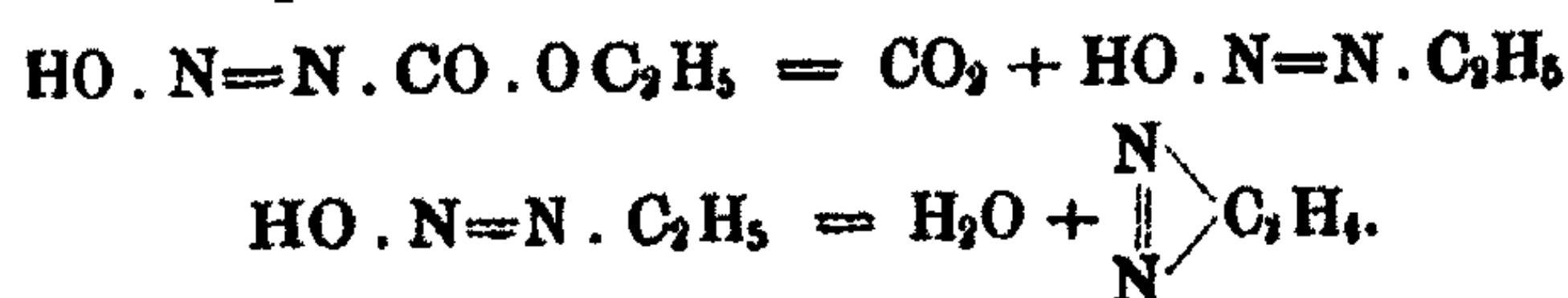
als Diazoverbindung gelten lässt. Man kann irgend eine der in Betracht kommenden Diazoforneln zur Darstellung der Reactionen benutzen, z. B.:



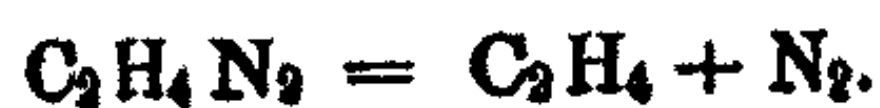
Diese Synthese entspricht der von Bamberger<sup>1)</sup> ausgeführten Umwandlung von sogen. Nitrosoacetanilid in Diazobenzol, und zwar etwa in der folgenden Formulirung:



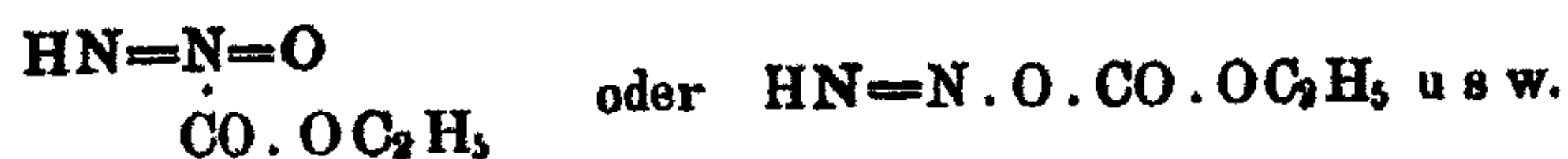
Auch die von J. Thiele beobachtete, sehr merkwürdige und zur Zeit noch unerklärte Zersetzung des Nitrosourethans in Aethylen, Kohlensäure, Stickstoff und Wasser<sup>2)</sup> lässt sich meines Erachtens unter Annahme der Diazonatur des Nitrosourethans unschwer erklären, zum Beispiel in folgender Weise:



Das intermediär gebildete Diazoäthan würde dann in Gegenwart von Wasser, ähnlich dem Diazomethan, zerfallen in



Ich lege hierbei keinerlei Werth auf die obige Formel des sogen. Nitrosourethans, irgend eine andere diazoartige Form, etwa



würde die erwähnte Umwandlung ebenfalls verständlich machen.

Es soll nun keineswegs in Abrede gestellt werden, dass freilich die Möglichkeit für alle hier angeführten Synthesen und Umsetzungen auch bei Annahme der Nitrosoformeln nicht ausgeschlossen wäre; die vorgetragene Auffassung scheint mir aber einfacher und ungezwungener und hat überdies den Vorzug, mit dem Ergebnisse der physikalischen Untersuchung in Uebereinstimmung zu sein.

Die Nitrosourethane und andere Nitrosacylamine sind zum Theil lange bekannt und, gestützt auf ihre scheinbar so einfache Synthese

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 914.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 287, 279, 307.

aus Salpetersäure und Acylamin, hat man an der jenen Körpern von vornherein zugeschriebenen Constitution als echter Nitroverbindungen nicht gezweifelt. Es zeigt sich hier wieder ein Mal, wie auch die in der Chemie als die zuverlässigsten geltenden, synthetischen Schlüsse der Sicherheit entbehren.

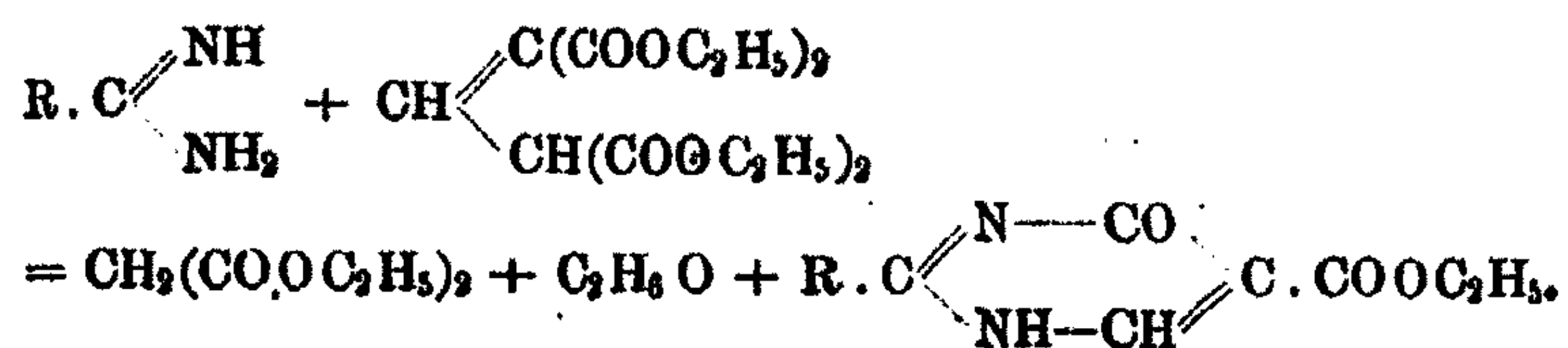
Heidelberg, im April 1897.

149. S. Ruhemann: Ueber die Bildung der Pyrimidone.

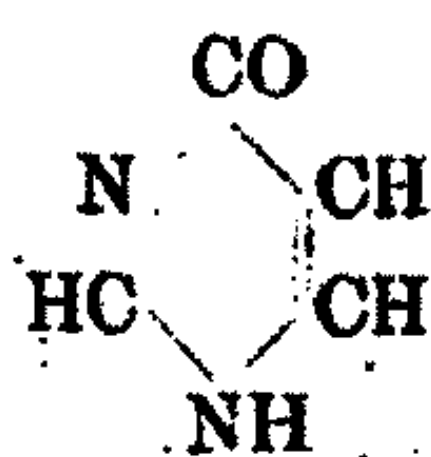
(Eingegangen am 9. April.)

In einer Reihe von Mittheilungen habe ich über die eigenthümliche Zersetzung berichtet, welche der Dicarboxylglutaconsäureester unter dem Einflusse von Ammoniak und primärer Mono- und Diamine der fetten sowohl wie der aromatischen Reihe erleidet. Der Ester wird durch jene Agentien gespalten unter Bildung einerseits von Aminoäthylendicarbonsäureester, bezw. dessen Derivaten, und andererseits von dem Amid oder den substituirtten Amidn der Malonsäure. Analog ist das Verhalten des Dicarboxylglutaconsäureesters gegenüber Hydrazin und Phenylhydrazin und führt zu den Abkömmlingen des Pyrazolons. Ich habe nunmehr die seit einigen Monaten unterbrochene Arbeit wieder aufgenommen, um die Spaltung, welche der Ester durch Basen erfährt, für die Synthese anderer heterocyclischer Verbindungen zu verwerthen.

Aus Pinner's Arbeiten weiss man, dass durch Einwirkung von Amidinen auf Acetessigester und seine Homologen Oxypyrimidine entstehen. Das Ergebniss, zu welchem das Studium des Dicarboxylglutaconsäureesters geführt hat, liess darauf schliessen, dass derselbe durch die Amidine die in folgender Gleichung angegebene Transformation erleiden würde:



Es war somit eine Methode zur Gewinnung der sich von dem Pyrimidon:

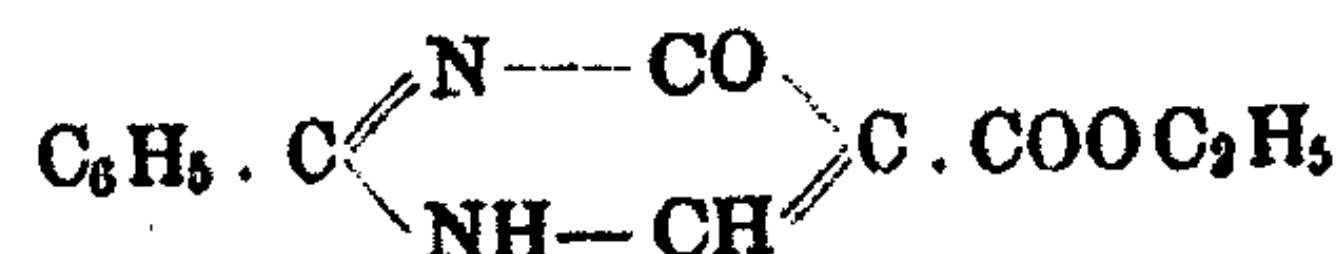




ableitenden Klasse von Verbindungen angezeigt. Ich habe zunächst das leicht zugängliche Benzamidin in den Kreis der Untersuchung gezogen und bin auf dem angedeuteten Wege zu dem entsprechenden Pyrimidonderivate gelangt.

#### Phenylpyrimidoncarbonsäureester.

Behufs Darstellung desselben versetzt man eine weingeistige Lösung des salzsauren Benzamidins mit der berechneten, in Alkohol gelösten Quantität Natrium und alsdann mit der äquivalenten Menge des Dicarboxyglutaconsäureesters. Die Mischung wird eine Stunde lang auf dem Wasserbade digerirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt. Das zurückbleibende Pyrimidonderivat wird filtrirt und mit Aether gewaschen. Noch leichter wird die Verbindung durch Digestion der alkoholischen Lösungen des Natrium-Dicarboxyglutaconsäureesters und des salzsauren Benzamidins gewonnen. Auf Zusatz von Wasser und alsdann von verdünnter Salzsäure wird der Phenylpyrimidoncarbonsäureester gefällt. Er löst sich schwer in kochendem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in farblosen, bei  $214^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. Die Formel



wurde durch die Analyse bestätigt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: C 63.93, H 4.91, N 11.47.

Gef. » » 64.05, » 4.92, » 11.57.

Die Hydrolyse des Esters gelingt leicht durch Erhitzen desselben mit alkoholischem Kali. Nach vierstündiger Digestion wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und durch Salzsäure die Phenylpyrimidoncarbonsäure gefällt. Dieselbe wird schwer von Alkohol aufgenommen, sie löst sich in einer grösseren Quantität kochenden Wassers und scheidet sich daraus in kleinen Prismen ab, welche bei  $260^{\circ}$  erweichen und bei  $265^{\circ}$  unter Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: N 12.96.

Gef. » » 13.00.

Die Säure löst sich leicht in Ammoniak und Alkalien, sie giebt ein in Wasser lösliches Kalksalz, ein unlösliches Blei- und Kupfersalz. Silbernitrat fällt aus der ammoniakalischen Lösung der Säure ein weisses, beständiges Silbersalz, welches die Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_3$  besitzt.

Analyse: Ber. Procente: Ag 50.23.

Gef. » » 49.95.

**Aethyläther des Phenylpyrimidoncarbonsäureesters.**

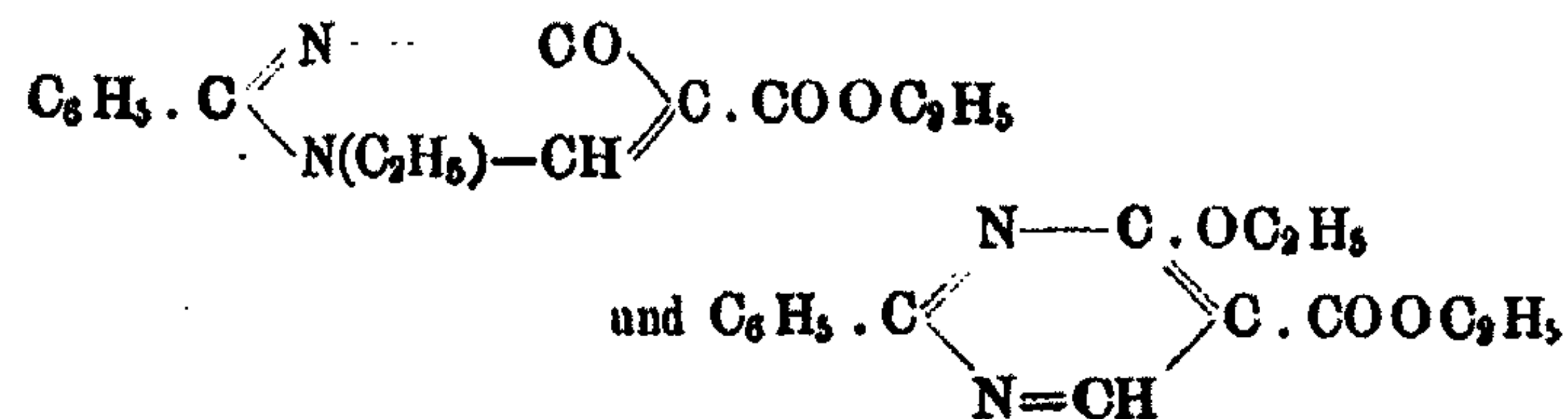
Von den Oxypyrimidinen unterscheidet sich der Phenylpyrimidoncarbonsäureester ganz besonders dadurch, dass er in Alkalien nur sehr wenig löslich ist. Von überschüssigem Ammoniak wird der Ester in der Wärme aufgenommen und auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung fällt ein Salz gelatinös, welches beim Erhitzen mit Wasser krystallinisch wird und die Form farbloser Blättchen annimmt. Das bei 100° getrocknete, lichtbeständige Silbersalz hat die Formel  $C_{13}H_{11}AgN_2O_3$ :

Analyse: Ber. Procente: Ag 30.77.  
Gef. » » 30.86.

Durch Erhitzen dieses Salzes mit Aethyljodid bei 100° wird der Aethyläther gebildet, welcher von dem Silberjodid durch Ausziehen mit Alkohol getrennt, aus verdünntem Weingeist in farblosen Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3$ .  
Procente: C 66.17, H 5.88, N 10.29.  
Gef. » » 66.12, » 5.85, » 10.55.

Die Verbindung hat keinen constanten Schmelzpunkt, sie beginnt bei 52° zu erweichen und ist erst bei 174° völlig geschmolzen. Diese Thatsache deutet darauf hin, dass die Substanz ein Gemenge der beiden isomeren Aether:



ist und dass der zunächst aus dem Silbersalze entstehende Aether leicht in den anderen übergeht.

Ich hoffe in kurzer Zeit über diesen Punkt nähere Mittheilung zu machen, sowie über das weitere Studium der Pyrimidone zu berichten.

Cambridge, Gonville und Caius College.

150. F. Mylius und B. Funk: Ueber die Hydrate des Cadmiumsulfates.

[Mittheilung aus der Phys.-techn. Reichsanstalt.]

(Vorgetragen von Hrn. F. Mylius in der Sitzung vom 8. März.)

I. Das Hydrat  $\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ .

Das Cadmiumsulfat krystallisirt nach v. Hauer<sup>1)</sup> und nach Rammelsberg<sup>2)</sup> im monoklinen System mit 2.67 Mol. Wasser, so dass man das Hydrat durch die Formel  $3\text{CdSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$  ausdrücken kann. Das Salz ist reichlich in Wasser löslich, man vermag es aber nur schwer aus heisser Lösung umzukrystallisiren; will man grössere Krystalle erhalten, so gelingt dies leicht durch allmähliches Verdunsten der Lösung.

Wir verdanken bekanntlich Étard<sup>3)</sup> die Verallgemeinerung der Thatsache, dass die Löslichkeit der Metall-Sulfate in Wasser nicht dauernd mit steigender Temperatur zunimmt, sondern ähnlich wie diejenige des Natrium-Sulfats bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum besitzt. Zu den von Étard untersuchten Salzen gehört auch das Cadmiumsulfat, dessen grösste Löslichkeit bei 68° gefunden wurde.

Nach Étard wächst die Löslichkeit des Salzes von 0 bis 68° proportional der Temperatur-Zunahme stark an, entsprechend dem Ausdruck  $P_{68^\circ} = 35.7 + 0.216 t$ , welcher in die physikalisch-chemischen Lehrbücher und Tabellen übergegangen ist.

Durch Untersuchungen der Reichsanstalt über Cadmium-Normalelemente<sup>4)</sup> sind wir veranlasst worden, uns etwas eingehender mit der Frage nach der Löslichkeit des Cadmiumsulfates zu beschäftigen, wobei ein Ergebniss erhalten wurde, welches von den Beobachtungen Étard's nicht unwesentlich abweicht.

Wie wir erfahren, ist auch Herr E. Cohen in Amsterdam mit sehr sorgfältigen Versuchen über die Löslichkeit des Cadmiumsulfats beschäftigt; seine Ergebnisse sind uns zum Theil bekannt geworden; sie stimmen im Wesentlichen mit unseren Erfahrungen überein.

Das Cadmiumsulfat wurde in ausgezeichneter Reinheit von C. A. F. Kahlbaum bezogen; es stellte zumeist pyramidal zugespitzte Säulen dar, welche an der Luft nicht verwitterten, bei 100° 11.52 pCt. und bei dem Glühen 18.73 pCt. Wasser abgaben; die Zusammen-

<sup>1)</sup> v. Hauer, Journ. f. prakt. Chem. 64, 477.

<sup>2)</sup> Rammelsberg, Jahresber. f. Chem. 1857, S. 219.

<sup>3)</sup> Étard, Compt. rend. 106, 740. — Ann. Chim. Phys. [VII], 2, 503.

<sup>4)</sup> Jaeger und Wachsmuth, Wiedem. Annalen 50, S. 575.



setzung stimmt also sehr genau auf die Substanz  $\text{CdSO}_4 + \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ , welche bei dem Uebergang in  $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  11.72 pCt. und bei der Anhydridbildung 18.75 pCt. Wasser verlieren sollte.

Der Grad der Reinheit des Salzes <sup>1)</sup> war derartig, dass kaum Spuren fremder Metalle vorhanden waren, welche die Löslichkeit hätten beeinflussen können.

Bei allen Versuchen, das Salz umzukrystallisiren, wurden stets Krystalle erhalten, welche im Wassergehalt und allen anderen Eigenschaften dem aus dem Handel bezogenen Salze völlig entsprachen.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit ging man von ungesättigten Lösungen aus, welche bei bestimmter Temperatur eine Stunde lang mit dem fein gepulverten Salze geschüttelt wurden. Nach freiwilliger Ablagerung des überschüssigen Salzpulvers wurde die Lösung mit einer Pipette in verschliessbare Plattingefässe gebracht, gewogen, zur Trockne verdampft und vorsichtig bis zu beginnender Rothgluth erhitzt<sup>2)</sup>. Der Rückstand wurde als wasserfreies Cadmiumsulfat wiederum gewogen. Eine Uebersättigung ist bei diesem Verfahren ausgeschlossen; andererseits wurde die vollständige Sättigung auf dem angegebenen Wege, zumal bei den höheren Temperaturen, immer erreicht.

Die Temperatur-Angaben sind meistens innerhalb eines halben Grades richtig; die Genauigkeit der Analyse wird auf  $\pm 0.1$  pCt. der Lösung an Cadmiumsulfat geschätzt.

Die folgenden Werthe stellen den Procentgehalt der gesättigten Lösung an wasserfreiem Cadmiumsulfat dar:

bei —	18°	43.35 pCt.	bei	72°	46.2 pCt.
«	10°	43.27 «	«	73.5°	46.6 «
«	0°	43.01 «	«	74.5°	46.7 «
« +	10°	43.18 «	«	75°	46.5 «
«	15°	43.20 «	«	77°	42.2 «
«	20°	43.37 «	«	78.5°	41.5 «
«	30°	43.75 «	«	85°	39.6 «
«	40°	43.99 «	«	90°	38.7 «
«	60°	44.99 «	«	95°	38.1 «
«	62°	45.06 «	«	100°	37.8 «

Die mit Hilfe dieser Zahlenwerthe erhaltene Löslichkeitskurve B und C entspricht zwar nicht einer Geraden, sie ist jedoch nur wenig gekrümmt, läuft zunächst fast horizontal und erhebt sich erst jenseits 60° etwas steiler, um bei 74° einen jähren Abfall zu erleiden.

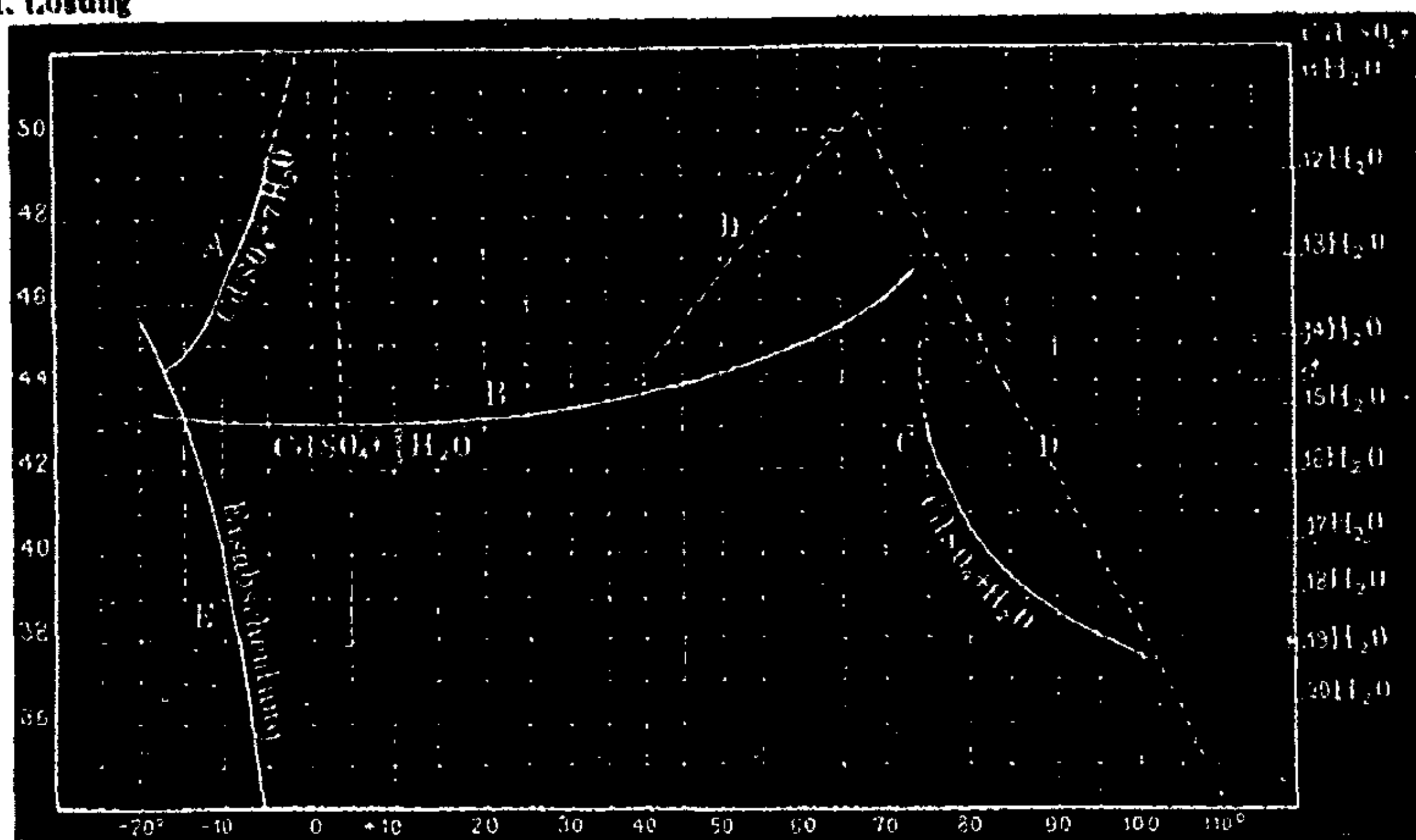
<sup>1)</sup> Vergl. darüber Z. anorg. Chem. XIII, 157.

<sup>2)</sup> Wir halten diese Form der Analyse für ausreichend genau; erst bei heller Rothgluth und längerem Glühen beginnt die Verflüchtigung von Schwefelsäureanhydrid.

Wird eine gesättigte Cadmiumsulfatlösung langsam bei 70° verdampft, so gewinnt man grosse pyramidenförmig zugespitzte Krystalle, welche im Habitus und in der Zusammensetzung mit den bei 0° erhaltenen übereinstimmen; die Analyse ergab 18.75 pCt. Krystallwasser, wovon 11.3 pCt. sich bei 100° verflüchtigten. Geschieht das Verdampfen der Lösung bei 80°, so erhält man die grossen Krystalle nicht; dagegen entsteht ein pulverförmiger Niederschlag von mikroskopischen Kryställchen, welche man auf demselben Wege auch bei 100° erzeugen kann. Diese Substanz kann, ohne Gewichtsverlust, auf 100° erwärmt werden; bei dem Glühen entweichen aber 7.78 pCt. Wasser, wovon der grösste Theil sich bereits bei 160° verflüchtigen lässt. Es liegt hier also das Hydrat  $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  vor, welches 7.96 pCt. Wasser enthalten sollte, und es kann nicht zweifelhaft sein, dass der plötzliche Abfall der Löslichkeit bei 74° im Sinne Étards auf dem Uebergang des einen in das andere Hydrat beruht:



Cadmiumsulfat  
Proc. d. Lösung



Die »Verwitterung« der Cadmiumsulfatkrystalle nimmt also in Berührung mit der gesättigten Lösung bei etwa 74° ihren Anfang und ist vermuthlich bei 100° beendigt. Die Löslichkeitskurve C für das Hydrat  $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  ist von uns nicht weiter als bis 100° verfolgt worden; will man aber unsere Kurve mit der von Étard bewiesenen weiteren, starken Abnahme der Löslichkeit in Einklang bringen, so muss jenseits 100° noch einmal ein Knick der Kurve erfolgen, welcher durch den Uebergang des Hydrats  $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  in das wasserfreie Salz bedingt ist. In der Figur sind die Werthe von Étard durch die punktirte Linie D angedeutet.

Ueberlässt man eine mit dem Hydrat  $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  hergestellte Emulsion bei Zimmertemperatur sich selber, so findet wieder eine

deutliche Aufnahme von Krystallwasser statt, und man erhält eine vollständige, wenn auch langsame Umbildung in die charakteristischen Krystalle der Verbindung  $3\text{CdSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Diese Umbildung kann mehr als 24 Stunden in Anspruch nehmen.

## II. Das Hydrat $\text{CdSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ .

Aus der bei  $0^\circ$  gesättigten Cadmiumsulfatlösung kann man durch weitere Abkühlung kein Salz mehr zur Abscheidung bringen<sup>1)</sup>; bei  $-15^\circ$  beginnt die Absonderung von Eis, welche man bis jenseits  $-20^\circ$  verfolgen kann; die dadurch concentrirte Lösung ist jedoch als übersättigt zu betrachten, denn durch Reiben der Gefässwände kann man es dahin bringen, dass die Lösung vollständig zu einem porzellanähnlichen »Kryohydrat« erstarrt.

Dasselbe schmilzt bei  $-17^\circ$  gleich einer einheitlichen Verbindung; es enthält 44.3 pCt. Cadmiumsulfat, und der Wassergehalt würde einer Substanz von der Zusammensetzung  $\text{CdSO}_4 + 14.5\text{H}_2\text{O}$  entsprechen. Bevor aus der bei  $0^\circ$  gesättigten Lösung das Kryohydrat entsteht, bedarf es daher der Abscheidung einer geringen Menge von Eis.

Da man seit längerer Zeit weiss, dass die Kryohydrate keine einheitlichen chemischen Verbindungen, sondern Gemenge sind, so könnte man meinen, dass hier eine Vereinigung von Eis mit dem gewöhnlichen Hydrat des Cadmiumsulfates vorliegt. Diese Annahme hat sich bei einer genaueren Untersuchung als irrig erwiesen.

Das Cadmiumsulfat hat eine ausgesprochene Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden; man ist daher im Stande, eine bei  $70^\circ$  gesättigte Lösung schnell unter  $0^\circ$  abzukühlen, ohne dass zunächst eine Krystallabscheidung eintritt; eine solche erfolgt auch nicht, wenn man die Lösung vorsichtig auf  $-20^\circ$  bringt; regt man aber die Krystallisation durch Reiben mit einem Glasstabe an, so erhält man auch hier unterhalb  $-17^\circ$  das vorher erwähnte Kryohydrat; in diesem Falle schmilzt dasselbe bei der Temperaturerhöhung aber nicht ohne Rückstand; vielmehr hinterbleibt eine körnige Ausscheidung, welche ein bisher noch nicht beobachtetes wasserreiches Hydrat des Cadmiumsulfates darstellt. Spuren dieses Rückstandes geben in übersättigten Lösungen von  $-16^\circ$  sogleich Veranlassung zur Abscheidung des neuen Hydrates in Form eines groben Krystallpulvers, welches sich zum Unterschiede von Eis schnell zu Boden senkt. Krystalle von mehreren Millimetern Länge sind zwar herstellbar, erfordern aber einen grossen Aufwand von Mühe. Die Substanz lässt sich bei Zuhilfenahme einer Kältemischung durch Filtration isoliren, ohne dass es aber durch Absaugen gelingt, die anhaftende Mutterlauge völlig

<sup>1)</sup> Die Geschwindigkeit der Krystallabscheidung ist bei  $40^\circ$  wenigstens 5mal so gross als bei  $0^\circ$ .



zu beseitigen; die Analyse ist mit dem noch feuchten Material vorgenommen worden, wobei die Menge der anhaftenden Lösung geschätzt werden musste. Die folgenden Werthe für den Wassergehalt beziehen sich auf das reine (nicht feuchte) Hydrat.

Versuch		Theorie	
I	II	für $\text{CdSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ,	für $\text{CdSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$
38.8	38.5 pCt.	37.72	40.91 pCt. Wasser.

Es kann hiernach nicht zweifelhaft sein, dass dem neuen Hydrat die Zusammensetzung,  $\text{CdSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , zukommt. Die Möglichkeit, dass ein derartiges Salz existirt, war bereits durch Mitscherlich angedeutet worden; demselben gelang es, mit Kalium- und Ammonium-Sulfat Doppelsalze mit 6 Mol. Krystallwasser herzustellen, welche denjenigen der Eisen-Zinkgruppe entsprachen; Retgers<sup>1)</sup> hat dann 1895 gezeigt, dass man mit Hilfe von Eisensulfat Vitriolkrystalle mit 7 Mol. Wasser erhalten kann, welche einen beträchtlichen Gehalt an Cadmiumsulfat besitzen. Das wasserreiche Cadmiumsulfat scheint denn auch thatsächlich dem Eisenvitriol isomorph zu sein, wenigstens vermag man leicht durch Berührung mit diesem die Krystallisation der Cadmiumverbindung aus einer übersättigten Lösung anzuregen, was mit Hilfe von Zinksulfat nicht so leicht gelingt.

Das feuchte Krystallpulver des Cadmiumvitriols lässt sich bis gegen  $+4^\circ$  ohne wesentliche Veränderung stundenlang aufbewahren. Bei dieser Temperatur zerfließt das Salz zu einem dünnen Brei, indem augenscheinlich eine Umbildung in das gewöhnliche Hydrat erfolgt.

Die Löslichkeit des neuen Hydrates unterscheidet sich von der des gewöhnlichen Cadmiumsulfates durch eine starke Zunahme mit der Temperatur; die gesättigte Lösung enthält nach unseren Versuchen

bei	$-17^\circ$	44.45 pCt.	Cadmiumsulfat
»	$-16^\circ$	44.5	»
»	$-12^\circ$	45.3	»
»	$-10^\circ$	46.1	»
»	$-7^\circ$	47.5	»
»	$-5^\circ$	48.5	»
»	$-4.5^\circ$	48.7	»

Die Lösung ist also für das gewöhnliche Hydrat um so mehr übersättigt, je höher die Temperatur steigt; da es nicht immer gelingt, die Anwesenheit jeder Spur der Krystalle  $\text{CdSO}_4 + \frac{8}{2}\text{H}_2\text{O}$  zu vermeiden, und daher leicht ein Uebergang in dieses Salz erfolgt, so ist die Löslichkeit in der Nähe von  $0^\circ$  schwierig zu bestimmen; die zuletzt aufgeführten Zahlen sind daher wahrscheinlich ein wenig zu niedrig.

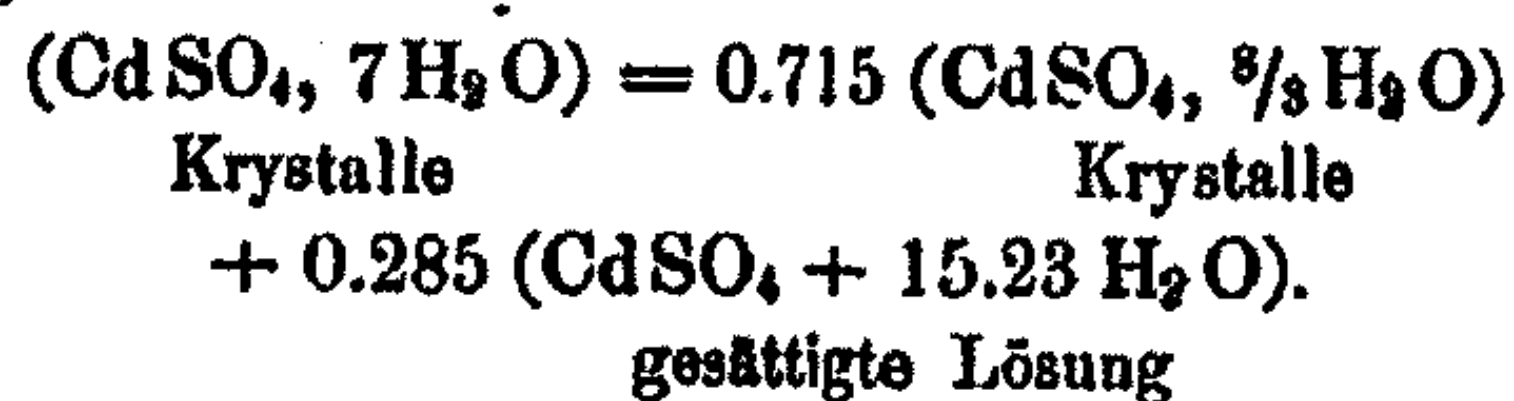
<sup>1)</sup> Retgers, Zeitschr. f. physikal. Chemie 16, 577.

Durch die Fortsetzung der Löslichkeitskurve A auf Seite 826 nach oben muss man zu dem Schmelzpunkt der reinen Substanz gelangen, an welchem die Concentration der Lösung (62.3 pCt. Cadmiumsulfat) gleich dem Gehalte der festen Substanz  $\text{CdSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  ist. Diese Temperatur hat noch nicht genauer bestimmt werden können, sie liegt vermuthlich nicht wesentlich über  $4^\circ$ .

Die bereits angedeutete, bei dieser Temperatur beobachtete Umbildung entspricht dem Schema



Da nach der Herstellung des Gleichgewichtes das abgespaltene Wasser in einer gesättigten Lösung vorhanden ist, so kann man die Gleichung auch schreiben:



Man erkennt so, dass nach der Umbildung beinahe der dritte Theil des Salzes in Lösung gegangen ist: dem Gewichte nach beträgt die entstandene Lösung 75.7 pCt der neuen Krystalle. Denkt man sich bei dem Schmelzvorgang die Abscheidung des wasserärmeren Salzes verzögert, so würden bei dieser Temperatur die Löslichkeiten des Cadmiumsulfates in der einen und der anderen Form um etwa 50 pCt. von einander verschieden sein, da die eine Modification 7, die andere 15.2 Mol. Wasser zur Lösung bedarf.

Während bei dem Schmelzprocess der reinen Substanz der Uebergang bei einer bestimmten Temperatur vor sich geht, findet dies nicht statt, sobald der Körper unter Vermittelung der Lösung mit Krystallen des wasserärmeren Salzes in Berührung steht. Unter dieser Bedingung wird der Uebergang schon unterhalb  $0^\circ$  eingeleitet, und man muss das Hydrat  $\text{CdSO}_4 + \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$  als das stabile, das Hydrat  $\text{CdSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  als das labile bezeichnen; doch vermindert sich die Geschwindigkeit der Reaction mehr und mehr mit abnehmender Temperatur, und sie ist bei  $-17^\circ$  schon sehr gering.

Dagegen ist es niemals gelungen, auch nicht bei  $-20^\circ$ , den entgegengesetzten Uebergang des wasserarmen in das wasserreiche Salz zu beobachten.

Der Schnittpunkt der beiden Löslichkeitskurven, an welchem die Stabilität von dem einen auf das andere System übergehen würde, liegt demnach augenscheinlich noch unterhalb  $-20^\circ$ . Bei so niedrigen Temperaturen ist die Beobachtung sehr durch die Abscheidung von Eis und von Kryohydrat erschwert.

Praktisch gelingt demnach die Ueberführung des wasserarmen in das wasserreiche Hydrat nur auf einem Umwege, nämlich durch die Herstellung einer übersättigten Lösung.



### III. Hypothetische Hydrate und Verwitterungserscheinungen.

Die Krystalle des Cadmiumsulfats sollen nach einigen Autoren an der Luft verwittern, nach anderen beständig sein; wir halten die letztere Angabe für richtig, denn bei Krystallen, welche in einer unbedeckten Glasschale 6 Monate der Luft ausgesetzt waren, haben wir kein Anzeichen einer Verwitterung bemerken können.

H. Rose<sup>1)</sup> hat Krystalle des Cadmiumsulfats beschrieben, welche ungefähr die procentische Zusammensetzung des gewöhnlichen Salzes besitzen, jedoch ihr Krystallwasser schon vollständig bei 100° verlieren. Er glaubte ihre Zusammensetzung durch die Formel  $2\text{CdSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  ausdrücken zu können, welche 17.8 pCt. Krystallwasser verlangen würde. Mit dieser Formel ist die Substanz auch in den meisten Lehrbüchern als besondere Modification angeführt.

Wir haben uns Mühe gegeben, diese Modification wieder aufzufinden, sind aber durch unsere Versuche zu der Ueberzeugung gelangt, dass dieselbe nicht existirt.

Thatsächlich kommen im Handel bisweilen gut krystallisirte Präparate von Cadmiumsulfat vor, welche schon während einiger Stunden stark verwittern; dieselben haben dann auch die Eigenschaft, im gepulverten Zustande ihr Krystallwasser fast vollständig bei 100° zu verlieren; der Verlust betrug z. B. innerhalb 10 Stunden über 15 pCt, während 18.7 pCt Wasser im Salz enthalten war.

Die Eigenschaft zu verwittern gehört jedoch nicht dem krystallisirten Cadmiumsulfat an, sondern wird erst durch anwesende Verunreinigungen hervorgerufen.

Man kann sich leicht davon überzeugen, dass derartige Krystalle aus stark sauren Lösungen abgeschieden worden sind<sup>2)</sup>. Spült man sie mit Wasser ab, so erhält man einerseits eine Lösung, welche sauer schmeckt und Congoroth deutlich blau färbt, andererseits feste Krystallkerne, welche nunmehr eine fast neutrale Lösung liefern; mit der Entfernung der anhaftenden sauren Mutterlauge ist den Krystallen die Fähigkeit, schnell zu verwittern, verloren gegangen; sie können jetzt wochenlang der Luft ausgesetzt sein, ohne trübe zu werden; gelegentlich bemerkt man aber doch an irgend einer Stelle einen kleinen weissen Fleck, von dem aus innerhalb weiterer Wochen oder Monate die Verwitterung den ganzen Krystall durchdringt.

Eine angesäuerte Lösung von Cadmiumsulfat hinterlässt bei dem Verdunsten Krystalle von der gewöhnlichen Form, welche alle Eigenschaften des erwähnten Handelsproductes an sich tragen.

<sup>1)</sup> Rose, Pogg. Ann. 85, 305.

<sup>2)</sup> Ein entsprechender Einfluss freier Schwefelsäure auf die Verwitterung der Krystalle wurde von Baubigny und Péchard (Compt. rend. 115, S. 171) bei dem Kupfervitriol beobachtet.



Der Einfluss anhaftender oder eingeschlossener Säure auf die Verwitterungsfähigkeit der Krystalle ist leicht verständlich, da man weiss, dass durch Fällen der Cadmiumlösungen mit Schwefelsäure das wasserarme Salz  $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  abgeschieden wird.

Die Krystalle des gewöhnlichen Hydrates trüben sich bei der Berührung mit concentrirter Schwefelsäure sogleich, indem sie in ein Haufwerk der wasserarmen Substanz zerfallen. Dieser wasserentziehende Einfluss der Schwefelsäure (die »Verwitterung« der Krystalle) findet in deutlicher Weise noch statt

mit einer Säure von	60 pCt.	bei	0°
»	»	»	20°
»	»	»	30°
»	»	»	40°
»	»	»	50°
»	»	»	60°

Aus diesen rohen Zahlen geht hervor, dass die Temperatur des Ueberganges der beiden Hydrate, welche bei 74° liegt, durch die Gegenwart freier Schwefelsäure wesentlich herabgedrückt wird; bei den Löslichkeitsbestimmungen des erwähnten Handelsproductes würde der Unterschied in Anbetracht der geringen Concentration der Säure freilich nicht sehr auffallend sein; werden die mit der sauren Mutterlauge umgebenen Krystalle aber der Luft ausgesetzt, so wird die Concentration der Säure durch Verdunsten leicht diejenige Höhe erreichen können, welche den Uebergang in das wasserärmere Salz bei Zimmertemperatur veranlasst.

Die vorstehende Ueberlegung gilt in demselben Sinne auch für die Umwandlung des Hydrates  $\text{CdSO}_4, \text{H}_2\text{O}$  in das wasserfreie Salz. Dieser Uebergang, welcher normaler Weise weit jenseits 100° erfolgt, geschieht vermöge der wasserentziehenden Kraft der Schwefelsäure bereits bei 100°; man erkennt dies daran, dass kleine Krystalle der Substanz  $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  ihren Glanz verlieren und undurchsichtig werden, wenn man sie bei dieser Temperatur mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung bringt; es kann daher nicht auffallen, dass das aus saurer Lösung bereitete Cadmiumsulfat die Neigung besitzt, das ganze Krystallwasser bereits bei 100° zu verlieren.

Bisher lag ein Widerspruch darin, dass das normale krystallisirte Cadmiumsulfat bei 100° einen Rückstand von der Zusammensetzung  $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  liefern sollte, während nach den Autoren (v. Hauer, Kühn) das aus der Lösung abgeschiedene Monohydrat bei 100° sein Krystallwasser verliert. Der Widerspruch löst sich, sobald man bedenkt, dass das Monohydrat bisher stets durch Fällen mit Schwefelsäure erhalten worden ist, während man es im Zustande der Reinheit nur durch das Erwärmen neutraler Lösungen gewinnt. So dargestellt erweist sich die Substanz, wie Seite 826 angedeutet worden

ist, identisch mit dem bei 100° erhaltenen Rückstande der gewöhnlichen Sulfatkrystalle.

Bemerkenswerth erscheint die geringe Menge freier Schwefelsäure, welche die geschilderten Verwitterungserscheinungen hervorruft; diese Menge<sup>1)</sup> betrug z. B. bei dem untersuchten Handelspräparate nur 0.08 pCt. des Salzes.

Dass der Austritt des Krystallwassers aus dem Hydrat  $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  sprungweise erfolgt und etwa noch Veranlassung zur Bildung der von Kühn<sup>2)</sup> angenommenen Verbindung  $\text{CdSO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  giebt, ist nicht unwahrscheinlich.

Vergebens haben wir uns ferner bemüht, das vor langer Zeit von Stromeyer beobachtete Hydrat  $\text{CdSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$  zu erhalten; zumal bei dem Uebergange des Salzes mit 7 Mol. Wasser in das gewöhnliche Hydrat ist nichts Derartiges beobachtet worden; dennoch ist es möglich, dass eine solche Modification existirt; es ist uns nämlich gelungen, durch Zusammenkrystallisiren mit Mangansulfat Mischkrystalle zu gewinnen, welche 4 Mol. Krystallwasser enthalten und isomorph mit dem entsprechenden Hydrat des Mangansulfates sind. Die Krystalle wachsen bis zu ansehnlicher Grösse, sie sind aber um so weniger beständig, je cadmiumreicher sie sind; bei einem Gehalt von 10 pCt. Cadmiumsulfat sind sie unverändert haltbar; beträgt der Gehalt 70 pCt., so sind sie anfangs völlig durchsichtig und fast farblos, verwittern aber leicht an der Luft und werden auch nach kurzer Zeit bei der Aufbewahrung in geschlossenen Gefässen unter Abscheidung von Wasser trübe, was augenscheinlich durch die Absonderung von Krystallen des gewöhnlichen Cadmiumsulfates hervorgerufen wird.

Das Cadmiumsulfat ist mithin im krystallisirten Zustand nur in den Modificationen sicher bekannt:



Durch das Hydrat mit 7 Mol. Krystallwasser fügt sich das Cadmiumsulfat in die Vitriolreihe ein; es schliesst sich dem Mangan- und Kupfersulfat an, deren Modificationen mit 7 Mol. Wasser ebenfalls nur bei niedriger Temperatur herstellbar sind.

Magnesium, Zink, Cadmium, Quecksilber gelten als analoge Elemente im Sinne des periodischen Systems; die Sulfate der ersten drei Metalle sind als Hydrate mit 7 Mol. Krystallwasser bekannt. Eine Vergleichung zeigt, dass die Löslichkeit derselben in Wasser bei gegebener Temperatur um so grösser ist, je höher das Atomgewicht der entsprechenden Elemente. Bei 0° z. B. bedarf

<sup>1)</sup> Titirt unter Anwendung von Congoroth.

<sup>2)</sup> Kühn, Arch. Pharm. [2] 50, S. 286. Jahresb. der Chem. 1847/48, S. 436.



1 Mol.  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  zur Lösung 18.9 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
 1 „  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  „ „ 13.4 „ „  
 1 „  $\text{CdSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  „ „ 3–4 „ „

während das analoge Hydrat des Quecksilbersulfates überhaupt nicht isolirbar ist, vermuthlich, weil sein »Uebergangspunkt« durch Temperaturenniedrigung der Lösung wegen der eintretenden Eisabscheidung praktisch nicht erreicht wird.

Charlottenburg, Anfang März 1897.

151. Joh. Pinnow: Beiträge zur Unterscheidung aromatischer Nitramine und Nitrosamine.

[Mittheilung aus dem II. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. März.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> hatte ich die Vermuthung ausgesprochen, dass das von Grattermann<sup>2)</sup> erhaltene Dinitrotolylmethylnitramin nur auf Grund eines Gehaltes an Nitrosamin die Liebermann'sche Nitrosoreaction zeigen möchte. Diese Behauptung hat sich nicht aufrecht erhalten lassen. Gelegentlich dieser Versuche bemühte ich mich aber, eine Reaction ausfindig zu machen zur Unterscheidung aromatischer Nitramine und Nitrosamine, vor allem um bei einem Gemenge den Gehalt an dem einen oder anderen zu ermitteln. Das Ergebniss der Versuche ist dahin zusammenzufassen, dass oft klare Unterscheidungen, bisweilen auch Trennungen möglich sind, aber eine absolut sicher wirkende Methode kann in den folgenden Zeilen nicht gegeben werden.

Zur Anwendung kam in erster Linie die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Die Substanz wurde entweder bei möglichst niedriger Temperatur in Phenol gelöst, 2 bis 3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure unter Wasserkühlung hinzugegeben und nach vollendeter Mischung wie üblich verfahren (im Folgenden »kalt« bezeichnet), oder der Körper wurde mit Phenol, wie auch nach Zugabe der Schwefelsäure, 5 bis 10 Secunden im siedenden Wasser erwärmt (»warm«).

Berücksichtigt wurde ferner, dass aromatische Nitramine, wie Bamberger<sup>3)</sup> gezeigt hat, durch Einwirkung von Mineralsäuren in *p*- bez. *o*-nitrierte Aniline übergehen, während aus Nitrosaminen durch starke Salzsäure, besser durch Anilinchlorhydrat in alkoholischer Lösung die Nitrosogruppe abgespalten wird. (Vergl. auch O. N. Witt, diese Ber. 10, 1309; 11, 757 u. R. Henriques 17, 2668).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3044.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 1488.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 490, 27, 361; 28, 401.



Versuche, den Formaldehyd auf Grund früherer Beobachtungen<sup>1)</sup> zur Unterscheidung anzuwenden, sind noch nicht zum Abschluss gelangt. Auch alkoholisches Schwefelammonium wirkt, wie eine in Gemeinschaft mit Hrn. P. Oesterreich angestellte Untersuchung gezeigt hat, deren Publication äusserer Umstände halber noch zurückgestellt ist, auf aromatische nitrierte Nitramine und Nitrosamine häufig verschieden ein.

Diazotoluolsäure,<sup>2)</sup> Trinitrotolyl- und Trinitrophenyl-Methylnitramin gaben unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht die Nitroso-reaction, erstere ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen, die beiden anderen, weil sie auch bei 100° der Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure widerstanden. Ja auch bei gelindem und kurzem Erhitzen über freier Flamme reagierten diese nicht mit Phenol allein. Das Letztere gab freilich prächtige Rothfärbung, wohl unter Einwirkung der Kalilauge. Tolylmethylnitramin giebt die Nitroso-reaction in der Kälte freilich mit einem Stich in's Grüne und minder kräftig. *p*-Nitrophenylnitramin<sup>3)</sup> und sein Methylester geben in jedem Falle, *o*-Nitrotolylmethylnitramin in der Kälte, *m*-Nitrotolylnitramin<sup>3)</sup> und sein Methylester in der Wärme blaugrüne Färbungen. Die letzten Beiden und *o*-Nitrotolylnitramin geben in der Kälte unreine Grün- bis Olivfärbungen. Dieses und sein Methylester zeigen in der Wärme graublau, bei längerem Erhitzen violettblaue Nüancen. Eine rein blaue Färbung wurde auch in der Hitze beim reinen Dinitrotolylmethylnitramin beobachtet, während in der Kälte keine Reaction eintrat. Das Tetranitrodimethyldinitramidodiphenylmethan musste, um es in Phenol zu lösen, mit selbigem über freier Flamme erwärmt werden und gab dann, je nach Dauer und Stärke der Erhitzens, blaugrüne bis rein blaue Färbung. Nach diesen Resultaten lässt sich erwarten, dass man im Stande sein wird, auch in anderen Fällen reine aromatische Nitramine von Nitrosaminen mittels der Liebermann'schen Nitroso-reaction zu unterscheiden und dass die Färbung, sofern eine solche überhaupt erhalten wird, entweder in der Kälte oder in der Hitze von der rein königsblauen mit Nitrosaminen resultirenden abweicht; von den entsprechenden Nitrosaminen sind einige in gleicher Art geprüft worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1313.

<sup>2)</sup> E. Bamberger, diese Berichte 28, 400.

<sup>3)</sup> Nach E. Bamberger und K. Landsteiner (diese Berichte 26, 490) giebt Diazobenzolsäure die Nitroso-reaction mit Grünfärbung. Es wäre möglich, dass auch die Diazotoluolsäure unter anderen Verhältnissen die Reaction giebt — etwa beim Erwärmen über freier Flamme — welche Art der Ausführung ich des Vergleiches halber vermieden habe.

Die Diazosäuren wurden nach der von E. Bamberger<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift für die Oxydation der Diazokörper in alkalischer Lösung durch Ferricyankalium dargestellt. Die Methylester der nitrierten Säuren lieferten die Natriumsalze dieser beim fünfständigen Erhitzen mit Jodmethyl in einer Selterflasche im Wasserbade. Beim Arbeiten im offenen Gefässe war die Ausbeute völlig ungenügend.

*p*-Tolylmethylnitramin.

2.5 g Diazotoluolsäure gaben mit 0.4 g Natrium, gelöst in 5 ccm Methylalkohol, und 2.5 g Jodmethyl mit 10 ccm Methylalkohol vermischt, nach zwei Wochen langem Stehen bei Zimmertemperatur und dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, Verjagen des Methylalkohols und dreimalige Umkrystallisation des mit Ammoniak extrahierten Rückstandes aus Ligroin 0.48 g *p*-Tolylmethylnitramin vom Schmp. 74.5—75.5.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_2O_3$ .

Procente: C 57.83, H 6.02.

Gef. » » 58.02, » 6.37.

Der Körper bildet hellgelbe Nadeln bezw. Prismen, die in allen organischen Solventien sehr leicht löslich sind, ausgenommen kaltes Ligroin. Er lässt sich nicht wie das Nitrosamin mit Salpetersäure in Eisessiglösung dinitriren, sondern giebt *m*-Nitromethyl-*p*-toluidin vom Schmp. 83—84° unter der von Bamberger in ähnlichen Fällen beobachteten Umlagerung.

*m*-Nitro-*p*-tolylmethylnitramin.

Die aus 3.35 g *m*-Nitro-*p*-tolylnitramin 0.5 g Natrium (als Methylat) und 3.1 g Jodmethyl, in etwa 15 ccm Methylalkohol, erhaltene Reaktionsmasse wird nach dem Verjagen des Methylalkohols mit verdünnter Natronlauge und Aether angerieben und mit soviel Wasser, Lauge und Aether geschüttelt, dass alles in Lösung geht. Der Rückstand der ätherischen Lösung bildet nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol derbe goldgelbe Krystalle vom Schmp. 106—107°. Dieselben sind leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther und heissem Alkohol, mässig in kaltem Alkohol und Aether, Ausbeute 2.15 g.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9N_3O_4$ .

Procente: C 45.5, H 4.27.

Gef. » » 45.89, » 4.62.

Durch verdünnte Säuren wird selbst in der Wärme weder das *m*-Nitro-*p*-tolylmethylnitramin in ein Dinitromethyltoluidin umgelagert noch in irgend nennenswerther Menge die in der Seitenkette befind-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 360, 366.



liche Nitrogruppe auch bei Zugabe von Anilinchlorhydrat abgespalten (Unterschied vom Nitrosamin). 0.5 g Nitramin, 0.3 g Anilin, 0.5 g off. Salzsäure und 10 ccm Alkohol wurden 15 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Nach Zugabe von Wasser wurde die Flüssigkeit mit Aether erschöpft, alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert. Der ersten ätherischen Lösung konnten mit Alkali nur Spuren einer Substanz von Phenolcharakter entzogen werden. Der Rückstand der also behandelten Lösung wurde mit wenig Aether angerieben und extrahirt und aus Alkohol umkrystallisirt: Derbe, goldgelbe Krystalle vom Schmp. 105.5—106.5°, also unverändertes Nitrotolylmethylnitramin. In den Aether waren Spuren einer rothen Substanz eingegangen, die sich in off. Salzsäure löste, mit Wasser wieder ausfiel, auch in kaltem Alkohol leicht löslich war und unter 100° schmolz, vermuthlich *m*-Nitromethyltoluidin. In der zweiten Aetherlösung wurde nur Anilin gefunden.

Zur Darstellung von

*o*-Nitro-*p*-tolylnitramin

wurden 11.2 g Nitrotoluidin, 14 g Salzsäure von 1.19 spec. Gew. mit 180 ccm Wasser, 5.2 g käufl. Natriumnitrit, 18 g Natriumhydrat, 72 ccm Wasser und 54 g Ferricyankalium in 135 ccm Wasser angewandt. In der Winterkälte hatten sich einige zu Warzen vereinigte Blättchen, wohl ein Salz der Nitrodiazotoluolsäure, ausgeschieden. Aus 5.5 g trockenen Rohproductes wurden nach öfterem, zum Theil fractionirtem Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroïn 2.7 g vom Schmp. 91.5—92.5° gewonnen. Der Körper wurde in feinen, hellbraunen, fast weissen Nadeln erhalten, die sich in den meisten organischen Solventien spielend lösten, weniger in kaltem Benzol und schwer löslich waren in Ligroïn. Auch in Wasser sind dieselben nicht, oder doch nur spurenweise löslich.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_3O_4$ .

Procents: C 42.64, H 3.55, N 21.32.

Gef. » » 42.79, » 3.90, » 21.6.

Ein Nitrirungsversuch in 40 pCt. Salpetersäure (Salpetersäure von 67 pCt. und Eisessig 9 und 8 ccm) gab nach Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen nur unveränderte Nitrodiazotoluolsäure wieder. Die nitrirten Diazosäuren sind überhaupt viel beständiger gegen Mineralsäuren und Temperaturerhöhung, als die nicht nitrirten Producte.

*o*-Nitro-*p*-tolylmethylnitramin.

Unter dieser Bezeichnung habe ich früher (diese Berichte 28, 3041) einen Körper beschrieben, der jetzt als ein Dinitromethyltoluidin erkannt ist (cf. S. 21). Die Darstellung des *o*-Nitrotolylmethylnitramins ist analog der des *m*-Körpers. Zur Verwendung kamen 1.84 g *o*-Nitro-



diazotoluolsäure, 0.3 g Natrium, 2 g Jodmethyl, 15 ccm Methylalkohol. Der Körper bildet nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol hellgelbe Prismen vom Schmp. 82–83°, die sich leicht in Aceton, Chloroform, Essigäther, warmem Benzol und Alkohol, mässig in kaltem Benzol und Alkohol, warmem Ligroin und Schwefelkohlenstoff, schwer in den letzteren kalten Solventien lösen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9N_3O_4$ .

Procente: N 19.91.

Gef. » » 20.16.

#### *p*-Nitrophenylmethylnitramin.<sup>1)</sup>

Zur Darstellung des *p*-Nitrophenylnitramins wurden verwandt 7.95 g *p*-Nitranilin, 11.2 g Salzsäure von 1.19 spec. Gew. mit 100 ccm Wasser, 4.2 g käuf. Natriumnitrit, 39.5 g Ferricyankalium in 100 ccm Wasser 13.9 g Natriumhydrat in 55 ccm Wasser. Die Diazolösung wurde bei etwa 0° in die alkalische Ferricyankaliumlösung gegossen, das Gemisch nach allmählicher Steigerung der Temperatur 3 Tage auf 26° bis 38° erwärmt. Auch die Abscheidung der Nitrodiazobenzol-säure musste bei etwa 30' vorgenommen werden, da sich andernfalls ein schwer lösliches Salz dieser Säure ausscheidet. Auch das Ammonsalz ist nur mässig löslich in kaltem Wasser. Verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure ist bei mittlerer Temperatur auf Nitrodiazobenzol-säure ohne Einfluss. Wird dagegen selbige mit Salzsäure übergossen und Natriumnitrit in kleinen Portionen hinzugefügt, so geht alsbald alles in Lösung, vermuthlich unter Bildung von Nitrodiazobenzolchlorid. Bei 0° trat keine oder nur geringe Reaction ein.

Der Schwerlöslichkeit des Nitrophenylmethylnitraminnatriums wegen kann man dieses mit Jodmethyl und Methylalkohol erhitzen. Das Reactionsproduct wird mit verdünnter Natronlauge angerieben, mit lauwarmem Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt: hellgelbe Nadeln, die bei 141.5–142.5 (unc.) unter Gasentwicklung schmelzen; es ist leicht löslich in heissem Benzol und Alkohol, mässig in den kalten Solventien und in Aether, schwer löslich in Ligroin.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_3O_4$ .

Procente: C 42.64, H 3.55.

Gef. » » 42.74, » 3.90.

#### Trinitrotolylmethylnitramin.

5 g *o*-Nitro-*p*-tolylmethylnitrosamin (oder Nitromethyl- oder -dimethyltoluidin) werden unter Wasserkühlung in 50 ccm Salpetersäure von 1.52 spec. Gew. eingetragen, das Gemisch im Wasserbade

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2609.

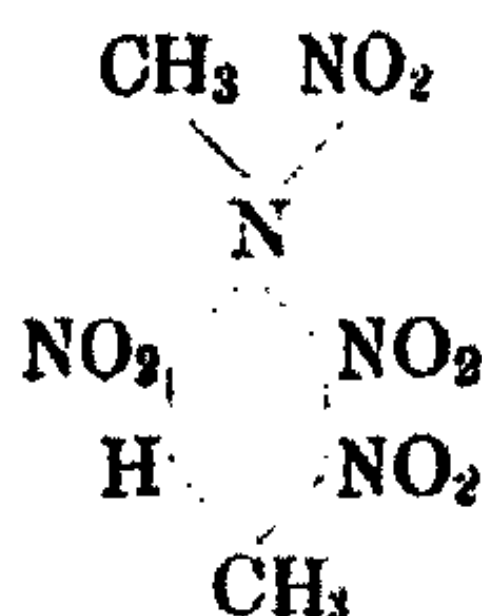
allmählich auf 100° erwärmt und 5 Min. bei dieser Temperatur gehalten. Die Entwicklung rothbrauner Dämpfe hat dann fast aufgehört und die Flüssigkeit eine hellgelbe Färbung angenommen. Nunmehr wird in Wasser gegossen und das Trinitrotolylmethylnitramin einmal aus Eisessig, dann aus Essigäther oder besser wohl Chloroform umkrystallisirt: hellgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 156.5° bis 157° (unc.; gleich nach dem Schmelzen tritt Gasentwicklung ein), die sich leicht in Aceton, heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigäther, mässig bis schwer in den kalten Solventien, in Aether und Ligroin lösen. Ausbeute: 6.1 g Rohproduct.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7N_5O_8$ .

Procente: C 31.89, H 2.33, N 23.26,

Gef. » » 32.15, » 2.73, » 23.26.

In Anbetracht, dass das Trinitrotolylmethylnitramin aus *o*-Nitro-*p*-tolylmethylnitrosamin dargestellt wurde, Dimethyl-*p*-toluidin wie auch Tolylnitrosamin bei andauernder Einwirkung starker Salpetersäure in *m*-Dinitrotolylmethylnitramin übergehen<sup>1)</sup>, darf man dem eben beschriebenen Körper wohl nachstehende Formel zuertheilen:



#### Trinitromethyltoluidin.

Zur Darstellung des Trinitromethyltoluidins wurden unter einer durch das Verhalten des Nitramins in der Hitze bedingten Modification der van Romburgh'schen<sup>2)</sup> Vorschrift 2 g Trinitrotolylmethylnitramin und 2 g Phenol in 15 ccm Amylalkohol gelöst, mit 10 Tropfen conc. Schwefelsäure versetzt und 6 Stunden auf dem Sandbade im gelinden Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde scharf abgesaugt, zweimal mit wenig Alkohol gewaschen, abgepresst und da die (gesamte) Substanz in warmem Aether im Gegensatz zum Nitramin sich leicht löste, einmal aus Aether und dann aus Alkohol umkrystallisirt: Orangefarbene, wollige Nadeln vom Schmp. 129.5–130° (unc.), die sich sehr leicht in Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther, leicht in heissem Alkohol und Aether, mässig in den letzten kalten Solventien und heissem Ligroin lösen. Ausbeute 0.97 g.

<sup>1)</sup> Gattermann, diese Ber. 18. 1487; P. van Romburgh Rec. trav. chim. 3, 392.

<sup>2)</sup> Rec. trav. chim. 5, 240.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9N_4O_6$ .

Procente: C 37.5, H 3.12, N 21.88,  
Gef. » » 37.61, » 3.44, » 21.83.

Löst man das Trinitromethyltoluidin in lauwarmem Eisessig und giebt allmählich fein gepulvertes Natriumnitrit im Ueberschuss hinzu, so entsteht Trinitrotolylmethylnitrosamin, das nur mit Wasser gefällt, einmal nach scharfem Abpressen aus Benzol-Aether und einmal aus Alkohol umkrystallisirt zu werden braucht: Hellgelbe, fast weisse, grosse, glänzende Blätter, die bei  $108-109^\circ$  (unc.) schmelzen, sehr zur Zersetzung neigen, zumal selbst verdünnten Mineralsäuren gegenüber nicht beständig sind, kräftig und rein blau die Liebermann'sche Nitrosoreaction geben, sich sehr leicht in Aceton, Chloroform, Essigäther, heissem Benzol, Eisessig, Aether und Alkohol, mässig in den letzten beiden kalten Solventien, schwer in heissem, nicht in kaltem Ligroin lösen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7N_5O_7$ .

Procente: C 33.68, H 2.46, N 24.56,  
Gef. » » 33.85, » 2.79, » 24.96.

Um das experimentelle Material zu vervollständigen, sollten noch neben dem *m*-Dinitrotolylmethylnitramin dinitrirte aromatische Nitramine untersucht werden, welche eine Nitrogruppe in anderer, als *o*-Stellung zur Nitramidogruppe enthielten.

*o*-Nitro-*p*-tolylmethylnitrosamin (14.8 g) wurde in Eisessig (60 ccm) mit Salpetersäure von 1.4 sp. Gew. (67 ccm) unter zeitweiliger Wasserkühlung nitrit. Das durch Wasser vollständig ausgefällte Product schmolz nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei  $103-6^\circ$ , war also höchst wahrscheinlich nicht rein. Durch 14-stündiges Erhitzen mit Anilinchlorhydrat (11 g) und 20 Tropfen off. Salzsäure in alkoholischer Lösung (150 ccm) wurde daher die Nitrosogruppe abgespalten, wie das gänzliche Ausbleiben der Nitrosoreaction nach dieser Zeit bewies, und die Dinitromethyltoluidine nach dem Erkalten, Absaugen, Anreiben und Waschen mit wenig Alkohol durch fractionirte Krystallisation aus Chloroform bz. Aceton getrennt: Das rothe Pulver (13.57 g) wurde zunächst aus Chloroform 2 bis 3 mal umkrystallisirt, der Rückstand der Chloroformmutterlaugen wurde wiederholt aus Aceton, der der Acetonmutterlaugen aus Chloroform umkrystallisirt. Hierbei wurden aus Chloroform orangefarbene, längliche Blätter mit schwachem, bläulichem Oberflächenschimmer erhalten, die bei  $158.5$  bis  $159.5^\circ$  (unc.) schmolzen, in heissem Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigäther sehr leicht, mässig in diesen kalten Solventien, in Aether und heissem Ligroin löslich waren, ziemlich leicht auch in heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin. Nach der Analyse lag ein Dinitromethyltoluidin vor. Ausbeute 4 g.



Analyse: Ber. für  $C_8H_9N_3O_4$ .

Procente: C 45.5, H 4.97, N 19.91.  
Gef. » » 45.38, » 4.66 » 20.26.

Dinitromethyltoluidin (0.8 g) gelöst in Eisessig (20 ccm) und mit käufl. Natriumnitrit (0.5 g in wenig Wasser) versetzt, gab nach dem Fällen mit Wasser und dreimaligen Umkrystallisiren aus Alkohol ein Dinitrotolylmethylnitrosamin vom Schmp.  $128-128.5^{\circ}$  (unc.): Feine, hellgelbe Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_4O_5$ .

Procente: N 23.33.  
Gef. » » 23.73.

Der Körper ist sehr leicht löslich in heissem, mässig in kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem, unlöslich in kaltem Ligroin, sehr leicht in den übrigen organischen Solventien.

Der aus Aceton krystallisirende Körper (0.8 g) bildet feine, feuerrothe Prismen von grünlichem Reflex, die bei  $184.5-185.5^{\circ}$  (unc.) schmolzen und auch in den Löslichkeitsverhältnissen sich völlig identisch zeigten mit jenem Producte, das seiner Zeit aus *o*-Nitrodimethyltoluidin mit salpetriger Säure gewonnen war und für Nitrotolylmethylnitramin gehalten wurde. Beide Körper gaben in essigsaurer Lösung das gleiche Dinitrotolylmethylnitrosamin vom Schmp.  $123-124^{\circ}$  (unc.), woraus, neben der Identität beider Körper, folgt, dass ein Dinitromethyltoluidin vorliegt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_4O_5$

Procente: N 23.33.  
Gef. » » 23.72.

Der Körper krystallisirt in feinen hellgelben Nadeln aus Alkohol, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem oben beschriebenen Nitrosamin entsprechen, nur im Allgemeinen schwerer löslich sind, als jenes, was eine Trennung der Nitrosamine selbst durch Krystallisation ausschliesst.

Das gleiche Dinitromethyltoluidin ( $184.5-185.5^{\circ}$ ) resultirte bei der Oxydation des Dinitrodimethyltoluidins vom Schmp.  $103.5-104^{\circ}$  mit Chromsäure in Eisessig<sup>1)</sup>. Das Isomere vom Schmp.  $158.5$  bis  $159^{\circ}$  konnte aus der Acetonmutterlauge nicht isolirt werden, woraus man auch auf die Reinheit des betreffenden Dinitrodimethyltoluidins schliessen darf.

In den beiden Dinitromethyltoluidinen befindet sich höchst wahrscheinlich die neu eingeführte Nitrogruppe in *o*-Stellung zur Methylamidogruppe. Denn beide gehen beim Eintragen in Salpetersäure von 1.52 sp. Gew. bereits in der Kälte in das oben beschriebene Trinitrotolylmethylnitramin über.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7N_5O_6$ .

Procente: C 31.89, H 2.33.

<sup>1)</sup> P. van Romburgh, Rec. trav. chim. 8, 248.

Das Product aus Dinitromethyltoluidin vom Schmp. 158.5—159° schmolz bei 157—158° (unc.).

Gef. Procente: C 31.97, H 2.58.

Das Product aus Dinitromethyltoluidin vom Schmp. 184.5—185.5° musste, weil die Einwirkung der Salpetersäure in der Kälte minder vollständig war, mit Benzol-Aether gereinigt werden und schmolz bei 156.5—158° (unc.).

Gef. Procente: C 32.05, H 2.72.

Gemäss der leichteren Einwirkung starker Salpetersäure auf Dinitromethyltoluidin (158.5—159°) könnte man diesem nachstehende Formel zuertheilen:



Zur Unterscheidung möchte ich vorschlagen, dieselben vorläufig in der Reihenfolge ihrer Auffindung mit griechischen Buchstaben zu versehen, also das Gattermann'sche Dinitromethyltoluidin vom Schmp. 129° mit  $\alpha$ , den Körper vom Schmp. 184.5—185.5° mit  $\beta$ , den vom Schmp. 158.5—159° mit  $\gamma$  zu bezeichnen. Entsprechend könnten die Dinitrodimethyltoluidine mit Indices versehen werden, zumal auch das *di-m*-Dinitrodimethyltoluidin ( $\alpha$ ) vom Schmp. 85° neuerdings von Herrn A. Mateovich im hiesigen Laboratorium dargestellt worden ist.

Ein Versuch die Constitution des  $\gamma$ -Dinitromethyltoluidins nach jener eleganten Methode aufzuklären, die Gattermann bei *m*-Dinitromethyl-*p*-toluidin angewandt hat (vide oben), Einwirkung von salpetriger Säure und Alkohol in mässig verdünnter Schwefelsäure, schlug fehl<sup>1)</sup>.

Dinitrotolylmethylnitramine gewünschter Constitution lassen sich also nicht auf die beschriebene Weise darstellen.

<sup>1)</sup> Zur Reinigung des Aethers. Das zu diesen Versuchen dienende Tolylnitrosamin ist auch durch wiederholte Destillation über Chlorcalcium oder Kali nicht aus Aether zu entfernen. Beim Behandeln des Aethers mit Natrium trat Ammoniak auf. Wurde dagegen der Aether mit Chlorcalcium und Zinkstaub geschüttelt, in Anlehnung an die von Wohl (diese Berichte 27, 1430) befolgte Methode zur Darstellung von  $\beta$ -Phenylhydroxylamin, vom Bodensatz abgegossen und mit wenig wasserfreier Oxalsäure destillirt, so war er wieder gebrauchsfähig. Der Oxalsäurezusatz ist nöthig, um eine basische Substanz zurückzuhalten, die sich erst bei der angegebenen Behandlung bildet, ohne diesen Zusatz in das Destillat übergeht, dieses in kurzer Zeit bei Luftzutritt wieder gelb färbt und ihm einen stechenden Geruch verleiht. In Rücksicht auf die von Wohl angekündigten Versuche habe ich diese Erscheinung nicht weiter verfolgt.

Der Versuch, bei der Abspaltung der Nitrosogruppe aus *p*-Tolylmethylnitrosamin Anilinchlorhydrat durch Salmiak zu ersetzen <sup>1)</sup>, lieferte nur wenig Methyltoluidin, etwas *m*-Nitromethyltoluidin vom Schmp. 83–84° und vor allem unverändertes Nitrosamin. Der Uebergang des Tolylmethylnitrosamins in *m*-Nitromethyltoluidin durch alkoholische Salzsäure erinnert an die von O. Fischer und E. Hepp <sup>2)</sup> bewirkte Umlagerung des Phenylmethylnitrosamins in Nitrosomethylanilin, nur dass bei dem vorliegenden Versuche die salpetrige Säure, weil die *p*-Stellung besetzt ist, die Nitrogruppe einführt und zwar in *o*-Stellung zur Methylamidogruppe.

Dann bildet sich wohl auch aus *o*-Nitrodimethyltoluidin bei Einwirkung salpetriger Säure zunächst *o*-Nitrotolylmethylnitrosamin, das analog durch verdünnte Salzsäure in  $\beta$ -Dinitromethyltoluidin übergeht. Wurde doch dieser Körper seiner Zeit auch beobachtet, ohne dass die denselben enthaltende Reactionsmasse zur Extraction von Dinitrodimethyltoluidin mit off. Salzsäure auf dem Wasserbade behandelt worden war, in welchem Falle er durch Zersetzung von Dinitrotolylmethylnitrosamin nicht entstanden sein konnte. Versuche, auf Grund dieser Speculation das  $\beta$ -Dinitromethyltoluidin aus *o*-Nitrotolylmethylnitrosamin darzustellen, lieferten nur bis 10 pCt. des gewünschten Körpers, frei von Isomeren, aber von Schmierem begleitet.

Endlich habe ich auf einige Ausführungen P. van Romburgh's <sup>3)</sup> zu erwidern. Dimethyltoluidin habe ich gelegentlich der von Hrn. van Romburgh citirten Arbeit ohne jeden Zusatz wie auch vermischt mit Eisessig in Salpetersäure von 1.48 sp. Gew. eingetragen mit dem gleichen Erfolge. Den einen Versuch habe ich damals, weil ich denselben für überflüssig hielt, nicht erwähnt. Eine Substanz vom Schmp. 138° ev. nach dem Umkrystallisiren erhielt auch ich, aber die Analysen stimmten nicht auf das gewünschte Product. Die Differenz ist wohl in einem zu heftigen Gange der Nitrirung und demzufolge zu geringer Ausnutzung der Salpetersäure zu suchen. Inzwischen habe ich die sämtlichen Nitrirungsversuche wiederholt, die Producte nochmals mit Salpetersäure von 1.48 sp. Gew. behandelt, und das Tetranitrodimethyldinitramidodiphenylmethan durch Auskochen mit Alkohol (nach v. Romburgh's Vorgang <sup>4)</sup>) bei der Reinigung des Tetranitrodimethyldinitramidobenzophenons) gereinigt. Die Analysen stimmten nunmehr auf die verlangten Werthe; ber. für Dinitrotolylmethylnitramin  $C_9H_9N_4O_6$ , Procente C 37.5, H 3.12, N 21.88; Gef. C 37.39, H 3.44, N 22.09; ber. für Tetranitrodimethyldinitramidodiphenylmethan  $C_{15}H_{19}$

<sup>1)</sup> Henriques (s. oben) hat Anilin durch Methylamin oder Phenylhydrazin zu ersetzen versucht.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 2991.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 1015.

<sup>4)</sup> Rec. trav. chim. 6 365.



$\text{N}_2\text{O}_{12}$ , Procente C 36.29, H 2.42, N 22.58; Gef. C 36.26, H 2.72, N 22.95.

Ferner möchte ich daran erinnern, dass nur die Analyse für die Reinheit der zuletzt genannten Substanz bürgt, da wegen vorher beginnender Zersetzung der Schmelzpunkt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens verschieden gefunden wird.

Bezüglich der Nitrosoreaction verweise ich auf meine obigen Ausführungen.

Dass man endlich die hoch nitrirten aromatischen secundären Amine durch Salpetrigsäuregas in Salpetersäure von 1.34 spec. Gew. in Nitrosamine überführen kann, habe ich niemals bestritten noch als neu von mir beobachtet hingestellt. Für mich handelte es sich vielmehr darum, *p*-substituirte Dialkylaniline in *o*-nitrirte Producte überzuführen. Für Nitrosirungen möchte ich aber vorziehen, statt in Salpetersäure die Substanz in Eisessig zu lösen.

152. M. Busch und Herm. Ridder: Eine neue Darstellungsweise von Thiosemicarbaziden.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. April.)

Die in den letzten Jahren so vielfach studirten Thiosemicarbazide gewinnt man bekanntlich nach der von dem Entdecker der Hydrazine angegebenen Methode, welche auf der Wechselwirkung zwischen Senfölen und Rhodanammonium einerseits und Hydrazinen bzw. deren Salzen andererseits beruht.

Wie der Eine von uns in einer früheren Mittheilung <sup>1)</sup> bereits kurz erwähnt hat, kann man das Diphenylthiosemicarbazid auch auf einfache Weise aus Anilin und Phenylsulfocarbazinsäure erhalten, indem das phenylsulfocarbazinsäure Anilin beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt unter Entweichen von Schwefelwasserstoff in das genannte Carbazid übergeht, entsprechend der Gleichung:



Der Verlauf des Processes gestaltet sich also ganz analog wie beim phenylsulfocarbazinsäuren Phenylhydrazin, welches, wie E. Fischer <sup>2)</sup> gezeigt hat, durch Erhitzen in Diphenylthiocarbazid übergeführt wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1686. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 190, 118.

Um den practischen Werth dieser Reaction für die Darstellung von Thiosemicarbaziden zu prüfen, haben wir die Untersuchung auf eine Reihe anderer Aminbasen ausgedehnt; das Ergebniss dieser Versuche sei in Folgendem kurz dargelegt.

Während die Phenylsulfocarbaminsäure mit primären aromatischen Aminen in der eben erörterten Weise reagirt, konnten bei Anwendung von Ammoniak und primären aliphatischen Aminen keine nennenswerthen Mengen der entsprechenden Carbazide gewonnen werden. Der Process verläuft jedoch auch bei den erstgenannten Basen keineswegs glatt in der oben angegebenen Richtung, so dass die Ausbeute an Carbazid 20–25 pCt. der theoretischen nicht übersteigt. Sofern es sich um Darstellung grösserer Mengen der 1.4-disubstituirten Thiosemicarbazide handelt, wird deshalb die-er Weg, trotzdem er wegen Umgehung der immerhin langwierigen Bereitung der Senföle relativ schnell zum Ziele führt, kaum in Betracht zu ziehen sein.

Dagegen bietet die Methode in Ausdehnung auf secundäre Amine den einzig möglichen Weg zur Synthese von 4-Dialkylthiosemicarbaziden ( $\text{RNH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NR}_2$ ), die naturgemäss mit Hilfe der Senföreaction nicht zu gewinnen sind. Die Reaction vollzieht sich auch hier nur zum geringen Theil im Sinne der eingangs angeführten Gleichung, beim Dibenzylamin konnte allerdings eine Ausbeute von über 50 pCt. der berechneten Menge erzielt werden. Die Kenntniss dieser 1-Alkyl-4-dialkyl- (bzw. alkylalkyl-) thiosemicarbazide dürfte hie und da von Werth sein, wo es sich um die Aufklärung der vielfach complicirten Reactionen der Thiosemicarbazide handelt (vgl. in dieser Beziehung die folgende Abhandlung).

Obwohl auch bei den vorliegenden trisubstituirten Derivaten die Existenz zweier isomerer Formen im Sinne der von W. Marckwald<sup>1)</sup> bei den Thiosemicarbaziden constatirten Stereoisomerie denkbar ist, so konnte doch immer nur eine Form beobachtet werden, was dem Umstande zuzuschreiben ist, dass die Bildung der in Rede stehenden Verbindungen bei höherer Temperatur, d. h. unter einer Bedingung erfolgt, bei welcher den Marckwald'schen Untersuchungen zufolge nur eine und zwar die stabile Form existenzfähig ist.

#### Experimentelles.

Die zu den folgenden Versuchen verwendete Phenylsulfocarbaminsäure wurde aus dem Kaliumsalz, welches leicht vollkommen rein zu erhalten ist, hergestellt. Es erwies sich zweckmässig, dieses Salz an Stelle des direct aus Schwefelkohlenstoff und Phenylhydrazin entstehen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3093.

den phenylsulfocarbazinsäuren Phenylhydrazins zu verwenden, da letzteres ein weniger reines und leichter zersetzliches Product liefert. Das Kaliumsalz wird in Wasser gelöst, die Säure durch Salzsäure gefällt, und die glänzende, weisse Masse möglichst schnell abgesaugt und auf Thon getrocknet. Da das Präparat ziemlich unbeständig ist — die Säure geht durch Spaltung zum Theil in phenylsulfocarbazinsäures Phenylhydrazin über, z. Th. erleidet sie eine tiefergreifende Zersetzung unter Schwarzfärbung — so wurden die zu den einzelnen Versuchen erforderlichen Mengen jedes Mal frisch bereitet.

#### Phenylsulfocarbazinsäure und Ammoniak.

Wie bereits eingangs angedeutet, hatten unsere Bemühungen, das 1-Phenylthiosemicarbazid,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ , aus Ammoniak und der Carbazinsäure zu gewinnen, nicht den gewünschten Erfolg. Die Versuche wurden zunächst mit dem Ammoniumsalz,  $C_6H_5 \cdot NHNH \cdot CSSNH_4$ , angestellt. Man erhält dasselbe beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung der Sulfocarbazinsäure als schneeweisse, glänzende Krystallmasse. Die Reindarstellung dieses Salzes begegnet insofern Schwierigkeiten, als sich auch in der ätherischen Lösung der Säure bald eine Spaltung in Schwefelkohlenstoff und Phenylhydrazin zu vollziehen beginnt, wodurch wieder phenylsulfocarbazinsäures Phenylhydrazin ausgeschieden wird. Um das Salz rein zu erhalten, muss man deshalb in die frisch bereitete, nöthigenfalls schnell filtrirte Lösung der Säure sofort Ammoniak in kräftigem Strome einleiten. Das Ammoniumsalz löst sich ausserordentlich leicht in Alkohol und Wasser; es schmilzt bei  $117.5^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_7H_{11}N_3S_2$ .

Procente: N 20.89.

Gef. " " 20.83.

Beim Erhitzen des Salzes auf  $120^\circ$  entweichen reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Der Rückstand bestand der Hauptsache nach aus Schwefel, daneben konnte durch Extraction mit Alkohol ein weisses, krystallinisches Product isolirt werden, dessen Menge jedoch zu einer Untersuchung nicht hinreichte; dem Schmp. ( $172^\circ$ ) nach zu urtheilen, ist der Körper nicht identisch mit Phenylthiosemicarbazid. Offenbar müssen sich bei dem Process neben Schwefelwasserstoff noch andere Producte verflüchtigen, die wir jedoch einstweilen unberücksichtigt liessen, da es uns bei dem vorliegenden Versuch nur darauf ankam, zu prüfen, ob sich Phenylthiosemicarbazid unter den Reactionsproducten befinde.

Wir haben dann noch einige weitere Versuche in der Weise angestellt, dass wir die Phenylsulfocarbazinsäure mit alkoholischem Ammoniak in der Wärme behandelten. Hierbei konnte ebenfalls die Bildung von Phenylthiosemicarbazid nicht beobachtet werden, dagegen



entstand u. A. ein Körper, der durch Aussehen, Löslichkeit und Verhalten beim Erhitzen — er färbte sich gegen  $135^{\circ}$  grün und schmolz bei  $150^{\circ}$  — als Diphenylthiocarbazid,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ , erkannt wurde.

Die Entstehung dieser Verbindung lässt sich in der Weise erklären, dass durch eine partielle Spaltung der Carbazinsäure in Schwefelkohlenstoff und Phenylhydrazin sich wieder phenylsulfocarbazinsäures Phenylhydrazin gebildet, aus welchem dann beim Erhitzen, wie bereits oben erwähnt, Diphenylthiocarbazid resultiert. Versuche mit Methyl-, Aethyl- sowie Diäthyl-Amin lieferten bezüglich der Bildung der betreffenden Semicarbazide ähnliche negative Resultate, wie diejenigen mit Ammoniak.

#### Phenylsulfocarbazinsäure und Anilin.

Die Carbazinsäure wird mit einem Ueberschuss an Anilin — zweckmässig in einem Erlenmeyer-Kolben — übergossen, wobei die Masse unter Erwärmung zu einem festen Krystallkuchen von phenylsulfocarbazinsäurem Anilin erstarrt. Man erhitzt alsdann im Oelbad auf  $110^{\circ}$ , bis keine Schwefelwasserstoff-Entwicklung mehr bemerkbar ist. Die Schmelze wird darauf zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit verdünnter Essigsäure behandelt und der halb-feste, missfarbige Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Wir erhielten auf diese Weise glänzende, farblose Nadelchen, die sich durch ihr Aussehen, Schmp.  $176^{\circ}$  und ihr ganzes Verhalten als identisch erwiesen mit 1-4-Diphenylthiosemicarbazid,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$ .

Nach dem gleichen Verfahren gewinnt man aus

#### Phenylsulfocarbazinsäure und *o*-Toluidin

das 1-Phenyl-4-orthotolylthiosemicarbazid,  $C_6H_5 \cdot NHNHCSNH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Dasselbe bildet weisse, feine Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei  $153^{\circ}$  liegt. Löslichkeit ähnlich wie beim Diphenylderivat.

Analyses: Ber. für  $C_{14}H_{15}N_3S$ .

Procento: N 16.35.

Gef. « » 16.85.

Zum Vergleich wurde das Product aus *o*-Tolylsenföf und Phenylhydrazin herangezogen; das erhaltene Semicarbazid wurde behufs Ueberführung in die stabile Form aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt und auf diese Weise ein Körper erhalten mit ganz denselben Eigenschaften, wie der oben genannte.

Die Einwirkung der secundären Amine, auch des Piperidins auf die Phenylsulfocarbazinsäure vollzieht sich in derselben Weise wie beim Anilin, so dass bei der Darstellung der im Folgenden beschriebenen 1-Phenyl-4-dialkylthiosemicarbazide im Wesentlichen das oben

angegebene Verfahren beibehalten werden konnte. Da bei Anwendung von molekularen Mengen Base und Säure die Flüssigkeitsmenge der Base zu gering ist, um eine gleichmässige Vertheilung mit der ziemlich voluminösen Sulfocarbazinsäure zu ermöglichen, so wurden die Basen entsprechend mit Aether verdünnt. Die Masse, welche sich in möglichst dünner Schicht im Gefässe befinden soll, wurde alsdann erhitzt, bis sich die Entwicklung von Schwefelwasserstoff kund giebt; der Eintritt der Reaction ist meist von schwachem Aufschäumen begleitet. Man hält dann die Temperatur — meist wenig über  $100^{\circ}$  — so lange constant, als noch Schwefelwasserstoff entweicht.

1-Phenyl-4-dipropylthiosemicarbazid,  
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_3H_7)_2$ ,

aus Phenylsulfocarbazinsäure und Dipropylamin. Die beim Erhitzen der Componenten entstandene Masse wurde mit verdünnter Essigsäure durchgeschüttelt, um überschüssige Base zu entfernen, und das zähflüssige, gelbe Product darauf mit Aether aufgenommen. Der beim Abdestilliren des Aethers bleibende, feste Rückstand enthielt reichliche Mengen Schwefel, die beim Auslaugen mit Alkohol zurückblieben. Beim Verdunsten des Alkohols hatten sich die Wandungen des Gefässes mit einer glänzenden Krystallmasse überzogen, die sich jedoch als nicht einheitlich erwies. Die bei weitem grösste Menge wurde von siedendem Ligroïn aufgenommen, der Rückstand war so gering, dass wir auf eine Untersuchung desselben verzichteten. Die aus der ziemlich stark eingeengten Ligroïnlösung anschiessenden Krystalle wurden durch nochmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vollkommen rein erhalten und bildeten so glänzende, weisse, feine Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei  $104^{\circ}$  liegt. Der Körper wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen, weniger von niedrig siedendem Ligroïn; er ist unlöslich in Wasser. Die Ausbeute ist gering. Die Zahlen der Analyse stimmen mit den für das Phenyl-dipropylthiosemicarbazid berechneten überein.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{21}N_3S$ .

Procente: N 16.73.

Gef. » » 16.80.

Wie schon die Abscheidung von Schwefel erkennen lässt, gehen neben der Bildung des Semicarbazids andere Reactionen einher, die zur Zersetzung der Sulfocarbazinsäure und möglicherweise auch eines Theils des entstandenen Semicarbazids führen, nach Analogie mit ähnlichen Processen <sup>1)</sup> wahrscheinlich unter Abspaltung von Anilin, Benzol, Stickstoff u. a.

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Skinner und Ruhemann, diese Berichte 20, 3374.

1-Phenyl-4-diamylthiosemicarbazid,  
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_5H_{11})_2$ ,

aus Phenylsulfocarbaminsäure und Diamylamin. Die Isolirung dieses Semicarbazids bot weniger Schwierigkeit, als bei der Dipropylverbindung. Der alkoholische Auszug der zunächst wiederum mit Essigsäure behandelten Schmelze lieferte gleich ein krystallinisches Product, welches sich nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol als vollkommen rein erwies. Feine, weisse Nadeln, die bei 99—100° schmelzen. Der in Alkohol unlösliche Theil der Reaktionsmasse bestand ausschliesslich aus Schwefel.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{29}N_3S$ .

Procente: N 13.68.

Gef. » » 13.36.

1-Phenyl-4-dibenzylthiosemicarbazid,  
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ .

Das beim Erhitzen von Dibenzylamin mit Phenylsulfocarbaminsäure resultirende Product wurde zur Entfernung von unveränderter Base und dunkel gefärbten Bestandtheilen mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und der krystallinische Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystallisirt; durch Wiederholen dieser Operation gewinnt man das Semicarbazid in glasglänzenden, farblosen Krystallen, die sich unter dem Mikroskop als durchsichtige, wohl ausgebildete Säulenzu erkennen geben. Die Substanz löst sich in siedendem Alkohol, Benzol, Eisessig; von Chloroform wird sie sehr leicht aufgenommen, schwer von Aether und Ligroin, in Wasser ist sie unlöslich. Schmelzpunkt 139°.

Die Ausbeute ist befriedigend; sie betrug über 50 pCt. der theoretischen.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{21}N_3S$ .

Procente: N 12.10.

Gef. « » 11.99.

1-Phenyl-4-phenylmethylthiosemicarbazid,



wird aus Monomethylanilin und Phenylsulfocarbaminsäure in ähnlicher Weise wie das vorige Semicarbazid gewonnen. Dieses Derivat bildet farblose, glänzende, flache Nadeln, die bei 142° schmelzen; sie sind leicht löslich in siedendem Alkohol, etwas weniger in Benzol und schwer in Aether. Beim Schmelzen entsteht unter Blasenwerfen ein gelbes Oel, welches sich bei weiterem Erhitzen grünlich färbt und dann wieder gelb wird.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{15}N_3S$ .

Procente: H 5.84, C 65.37, N 16.34.

Gef. » » 6.17, » 65.09, » 16.76.



**1-Phenyl-4-piperidylthiosemicarbazid,**  
 $C_6H_5NH.NH.CS.NC_3H_{10}$ ,

aus Piperidin und Phenylsulfocarbazinsäure. Der Process vollzieht sich wie beim Dipropyl- und Diamyl-Amin unter reichlicher Abscheidung von Schwefel, der, wie dort, leicht von dem Semicarbazid getrennt werden konnte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol stellt der neue Körper weisse, flache Nadelchen dar, die von den gebräuchlichen Solventien ziemlich leicht aufgenommen werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 120°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{17}N_3S$ .

Procente: N 17.87.

Gef.       »       » 17.88.

**153. M. Busch und Herm. Ridder: Ueber die Einwirkung  
von Aldehyden auf Thiosemicarbazide.**

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. April.)

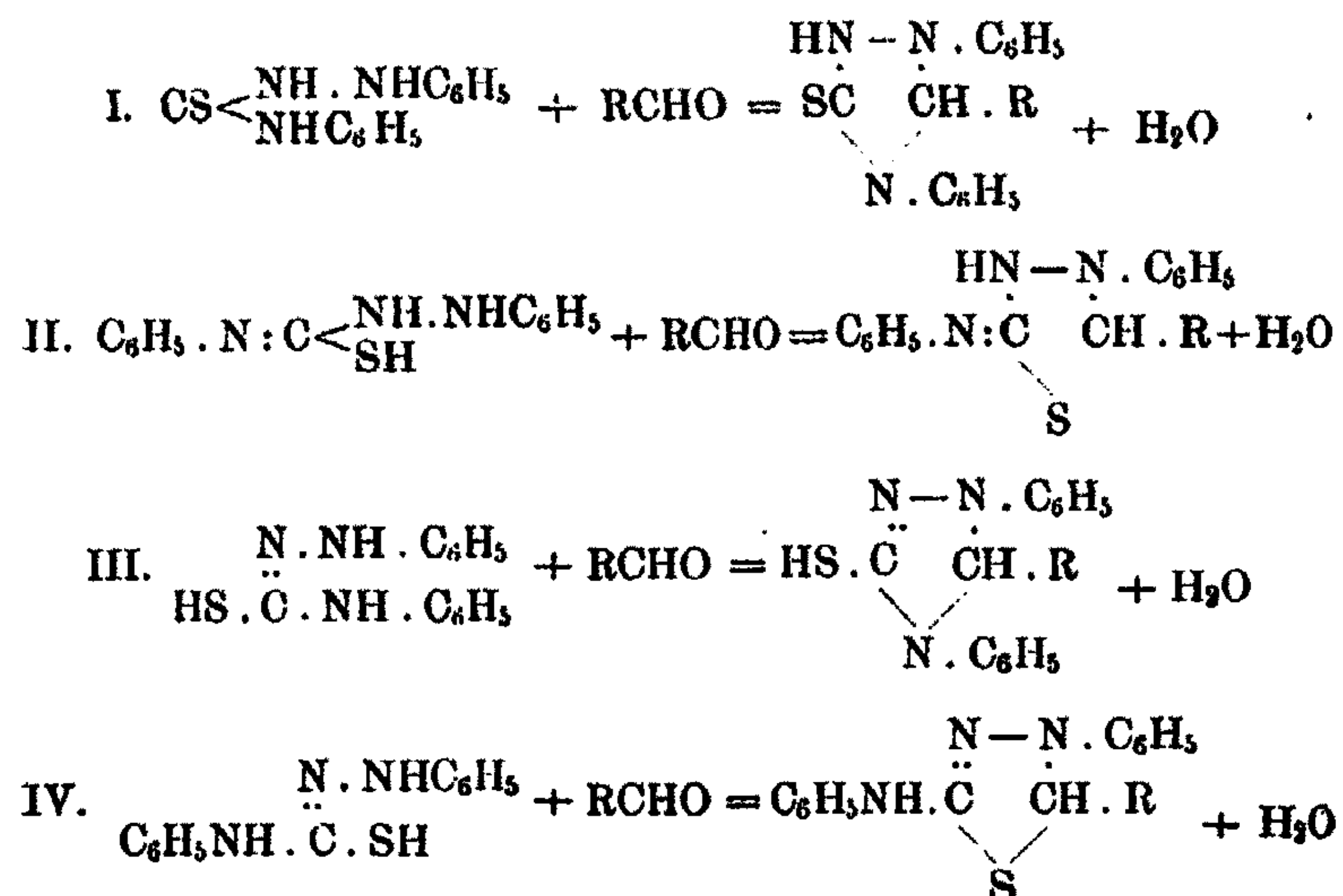
Da die Sulfocarbazinsäuren so leicht mit Aldehyden in Reaction treten, wobei nach den Untersuchungen von Busch<sup>1)</sup> Derivate des Thiobiazolins entstehen, war es von Interesse, das Verhalten der Aldehyde gegen andere Säurederivate der Hydrazine kennen zu lernen; zu dem Zweck haben wir zunächst das Studium der sich von den oben genannten Säuren ableitenden Säureamide, der Thiosemicarbazide, nach der angedeuteten Richtung hin aufgenommen. Es liegt in dieser Beziehung bisher eine Beobachtung vor, die Pulvermacher<sup>2)</sup> gelegentlich seiner Arbeiten über die 4-Alkylthiosemicarbazide,  $NH_2.NH.CSNHR$ , gemacht hat. Pulvermacher fand, dass diese Carbazide sich mit aromatischen Aldehyden zu Benzylidenverbindungen,  $R'CH:N.NHCSNHR$ , vereinigen; es tritt also hier eine analoge Reaction wie bei den Sulfocarbazinsäuren nicht ein, wenigstens nicht unter den von Pulvermacher gewählten Bedingungen.

Wir sind nun bei unseren Versuchen zunächst von dem leicht erhältlichen Diphenylthiosemicarbazid ausgegangen, bei welchem die Bildung einer Benzylidenverbindung naturgemäss von vornherein ausgeschlossen ist. Dabei zeigte sich nun, dass das genannte Carbazid mit Aldehyden weder in Lösung noch beim directen Erhitzen reagirt, dass jedoch eine Condensation bereits bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, wenn man die Componenten bei Gegenwart von Salzsäure in

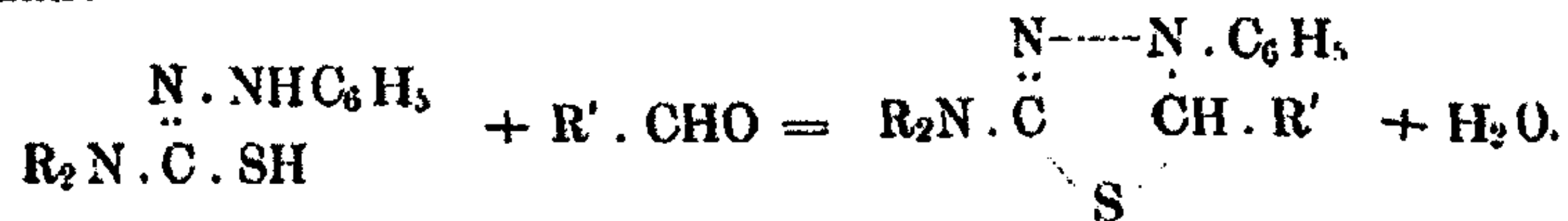
<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2635, sowie einige noch nicht veröffentl. Arbeiten.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 613.

alkoholischer Lösung auf einander einwirken lässt. Es resultiren basische Verbindung bezw. deren Chlorhydrate, indem unter Austritt von Wasser eine Vereinigung von je einem Molekül Aldehyd und Thiosemicarbazid stattfindet. Was die Constitution dieser Condensationsproducte anbetrifft, so sind eine Reihe von Möglichkeiten in Betracht zu ziehen, die sich daraus ergaben, dass das Diphenylthiosemicarbazid in verschiedenen tautomeren bezw. stereoisomeren Formen in Reaction treten kann, wie folgende Gleichungen veranschaulichen mögen:



Von diesen ist Formel III zunächst auszuschliessen, da die neue Verbindung alkalilöslich ist, also kein Mercaptan sein kann. Eine Entscheidung zwischen den drei übrigen Constitutionsformeln musste sich mit Hilfe der in der vorigen Abhandlung beschriebenen 4-Dialkylthiosemicarbazide treffen lassen, insofern eine derartige Verbindung, wie leicht ersichtlich, nur in folgender Weise eine Condensation mit Aldehyden eingehen, d. h. nur nach Gleichung IV reagiren kann:



Der Versuch lehrte, dass diese Thiosemicarbazide sich tatsächlich gegenüber Aldehyden ganz analog dem 1.4-Diphenylderivat verhalten. Nach diesem Befunde kann man daher mit Sicherheit annehmen, dass die in Frage stehenden Verbindungen gemäss Formel IV constituirt, dass sie Alkylaminoderivate des Thiobiazolins sind.







körnigen Product überzogen, welches zum grössten Theil aus dem schwer löslichen Körper besteht. Die beiden Substanzen lassen sich leicht auf mechanischem Wege trennen. Die auf diese Weise erhaltenen halbkugeligen Gebilde erwiesen sich als reines Anilidodiphenylthiobiazolin.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{17}N_3S$ .

Procente: H 5.14, C 72.50, N 12.68.

Gef. \* \* 5.03, \* 72.10, \* 12.24.

Die Base, welche bei  $105-106^\circ$  schmilzt, wird von Aether und Benzol mit schön dunkelrother Farbe aufgenommen; die alkoholische Lösung ist mehr orangeroth. Erwärmt man letztere, so verschwindet nach wenigen Augenblicken die rothe Farbe, nach längerem Stehen fällt dann der wiederholt erwähnte, schwer lösliche Körper in missfarbig-gelben, festen, runden Körnern aus, die erst über  $280^\circ$  und zwar unter Zersetzung schmelzen. Dasselbe Product kann man natürlich auch direct aus dem Chlorhydrat des Thiobiazolins gewinnen, und zwar indem man die alkoholische Lösung des Salzes in der Wärme mit Ammoniak versetzt. Die Substanz wird nur von siedendem Amylalkohol in grösserer Menge aufgenommen, scheidet sich aber aus dieser Lösung als feines, amorphes Mehl ab. Eine Elementaranalyse deutet auf die Formel  $C_{20}H_{17}N_3S$  hin.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{17}N_3S$ .

Procente: H 4.56, C 72.95,

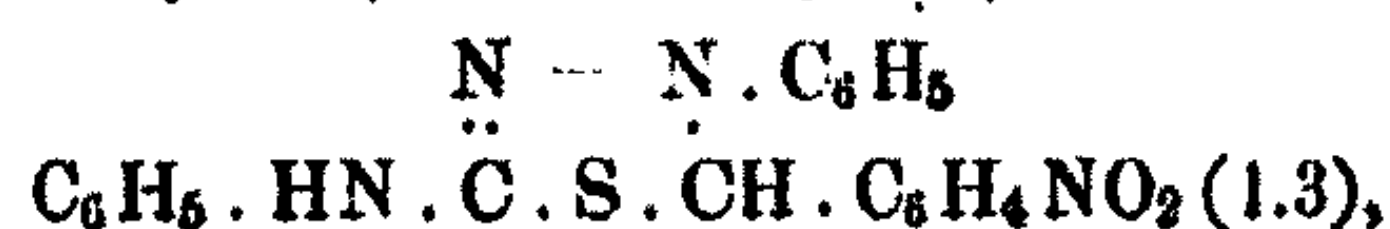
Gef. \* \* 4.63, \* 73.16.

Weitere Untersuchungen, die durch den Schluss des Semesters eine Unterbrechung erfuhren, sollen Aufklärung bringen, ob die in der Einleitung ausgesprochene Vermuthung bezüglich der Constitution der in Frage stehenden Verbindung zutrifft. —

Im Folgenden beschreiben wir noch einige Condensationsproducte, die wir bei der Einwirkung von *m*-Nitrobenzaldehyd, Zimmtaldehyd und Acetaldehyd auf Diphenylthiosemicarbazid, sowie von *m*-Nitrobenzaldehyd auf Phenyl-dibenzylthiosemicarbazid erhalten haben. Die Reaction ging in allen diesen Fällen unter den oben angegebenen Bedingungen leicht und glatt von statten. Da es bisher nicht möglich war, die betr. Basen in reinem Zustande zu isoliren, so müssen wir uns einstweilen auf die Wiedergabe der Eigenschaften der bei dem Process zunächst resultirenden Chlorhydrate beschränken. Wesentlich verschieden von den übrigen verhält sich das aus Acetaldehyd entstehende Derivat des Diphenylthiosemicarbazids. Während die mit aromatischen Aldehyden resultirenden Chlorhydrate mit Alkali ähnliche, gefärbte Producte liefern, wie das Anilidodiphenylthiobiazolinchlorhydrat, wird das in Frage stehende Salz unter dem Einfluss der genannten Agentien in seine Componenten gespalten; dieser Process

vollzieht sich selbst schon bei der in Wasser erfolgenden Dissociation des Salzes, die zugehörige Base dürfte demnach überhaupt nicht existenzfähig sein. Diese Erscheinung erinnert übrigens an die Thiobiazolinsulfhydrate, die ebenfalls durch Alkali leicht in derselben Weise gespalten werden <sup>1)</sup>).

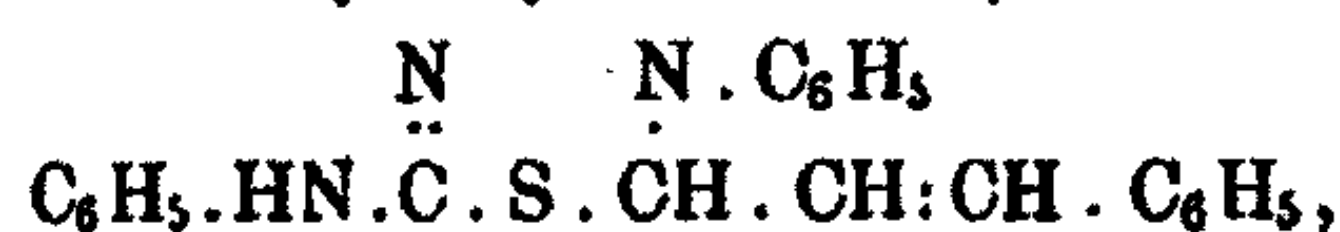
Anilidophenyl-*m*-nitrophenylthiobiazolin,



aus *m*-Nitrobenzaldehyd und Diphenylthiosemicarbazid. Das Chlorhydrat bildet intensiv gelbe, feine Nadelchen, die sich in Aussehen und Eigenschaften nicht wesentlich von dem nicht nitrierten Derivat unterscheiden. Schmp. 203°. Die Base wurde aus Aether bisher immer nur in Form eines rothen Oels erhalten; in alkoholischer Lösung, die orangeroth gefärbt, ist sie gleich dem Anilidodiphenylthiobiazolin sehr unbeständig.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$ .  
Procente: N 13.57.  
Gef.       "       " 13.76.

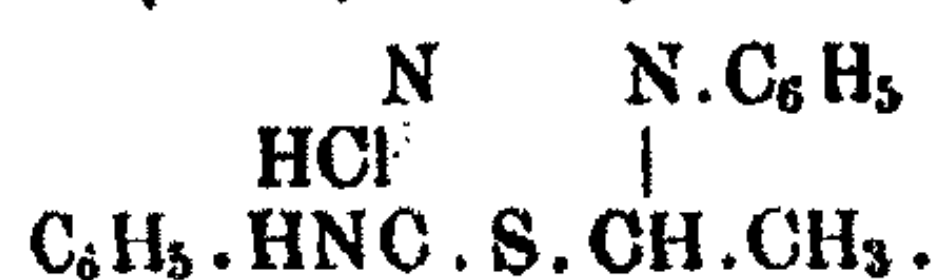
Anilidophenyleinnamenylthiobiazolin,



aus Zimmtaldehyd und Diphenylthiosemicarbazid bildet in Form seines salzsauren Salzes tiefgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 235° zusammensintern und bei 246° schmelzen. Die alkoholische Lösung bekommt auf Zusatz von Ammoniak eine schöne intensiv weinrothe Farbe, während der ätherische Auszug der Base violetroth ist; derselbe hinterlässt beim Verdunsten eine dunkel gefärbte, amorphe Masse.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HCl}$ .  
Procente: N 10.67.  
Gef.       "       " 10.77.

Anilidophenylmethylthiobiazolinchlorhydrat,



Versetzt man das in alkoholischer Salzsäure fein suspendirte Diphenylthiosemicarbazid mit Acetaldehyd im Ueberschuss, so färbt sich die Flüssigkeit anfangs grün, dann bläulich, gleichzeitig geht

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2637.



das Carbazid bald in Lösung; auf Zugabe von absolutem Aether krystallisirt nach längerem Stehen das oben genannte Salz in glasglänzenden, wasserhellen, länglichen, dünnen Täfelchen mit rechtwinklig begrenzten Endflächen aus. Schmelzpunkt 147°. Wie bereits erwähnt, wird diese Verbindung sehr leicht wieder in ihre Componenten zerlegt; verdünnt man z. B. die alkoholische Lösung des Salzes mit Wasser, so macht sich bereits in der Kälte der Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar, bei weiterem Zusatz von Wasser fällt dann ein weisses krystallinisches Product aus, das mit Diphenylthiosemicarbazid identificirt werden konnte.

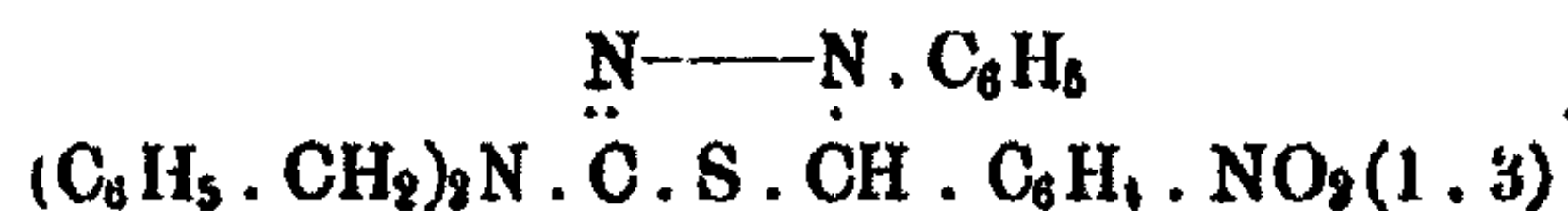
Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}N_3S \cdot HCl$ .

Procente: Cl 11.62, H 5.23, C 58.92.

Gef. » » 11.69, » 5.72, » 58.86.

Aus den eingangs erörterten Gründen haben wir schliesslich noch einige Versuche mit dem in der vorigen Abhandlung beschriebenen Phenylidibenzylthiosemicarbazid angestellt; die Einwirkung sowohl von Acetaldehyd wie von Benzaldehyd gestaltete sich in ganz derselben Weise wie beim Diphenylthiosemicarbazid; es treten zunächst die charakteristischen Färbungen der sauren alkoholischen Flüssigkeit ein, während das Carbazid gelöst wird, jedoch fielen die entstandenen Salze ölig aus; dagegen bekamen wir bei Anwendung von *m*-Nitrobenzaldehyd ohne Mühe aus der gelben Reactionsflüssigkeit ein krystallinisches Product, das Chlorhydrat des

Dibenzylaminophenylnitrophenylthiobiazolin,



Dasselbe bildet fast farblose, dünne Blättchen. Das sehr leicht dissociirende Salz wird von warmem Alkohol leicht aufgenommen, nicht von Wasser; es sintert gegen 100° zusammen und schmilzt bei 108° zu einem gelbrothen Oel; wie die bald eintretende Gelbfärbung erkennen lässt, geht in der Wärme eine Zerlegung in Base und Säure vor sich. Die Base, deren Lösungen gelb bis orange sind, konnte bisher nicht krystallisirt erhalten werden.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{31}N_4O_2S \cdot HCl$ .

Procente: H 4.84, C 65.05, N 10.84, Cl 6.87.

Gef. » » 5.33, » 64.74, » 10.82, » 6.66.

154. M. Conrad: Ueber verschiedene Derivate des Monobromdimethylacetessigesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 7. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Im Anschluss an die letzte Abhandlung »Ueber halogensubstituirte Acetessigester«<sup>1)</sup> wird im Nachfolgenden über die Reactionsfähigkeit des Monobromdimethylacetessigesters berichtet.

Den  $\gamma$ -Bromdimethylacetessigsäuremethylester erhält man als eine schwach gelbgefärbte, schwere Flüssigkeit in hinreichend reinem Zustand, wenn man die berechnete Menge Brom unter Abkühlung zu Dimethylacetessigsäuremethylester tropfenweise hinzufliessen lässt, das erhaltene Product durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser von Bromwasserstoffsäure befreit und die letzten Spuren Wasser durch Schütteln mit Natriumsulfat oder Chlorcalcium entfernt. Da der Ester nicht ohne Zersetzung destillirbar ist, so wurde von der Analyse und der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften abgesehen.

Die Untersuchungen 1—3 stellte ich gemeinschaftlich mit meinem Assistenten Herrn Dr. Kreichgauer an, den Rest mit dessen Nachfolger Herrn Dr. Ruppert.

1. Methoxacetyldimethyllessigester (Methyläther des 2-Dimethyl-3-butanon-4-olsäuremethylesters)



Fügt man zu Bromdimethylacetessigester tropfenweise unter Kühlung die entsprechende Menge methylalkoholischer Natriummethylatlösung hinzu und lässt das Gemisch mehrere Stunden stehen, so ist die Reaction vollendet. Reagirt die Masse noch alkalisch, so neutralisirt man mit Salzsäure. Der entstandene Methoxacetyldimethyllessigester scheidet sich nach der Verdunstung des Methylalkohols auf Wasserzusatz als schweres Oel ab. Dasselbe geht bei der Destillation grösstentheils zwischen 220—250° über und erstarrt bei Winterkälte nach kurzer Zeit krystallinisch. Die Krystalle können durch Waschen mit Petroläther, durch Pressen zwischen Papier und wiederholtes Lösen in Aether leicht gereinigt werden. Man erhält auf diese Weise den Ester in harten glasglänzenden Krystallen, die bei 70° schmelzen und zwischen 240—242° sieden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ .

Procente: C 55.17, H 8.05,  
Gef. » » 54.92, 54.89, » 8.25, 8.13.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1042.

2. Acetat des Oxyacetyldimethylacetessigesters (Acetat des 2-Dimethyl-3-butanon-4-olsäuremethylesters.)



Vermischt man Monobromdimethylacetessigester mit einem kleinen Ueberschuss von Kaliumacetat in methylalkoholischer Lösung, so scheidet sich bei gelindem Erwärmen Bromkalium aus, und die Umsetzung ist nach kurzer Zeit vollendet. Verdunstet man den Methylalkohol, so scheidet sich auf Wasserzusatz der neugebildete Ester als Oel ab, das grösstentheils zwischen 240—250°, genauer zw. 244—246° übergeht. Das spec. Gew. des Esters ist 1.135 bei 16° gegen Wasser von 15°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$ .

Procente: C 53.46, H 6.93,  
Gef. » » 53.43, 53.13, » 6.88, 7.12.

3. Lacton der Dioxyacetyldimethyllessigsäure (oder der 2-Dimethyl-3-butanon-4-diolsäure) und dessen Umwandlung in Glyoxylisobuttersäure (oder 2-Dimethyl-3-butanon-4-alsäure.)

Durch langsames Zutropfen der molekularen Menge Brom giebt der in Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff gelöste Methyläther des  $\gamma$ -Oxyacetyldimethyllessigesters ein öliges Monobromsubstitutionsproduct. Dasselbe wandelt sich nach der Verdunstung des Lösungsmittels auf Zusatz von Wasser nach mehreren Wochen in eine weisse krystallinische Substanz um. Diese kann durch Absaugen, nochmaliges mehrtägiges Zusammenstehen mit Wasser und schliesslich durch Ausschütteln mit Aether, in dem nur wenig von dem Hauptproduct in Lösung geht, gereinigt werden. Man erhält so prismatische Krystalle, die zwischen 168—169° unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Bildung eines weissen Sublimates schmelzen. Nach der Analyse kommt dem Körper die Formel  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$  zu.

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

Procente: C 50.00, H 5.55.  
Gef. » » 49.50, 49.63, » 5.89, 5.54.

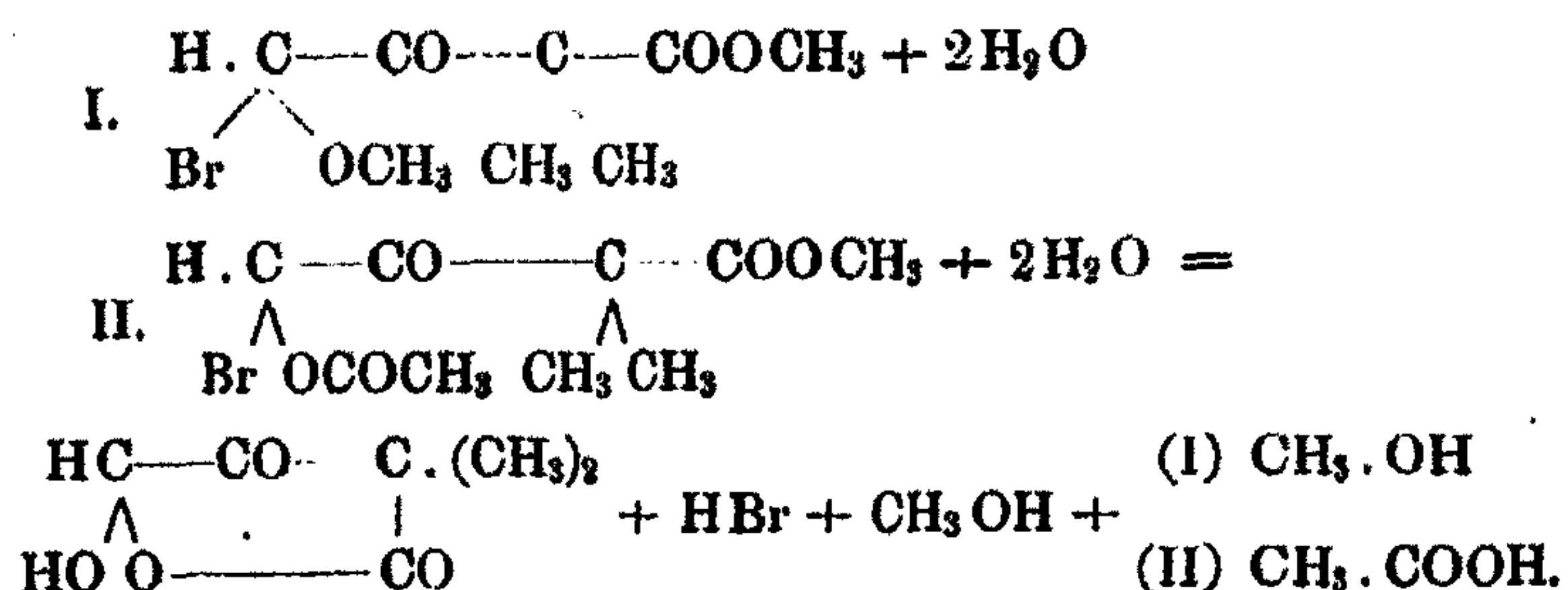
Die nämliche Verbindung entsteht, wenn man das Acetat des Oxyacetyldimethyllessigesters in gleicher Weise bromirt und mit Wasser behandelt.

Gefunden: C 49.57, H 5.64.

Da das Acetat des Oxyacetyldimethyllessigesters leicht und in guter Ausbeute aus Monobromdimethylacetessigester zu gewinnen ist, benützten wir meist dieses Präparat als Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen, nachdem wir uns selbstverständlich mehrmals überzeugt hatten, dass die Derivate desselben mit denen des Methoxyacetyldimethyllessigesters völlig identisch sind.



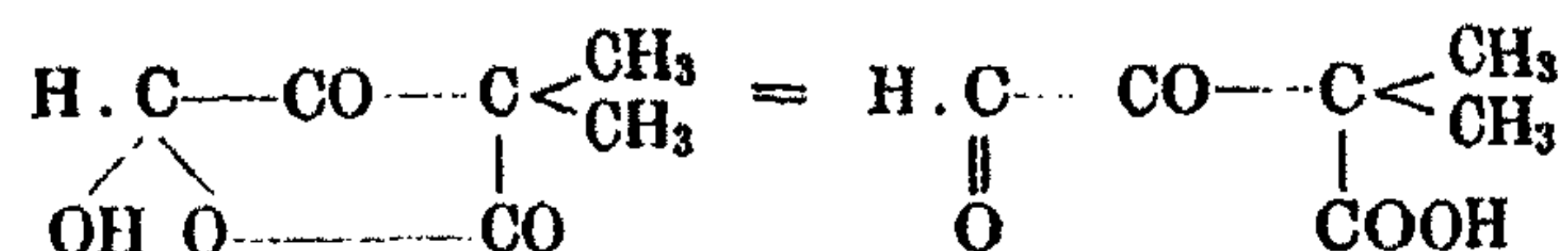
Die Entstehung des Körpers  $C_6H_8O_4$  aus den beiden Estern ist im Sinne folgender Gleichungen zu erklären:



Es liegt also das Lacton der 2-Dimethyl-3.4-butanondiolsäure vor, dessen Bildungsweise der der Tetrinsäure<sup>1)</sup> — des Lactons der 2-Methyl-3.4-butanolsäure — aus  $\gamma$ -Brommethylacetessigester analog ist.

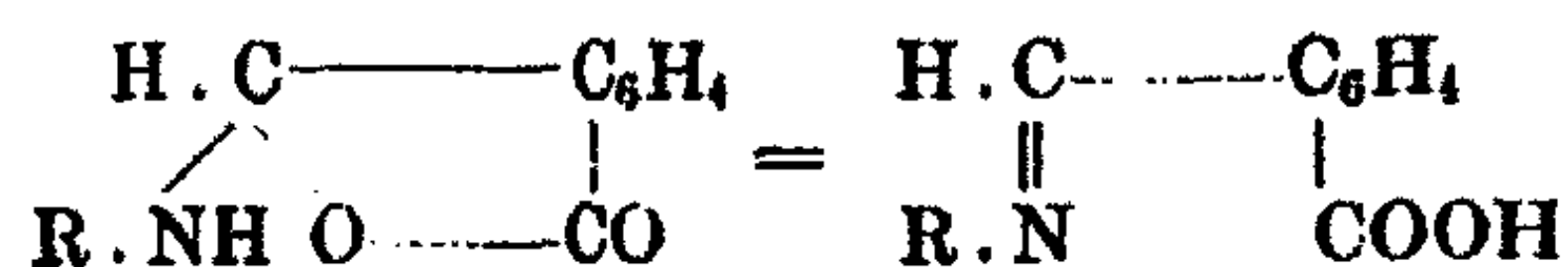
0.107 g des Lactons bedurften zur Neutralisation 36.6 ccm  $1/10$  norm. Natronlauge, während sich für die Umwandlung in dimethylbutanondiolsaures Natrium 37.15 ccm berechnen.

Dieses Lacton ist nach verschiedener Richtung hin ein interessanter Körper. Zunächst ist zu erwarten, dass dasselbe einer Umlagerung in eine Ketoaldehydsäure — 2-Dimethyl-3.4-butanonalsäure — nach folgender Gleichung:



fähig ist. Darauf deuten Beobachtungen hin, die Racine<sup>2)</sup>, Liebermann<sup>3)</sup> und Glogau<sup>4)</sup> bei der Combination von Phtalaldehydsäure mit primären Basen gemacht haben.

Es entsteht nach diesen Forschern zunächst ein Lacton, das sich aber je nach dem Charakter des Radicals  $R$  mehr oder weniger leicht in eine Orthobenzylidencarbonsäure nach der Gleichung:



umwandelt. Ebenso vermuthet von Baeyer<sup>5)</sup> in der freien Pinoylameisensäure einen  $\epsilon$ -Lactonring, der bei der Bildung des zweibasischen Phenylhydrazons gesprengt wird.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 291, 227.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 239, 78.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 180, 2030.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 2036.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 29, 1918.

Als wir das bei 168° schmelzende Lacton mehrmals in siedendem Methyl- oder Aethyl-Alkohol lösten und der Lösung nach dem Erkalten etwas Wasser zusetzten, erhielten wir niedriger schmelzende Producte, bis endlich Krystalle von dem Schmelzpunkt 138° sich ergaben. Schüttelt man das Lacton bei gewöhnlicher Temperatur mit Sodalösung, so wird es nach kurzer Zeit vollständig aufgenommen. Säuert man dann sofort mit Salzsäure an, so scheidet sich nach etwa 1—2 Tagen eine bei 138° schmelzende Säure aus.

Dieselbe wurde analysirt und als isomer mit dem Lacton erkannt.

Analyse: Ber. Procents: C 50.00, H 5.55.  
Gef. » » 49.55, 49.86, » 5.67, 5.65.

Hierauf wurde die Basicität der Säure durch Titiren ermittelt. 0.0744 g erforderten zur Neutralisation 25.89 cc.  $\frac{1}{50}$  norm. Natronlauge, berechnet sind 25.80 ccm.

Die Salze der Säure sind wenig beständig. Wir begnügten uns daher mit der Feststellung, dass die neutrale Natriumsalzlösung durch Silbernitrat, Bleiacetat und Kupfersulfat gefällt wird. Die freie Säure zerfällt schon vollständig in Wasser bei 60° unter Abspaltung von Kohlendioxyd; dagegen lässt sie sich aus siedendem Eisessig oder Essigäther unverändert umkrystallisiren. In Aether ist sie nur wenig löslich.

#### Bis-phenylhydrazon der Dimethylbutanonalsäure.

Schüttelt man eine wässrige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin mit der festen Säure im Verhältniss von 2 : 1 Molekül längere Zeit, so bildet sich ein hellgelbes, krystallinisches, in Aether lösliches Product, das nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol oder Benzol bei 190° schmilzt. Dieselbe Verbindung entsteht auch aus dem bei 168° schmelzenden Lacton bei gleicher Behandlung oder wenn man die alkoholische Lösung der einen oder der anderen Substanz (1 Molekül) mit 2 Molekülen Phenylhydrazin versetzt. Die Analyse der Präparate verschiedener Darstellungsweisen ergab die Formel eines Bis-phenylhydrazons.



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$ .

Procents: C 66.66, H 6.17, N 17.28.  
Gef. » » 66.43, 66.88, » 6.16, 6.25, » 17.31, 17.68.

Die Aldehydnatur der Dimethylbutanonalsäure zeigt sich weiter dadurch, dass sie aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber abscheidet, dass sie eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung wieder röthet und durch Kaliumpermanganat schon in der Kälte oxydirt wird.

4.  $\beta$ -Dimethyläpfelsäure oder 2-Dimethyl-3-butanoldisäure,  
 $\text{COOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$ ,

von M. Conrad und Ruppert.

Bekanntlich wandelt sich durch Einwirkung von Alkalien Glyoxal in Glycolsäure, Benzoylformaldehyd in Mandelsäure um. Daraus lässt sich die Gesetzmässigkeit ableiten, dass alle  $\alpha$ -Ketoaldehyde bei Gegenwart von Alkalien, Oxysäuren nach der Gleichung



liefern. Dementsprechend konnte man erwarten, dass auf diesem Wege aus der Dimethylbutanonalsäure bzw. aus dem in diese leicht überführbaren Lacton der Dimethylbutanondiolsäure die bisher noch unbekannte  $\beta$ -Dimethyläpfelsäure zu gewinnen sei. In der That geht diese Reaction glatt vor sich. Wir trugen eine auf 0° abgekühlte alkoholische Lösung von 5 g Säure oder Lacton in eine mit Eisstücken versetzte wässrige Lösung von 4 g Natronhydrat ein, liessen das Gemisch etwa 12 Stunden stehen und dampften hiernach auf dem Wasserbade ein. Aus der concentrirten, mit Salzsäure angesäuerten Lösung konnte durch Aether die Säure extrahirt werden. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, Aether oder am besten aus kochendem Essigäther erhält man dieselbe ganz rein.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$ .

Procente: C 41.44, H 6.17.

Gef. » 41.55, 41.38 5.93, 5.88.

0.8 g der Säure erforderten entsprechend der Theorie zur Neutralisation 10 ccm norm. Ammoniak.

Die  $\beta$ -Dimethyläpfelsäure bildet prismatische Krystalle, die glatt bei 129° schmelzen. Eine 10-proc. wässrige Lösung ihres Ammonsalzes giebt mit Eisenchlorid eine flockige gelbe Ausscheidung, mit Silbernitrat einen weissen, amorphen, auch in heissem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag; Bleiacetat, Zinksulfat und Kupfersulfat erzeugen keine Fällungen.

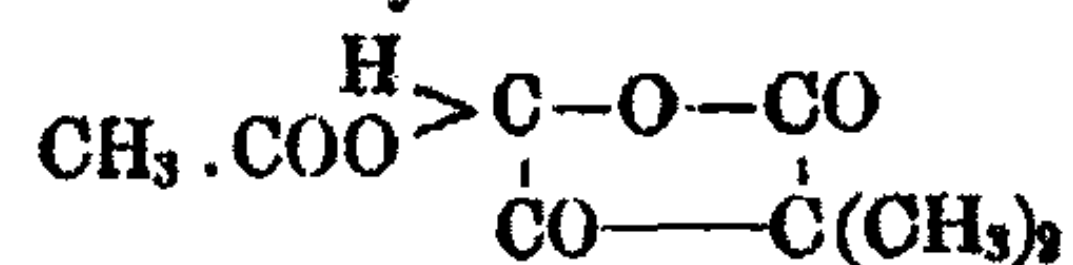
Das exsiccatorrockene Silbersalz wurde analysirt

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{Ag}$ .

Procente: C 19.13, H 2.13, Ag 57.44.

Gef. » » 18.94, » 1.78, » 57.25.

5. Acetat des Dimethylbutanondiolsäurelactons,



(von Conrad und Ruppert.)

Als wir 6 g Dimethylbutanondiolsäurelacton mit einem Gemisch von 3 ccm Eisessig und 5 ccm Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 90–100° erhitzen, konnten wir nach dem Er-



kalten beim Öffnen der Röhre das Entweichen von Salzsäure neben einer sehr unbedeutenden Quantität Kohlensäure feststellen. Der Röhreninhalt wurde auf dem Wasserbade verdunstet und hierauf mit Wasser versetzt. Die hierdurch sich abscheidende, feste, krümlige Masse, die durch Schütteln mit Soda Spuren von einer darin löslichen Verunreinigung entzogen werden konnten, erwies sich als ein Gemisch zweier Substanzen, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aether sich leicht von einander trennen lassen. Der in Aether leicht lösliche Antheil, der durch Umkrystallisiren aus wenig siedendem Alkohol gereinigt wurde, schmilzt bei 114°.

Die von Aether nur wenig aufgenommene Substanz zeigt nach mehrmaligem Lösen in siedendem Alkohol oder Essigäther den Schmp. 154°. Beide Körper, die besonders aus Alkohol in schönen, farblosen Prismen sich ausscheiden, schmelzen ohne Zersetzung, lösen sich nicht in Soda und Natronlauge und sind wie die Analysen ergeben, isomer

Analyse der bei 114° schmelzenden Substanz: Ber. für  $C_8H_{10}O_2$ .

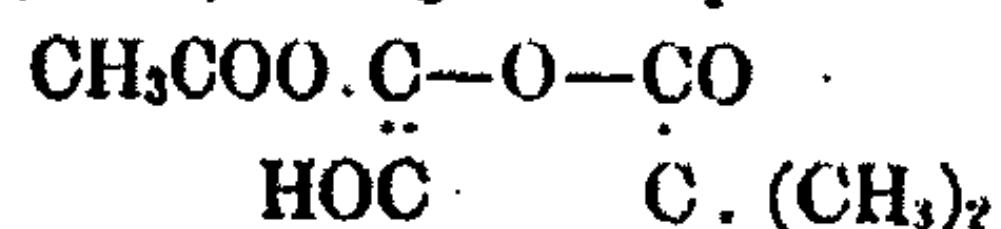
Procente: C 51.61, H 5.38.

Gef. „ „ 51.50, 51.29, „ 5.77, 5.25.

Analyse des bei 154° schmelzenden Körpers.

Gef. Procente: C 51.18, 51.13, H 5.31, 5.45.

Ob die Isomerie von dem Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms oder aber durch Wanderung eines Wasserstoffatoms und Bildung eines hydroxylhaltigen Körpers von der Formel



bedingt ist, bleibt vorerst unentschieden und soll weiter untersucht werden.

Bemerkenswerth ist, dass dieselben beiden Isomeren auch aus Dimethylbutanonalsäure mittels Acetylchlorid in gleicher Weise erhalten werden.

Es ist zu vermuthen, dass in diesem Falle durch Acetylchlorür zunächst die Dimethylbutanonalsäure in das isomere Lacton zurückverwandelt wird.

Es wurden auch diese Körper analysirt.

Analyse der bei 114° schmelzenden Substanz.

Procente: C 51.62, H 5.28.

Analyse der bei 154° schmelzenden Substanz.

Procente: C 51.43, H 5.42.

### 6.3-Methyl-2-butananol oder Isobutyrylformaldehyd, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO}$ .

Das Lacton der Dimethylbutanonalsäure sowie die damit isomere Dimethylbutanonalsäure liefern beim Schmelzen oder Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Kohlensäure Methylbutanonal. Zur

Reindarstellung desselben übergiesst man das Lacton oder die Säure mit etwa 25 Theilen Wasser und erhitzt in einem mit dem Kühlapparat verbundenen Kolben. An das Ende des Kühlers setzt man eine U-förmige durch Eiswasser gekühlte Röhre, in der das Wasser und die damit übergehenden Krystalle aufgefangen werden. Schon unter dem Siedepunkte des Wassers beginnt eine stürmische Entwicklung von Kohlensäure. Um ein Ueberschäumen zu vermeiden, entfernt man die Flamme. Sobald die Reaction ruhiger geworden ist, kocht man so lange, als noch Krystalle im Kühlrohre sich ansammeln. Eine Verstopfung desselben lässt sich leicht dadurch vermeiden, dass man zeitweise das Kühlwasser ablaufen lässt.

Das Methylbutanonol bildet weisse prismatische Krystalle; es schmilzt bei 95°, löst sich in Aether und Alkohol, besitzt einen süßlichen, später stark kratzenden Geschmack und einen eigenthümlichen Geruch, der gleichzeitig an den des Caramels und den eines glimmenden Papiers erinnert.

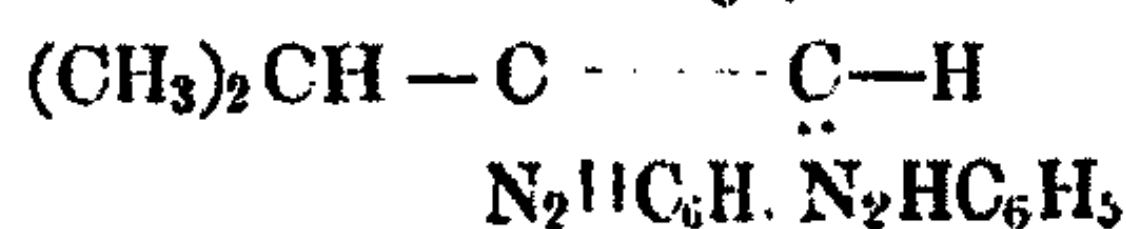
Analyse: Ber. für  $C_5H_8O_2$ .

Procente: C 60.00, H 8.00.

Gef. » » 59.63, 59.55, » 7.89, 7.96.

Das Methylbutanonol fällt aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber, reducirt schon in der Kälte Kaliumpermanganat, und färbt eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung wieder roth.

Die Phenylhydrazinverbindung (Osazon),

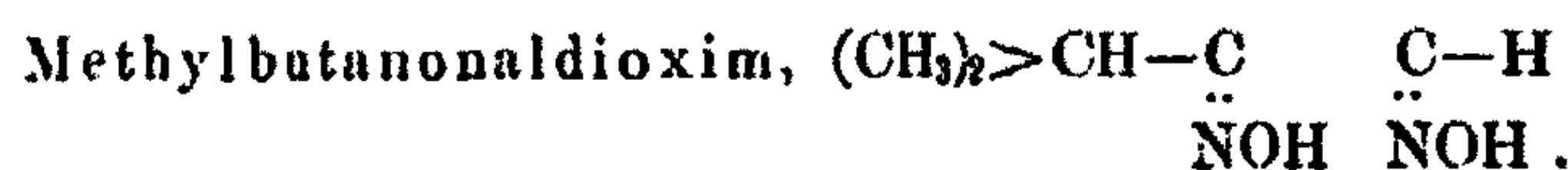


scheidet sich aus der alkoholischen Lösung des Ketoaldehyds auf Zusatz der entsprechenden Menge Phenylhydrazin in Eisessig aus. Sie bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 115° schmelzende, hellgefärbte Krystalle.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{20}N_4$ .

Procente: C 72.86, H 7.14, N 20.00.

Gef. » » 72.83, » 7.39, » 20.22.



Wird die alkoholische Lösung von Methylbutanonol mit den berechneten Mengen Natriumbicarbonat und Hydroxylaminchlorhydrat und etwas Wasser im zugeschmolzenen Rohre 15–20 Stunden auf 60–80° erhitzt und dann der Röhreninhalt durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Alkohol befreit, so scheidet sich das Dioxim als ein Oel ab, das aber alsbald erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether erhält man das Product in Form feiner, weisser Nadeln, die bei 110° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{10}N_2O_2$ .

Procente: N 21.51.

Gef. » » 21.32.

Oxyisovaleriansäure,  $(CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot COOH$ .

Entsprechend der Entstehung der Dimethyläpfelsäure aus Dimethylbutanonalsäure musste das Methylbutanal mit Natronhydrat nach der Gleichung



in  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäure übergehen. Beim Vermischen von 2 Th. des Ketoaldehyds mit einer alkoholisch-wässrigen Lösung von einem Theil Natronhydrat erwärmte sich die Flüssigkeit und färbte sich zugleich etwas gelblich. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Reactionsmasse eingeengt, und mit Aether extrahirt. Es resultirte in beinahe theoretischer Menge ein stark sauer reagirendes Oel, das im Exsiccator zu nadelförmigen Krystallen erstarrte; nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether wurden tafelförmige Krystalle vom Schmp.  $83^\circ$  erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{10}O_3$ .

Procente C 50.84, H 8.47.

Gef. » » 50.86, » 8.41.

Das Zinksalz scheidet sich beim Einengen des durch Kochen mit Zinkcarbonat neutralisirten Lösung der Säure als voluminöse, aus nadelförmigen Aggregaten bestehende Masse aus.

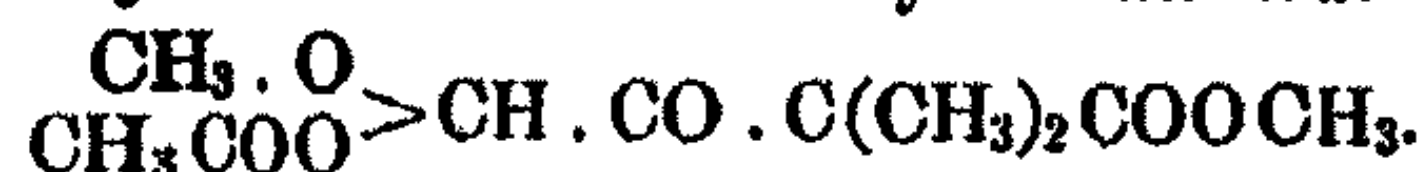
Analyse des lufttrockenen Salzes: Ber. für  $Zn(C_5H_9O_3)_2$ .

Procente: Zn 21.75.

Gef. » » 21.69.

Die vorliegende Säure ist demnach identisch mit der schon von verschiedenen Forschern beschriebenen  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäure.

7. Acetatmethyläther des Dimethylbutanondiolsäureesters



Versetzt man das frisch bereitete, sorgfältig ausgewaschene und getrocknete Monobromsubstitutionsproduct des Acetats des 2-Dimethyl-3.4-butanonolsäuremethylesters langsam und unter Kühlung mit der berechneten Menge einer methylalkoholischen Natriummethylatlösung, so bildet sich unter Abscheidung von Bromnatrium der obengenannte Ester. Derselbe siedet zwischen  $220-240^\circ$  unter theilweiser Zersetzung; nach einiger Zeit erstarrt er und kann durch Umkrystallisiren aus Holzgeist oder Aether leicht rein erhalten werden. Der Schmelzpunkt des Esters liegt bei  $54^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}O_6$ .

Procente: C 51.72, H 6.89.

Gef. » » 51.57, 51.60, » 6.53, 6.64.

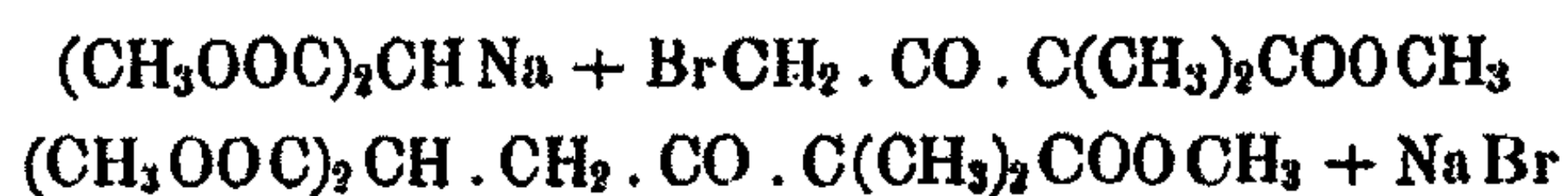


155. M. Conrad: Synthese der  $\delta$ -Dimethylävalinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 7. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Die überaus grosse Mannichfaltigkeit der Acetessigestersynthesen beruht fast ausschliesslich darauf, dass man auf irgend welche Weise die zwei beweglichen Wasserstoffatome der Methingruppe durch beliebige Radicale zu ersetzen vermag. Dagegen liegen nur wenige Versuche vor, die Wasserstoffatome der Acetylgruppe des Acetessigesters durch andere organische Reste zu substituieren. Hierher gehört die Darstellung des Benzaläthylacetessigesters und des Benzaldiäthylacetessigesters<sup>1)</sup>, sowie die Synthese des Succinylobernsteinsäureesters. Die vorliegende Abhandlung hat den Zweck, darauf hinzuweisen, dass  $\gamma$ -Bromdialkylacetessigester erfolgreich synthetisch verwerthet werden können und dass man hierdurch zu Körpern gelangt, die bisher gar nicht oder nur auf Umwegen zugänglich waren. Zu diesem Behufe wurde die Einwirkung des Monobromdimethylacetessigsäuremethylesters auf Natriummalonsäuremethylester studirt. Die Reaction musste nach der Gleichung:



zu dem Methylester der 1-Dimethyl-2-keto-4-carboxyladipinsäure bezw. der 3-Hexanon-2-dimethyldisäure-5-methylsäure führen.

Bringt man in eine ätherische Lösung des Malonsäureesters drahtförmiges Natrium und fügt, nachdem dasselbe verschwunden ist, die molekulare Menge Monobromdimethylacetessigester hinzu, so ist die erwartete Umsetzung nach etwa 12 Stunden vollendet. Der in üblicher Weise abgeschiedene ölförmige Ester ist noch nicht vollständig rein und scheidet beim längeren Stehen in der Kälte eine kleine Quantität krystallinischer Substanz ab. Dieselbe schmilzt bei  $138^\circ$  und wurde durch die Analyse als Aethantetracarbonsäuremethylester erkannt. Die Reaction verläuft also nicht glatt; immerhin bildet aber der erwartete Ester die Hauptmasse. Bei gewöhnlichem Luftdruck siedet derselbe unter theilweiser Zersetzung zwischen  $300-320^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7$ .

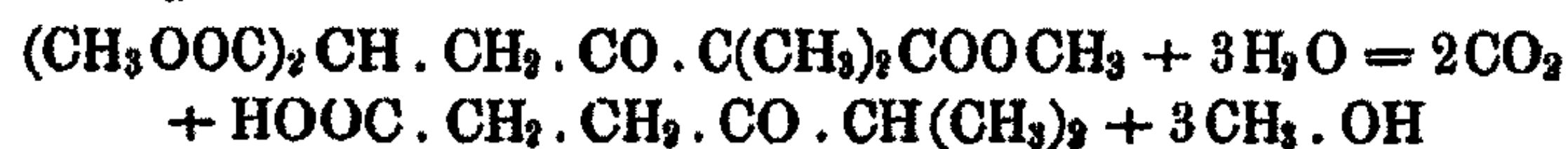
Procente: C 52.55, H 6.57.

Gef. » » 52.62, 52.16, » 6.86, 6.31.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 218, 182.

Erhitzt man den Ester einige Tage lang am Rückflusskühler mit verdünnter Schwefelsäure, so löst er sich unter Abspaltung von Kohlensäure grösstentheils auf. Man entfernt dann nach dem Neutralisiren mit Natronlauge durch Schütteln mit Aether das noch vorhandene Oel, welches ein Gemisch von unverändertem und theilweise verseiftem Ester darstellt. Schüttelt man die eingeeengte und neuerdings wieder angesäuerte, wässrige Lösung mit Aether aus, so erhält man daraus einen Syrup, der zwischen 250–255° unverändert destillirt und im Exsiccator alsbald krystallinisch erstarrt.

Die Analyse dieses Präparates ergab, dass der Ester nach der Gleichung:



zu  $\delta$ -Dimethylävalinsäure verseift wurde.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ .

Procente: C 58.33, H 8.33.

Gef. » » 58.16, » 8.16.

Diese Säure krystallisirt aus warmer Ligroinlösung in langen farblosen Nadeln, die zwischen 40–41° schmelzen; sie löst sich leicht in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Dass sie mit der von Fittig<sup>1)</sup> aus Isoheptensäure gewonnenen Säure identisch ist, war durch das Studium einiger Salze leicht zu beweisen.

Dimethylävalinsaures Silber fällt aus der Calciumsalzlösung als weisser voluminöser Niederschlag aus. Es löst sich leicht in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden Schuppen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Ag}$ .

Procente: C 33.46, H 4.38, Ag 43.05.

Gef. » » 33.27, » 4.37, » 43.08.

Dimethylävalinsaures Zink aus freier Säure und Zinkcarbonat erhalten, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in rosettenförmig gruppirten Nadeln.

Analyse: Ber. für  $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3)_2$ .

Procente: C 47.80, H 6.26, Zn 18.63.

Gef. » » 47.33, » 6.32, » 18.59.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 288, 182.

156. R. F. Weinland und O. Lauenstein: Ueber Fluoroxyjodate.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Kgl. Universität München.]

Eingegangen am 2. April: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Die Fähigkeit des Fluors, Sauerstoff in Salzen ganz oder theilweise vertreten zu können, zeigt sich bekanntlich ausser bei den Boraten und den Salzen der Säuren der vierten Gruppe der Elemente (mit Ausnahme der Carbonate) auch bei den Salzen der Säuren der Metalle oder Halbmetalle der fünften Gruppe (Vanadinsäure, Niobsäure, Tantalsäure, Arsensäure, Antimonsäure), sowie bei den Säuren der Metalle der sechsten Gruppe (Chromsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Uransäure). Es erschien möglich, dass auch diejenigen Metalloide der sechsten und siebenten Gruppe, welche, indem sie die höheren Glieder darin bilden, in manchen ihrer Eigenschaften den Metallen sich nähern, nämlich Tellur und Jod, in den Salzen ihrer Säuren Sauerstoff durch Fluor ersetzen können, und es seien im Folgenden die Ergebnisse einer diesbezüglichen Untersuchung über die Jodate kurz mitgetheilt.

Ueber die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Jodsäure und Jodate finden sich in der Literatur nur wenige Angaben. Nach G. Gore<sup>1)</sup> greift wasserfreier Fluorwasserstoff bei  $-18^{\circ}$  bis  $-29^{\circ}$  Kaliumjodat nur in schwachem Grade ohne Abscheidung von Jod an; weiter scheint Gore die Reaction nicht verfolgt zu haben. Ueber das Verhalten der Jodsäure gegen Fluorwasserstoffsäure hat A. Ditte einige Mittheilungen gemacht, worüber wir weiter unten berichten werden. Schliesslich ist zu erwähnen, dass Gore<sup>2)</sup> Jodpentafluorid durch Einwirkung von Jod auf Silberfluorid als farblose, von Wasser unter Bildung von Jodsäure und Fluorwasserstoff zersetzt werdende Flüssigkeit erhalten hat; dies ist auch bis jetzt die einzige mit Sicherheit bekannte Verbindung des Fluors mit einem Halogen.

Wir fanden, dass in Jodaten der Alkalimetalle und des Ammoniums durch Einwirkung einer etwa vierzigprocentigen Fluorwasserstoffsäure ein Atom Sauerstoff durch Fluor ersetzt wird. Die hierbei entstehenden Bifluoroxyjodate zeigen gutes Krystallisationsvermögen. Zu ihrer Darstellung lässt man eine Lösung des betreffenden normalen Jodats in Fluorwasserstoffsäure der oben angegebenen Concentration bei mässiger Wärme verdunsten, wobei sich das Fluoroxyjodat ausscheidet. (Die Lösung der Jodate in der Fluorwasserstoffsäure geht ohne alle äussere Veränderung vor sich.) Die Krystalle werden

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 22, 394 (1869).    <sup>2)</sup> Chem. News 24, 291 (1871).



mit etwas verdünnter Fluorwasserstoffsäure abgewaschen und nach dem Pressen zwischen Filtrirpapier im Vacuum über Stangenkali getrocknet.

**Kaliumdifluoroxyjodat,  $\text{JO}_2\text{F}_2\text{K}$ .**

Das Salz bildet farblose, harte, tafelförmige Krystalle von bis 1 cm Durchmesser mit theilweise abgestumpften Kanten und Ecken. Sie treten meist einzeln auf, zuweilen bilden sie fächerförmige Aggregate. In trockenem Zustande ist das Salz ziemlich beständig und greift Glas kaum an. An der Luft werden die glasglänzenden Krystalle trübe in Folge der durch den Wassergehalt derselben bewirkten Bildung von Jodat und Fluorwasserstoff. Beim Erhitzen im einerseits offenen Röhrchen schmilzt das Salz zu einer zuerst farblosen, sich aber rasch unter Zersetzung gelb färbenden Flüssigkeit; erhitzt man weiter, so verflüchtigen sich Jod und Sauerstoff und ausserdem ein feuchtes Lackmuspapier röthendes Gas, vermuthlich Fluorwasserstoff, welcher seine Entstehung der Luftfeuchtigkeit verdankt; der Rückstand besteht aus Kaliumfluorid, dem wenig Kaliumjodid beigemischt ist. Das Fluorjodat löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser unter Zersetzung zu einer stark fluorwasserstoffsäuren Flüssigkeit. Concentriert man die Lösung, so scheiden sich immer jodsäurereichere, fluorhaltige Salze und schliesslich reine Jodsäure aus; ob diese Salze fluorärmere Jodate oder Gemenge von Jodsäure bezw. Jodaten mit Kaliumfluorid sind, konnten wir bis jetzt nicht entscheiden. Die verdünnte, wässrige Lösung giebt mit Calciumchlorid einen Niederschlag von Calciumfluorid. Beim Erwärmen des Salzes mit Schwefelsäure verflüchtigt sich Fluorwasserstoff. Das Fluorjodat lässt sich aus Fluorwasserstoffsäure unzersetzt umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für  $\text{JO}_2\text{F}_2\text{K}$ .

Procente: J 53.76, F 16.09, K 16.59.

Gef. » » 53.93, » 15.23, » 16.87.

Kaliumbijodat wird durch Fluorwasserstoffsäure nicht als solches fluorirt, sondern in normales Jodat und Jodsäure gespalten, von denen das erstere dann in obiges Bifluoroxyjodat verwandelt wird, welches sich ausscheidet, während die Jodsäure in Lösung bleibt (ber. für  $\text{JO}_2\text{F}_2\text{K}$ : Procente J 53.76; gef. 53.42).

Auch aus einer Lösung von Jodsäure (1 Mol.) in Fluorwasserstoffsäure, der Kaliumfluorid (1 Mol.) zugesetzt worden war, erhielten wir Kaliumdifluoroxyjodat.

Analyse: Ber. für  $\text{JO}_2\text{F}_2\text{K}$ .

Procento: J 53.76, F 16.09, K 16.59.

Gef. » » 53.79, » 15.18, » 16.48.

Da einige Jodate mit Alkalihalogeniden Doppelsalze bilden, untersuchten wir, ob Kaliumdifluoroxyjodat hierzu befähigt sei, erhielten aber aus Lösungen von 1 Mol. des Fluorjodates und 1, bezw. 2 Mol.

Kaliumfluorid in Fluorwasserstoffsäure immer nur das Kaliumdifluor-oxyjodat zurück (ber. für  $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{K}$ : Procente J 53.76; gef. 53.88, 54.20).

Ammoniumdifluoroxyjodat,  $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{NH}_4$ .

Besitzt dieselbe Form, wie das Kaliumsalz und verhält sich auch im Uebrigen (ausgenommen beim Erhitzen) wie dieses.

Analyse: Ber. für  $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{NH}_4$ .

Procente: J 59.03, Fl 17.67,  $\text{NH}_4$  8.41.

Gef. » » 58.99, » 17.05, » 8.35.

Natriumdifluoroxyjodat,  $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{Na}$ .

Lässt man bei der Darstellung dieses Salzes eine Lösung von Natriumjodat in Fluorwasserstoffsäure verdunsten, so scheidet sich zuerst saures fluorwasserstoffsäures Natrium und dann das Fluorjodat in dünnen, sechsseitigen, stets mit einander verwachsenen Täfelchen aus.

Analyse: Ber. für  $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{Na}$ .

Procente: J 57.69, Fl 17.27, Na 10.49.

Gef. » » 57.10, » 16.44, » 11.03.

Salze von Metallen mit schwerlöslichen Fluoriden liessen sich auf diese Art nicht darstellen; es scheiden sich bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf deren Jodate die betreffenden Fluoride aus, während die Jodsäure in Lösung geht (nachgewiesen beim Calcium-, Baryum- und Nickel-Jodat). Ebenso wenig gelang es, das schwerlösliche Silberjodat durch Behandeln mit Fluorwasserstoffsäure in ein Fluorjodat zu verwandeln; es zeigte sich nach mehrtägiger Einwirkung nicht verändert. Unsere Versuche in dieser Richtung sind noch nicht beendet.

Ueber die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Jodsäure schreibt A. Ditte <sup>1)</sup>: »Jodsäure wird von Fluorwasserstoffsäure schon in der Kälte unter Abscheidung von Jod zersetzt; erwärmt man zum Sieden, so verflüchtigt sich das Jod und bei genügendem Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure verschwindet alle Jodsäure; ist dies nicht der Fall, so scheidet sich ein Theil der Jodsäure unverändert wieder aus<sup>2)</sup>.« Nach unsern Beobachtungen löst sich die Jodsäure in Fluorwasserstoffsäure (von etwa 40 Procent) leicht auf, und es findet auch beim Erwärmen keine Zersetzung statt. Verdunstet man die Lösung bis zur Syrupdicke, so scheidet sich die Jodsäure allmählich warzenförmig und frei von Fluor wieder aus. Die Jodausscheidung, welche Ditte beobachtete, wird wohl einer reducirenden Verunreinigung der

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [4] 21, 37, 1870.

<sup>2)</sup> Ditte fügte noch hinzu, dass er später noch weiter hierüber berichten werde; wir konnten aber in seiner zweiten Abhandlung über Jodate (Ann. Chim. Phys. [6] 21, 145. 1890) nichts darüber finden.

Fluorwasserstoffsäure zuzuschreiben sein; andernfalls hätte eine starke Sauerstoffentwicklung stattfinden müssen, von der aber Ditte nichts schreibt.

Die Vermuthung, dass auch in den Perjodaten Sauerstoff durch Fluor ersetzbar sein werde, hat sich bis jetzt nicht bestätigt; Kaliumperjodat ( $\text{JO}_4\text{K}$ ) krystallisirte aus einer Lösung in Fluorwasserstoffsäure unverändert wieder aus. Auch Kaliumpermanganat scheidet sich aus einer Lösung in Fluorwasserstoffsäure unverändert wieder aus. Ebenso verhielten sich, wie zu erwarten, Kaliumchlorat und Kaliumbromat; das letztere zerfällt beim Erwärmen seiner Lösung in Fluorwasserstoffsäure theilweise in Brom und Sauerstoff.

Die Versuche mit den Telluraten haben noch kein bestimmtes Ergebniss geliefert; wir sind noch damit beschäftigt.

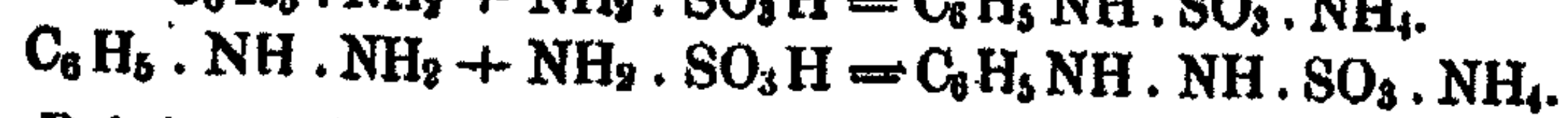
München, den 31. März 1897.

157. C. Paal und Leop. Lowitsch; Ueber Benzylsulfaminsäure und Derivate der Benzylsulfnitrosaminsäure.

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

(Eingegangen am 12. April.)

In zwei vor einiger Zeit erschienenen Mittheilungen wurde von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit F. Kretschmer<sup>1)</sup> und H. Jänicke<sup>2)</sup> gezeigt, dass primäre aromatische Amine und Hydrazine beim Erhitzen mit Amidosulfonsäure in die Ammonsalze von Sulfamin- bzw. Hydrazidosulfon-Säuren übergehen:



Bei Anwendung eines aliphatischen Amins und zwar des *i*-Amylamins nahm die Reaction insofern einen etwas anderen Verlauf, als hierbei nicht das Ammonsalz der betreffenden Sulfaminsäure, sondern in Folge von Massenwirkung des im Ueberschuss vorhandenen Amins *i*-amylsulfaminsaures *i*-Amylamin,  $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$ , entstanden war (loc. cit.)

Um auch das Verhalten eines fettaromatischen Amins gegen Amidosulfonsäure kennen zu lernen, haben wir das Benzylamin in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Wird dieses im Ueberschuss mit Amidosulfonsäure zum Sieden erhitzt, so bildet sich fast nur amidosulfonsaures Benzylamin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Die Umlagerung in das Sulfamin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1241.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 3160.

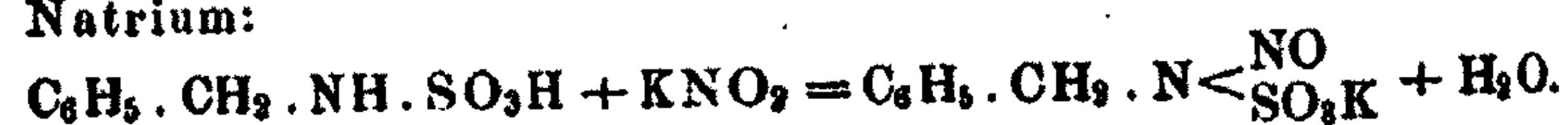


derivat findet glatt erst bei einer über dem Siedepunkt der Base liegenden Temperatur statt und zwar ungefähr bei 200°.

Als das Gemisch von Base und Amidosulfonsäure im zugeschmolzenen Rohr auf die genannte Temperatur erhitzt wurde, entstand in guter Ausbeute benzylsulfaminsaures Benzylamin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_3H \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Benzylamin verhält sich also wie *i*-Amylamin.

Durch Zerlegung des benzylsulfaminsauren Benzylamins in wässriger Lösung mittels Salzsäure gewannen wir die Benzylsulfaminsäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_3H$ , eine gut krystallisierende, ziemlich beständige Substanz.

Durch Einwirkung von Kalium- oder Natrium-Nitrit auf die freie Säure entsteht benzylsulfnitrosaminsaures Kalium bzw. Natrium:



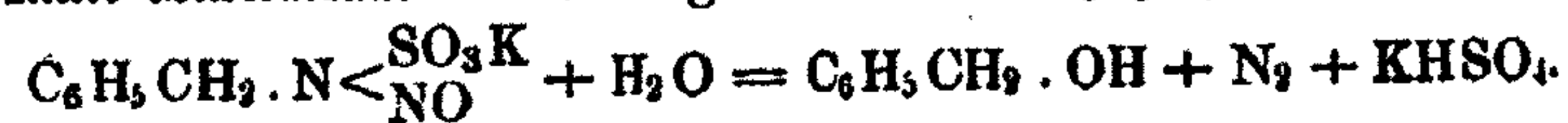
Durch Umsetzung dieser Salze mit den Chlorhydraten organischer Basen, wie *i*-Amylamin, Anilin, *p*-Toluidin,  $\alpha$ -Naphthylamin und Phenylhydrazin stellten wir die entsprechenden Aminalsalze der Benzylsulfnitrosaminsäure dar. Die Nitrosaminsäure selbst in freiem Zustande zu erhalten, gelang nicht.

Die Alkali- wie auch die Aminalsalze dieser Säure krystallisiren gut, zeichnen sich aber durch sehr grosse Zersetzlichkeit und in trockenem Zustande durch mehr oder minder grosse Explosivität aus.

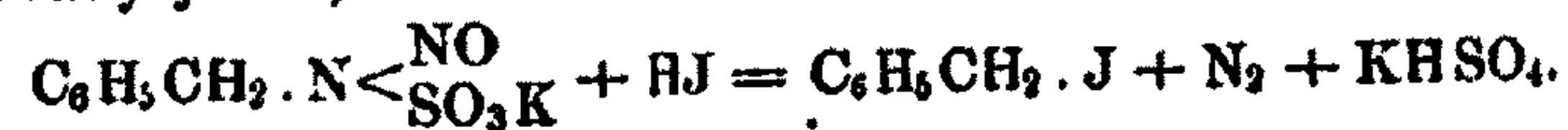
In ihren Reactionen zeigen sie die grösste Aehnlichkeit mit den Diazoverbindungen.

Wenn auch unsere diesbezüglichen Versuche noch keineswegs zum Abschlusse gelangt sind, so berichten wir doch über die bis jetzt erhaltenen Resultate mit Rücksicht auf die kürzlich erschienene Mittheilung E. Bamberger's<sup>1)</sup> über die den Sulfnitrosaminsäuren ähnlich constituirten Nitrosacylamine.

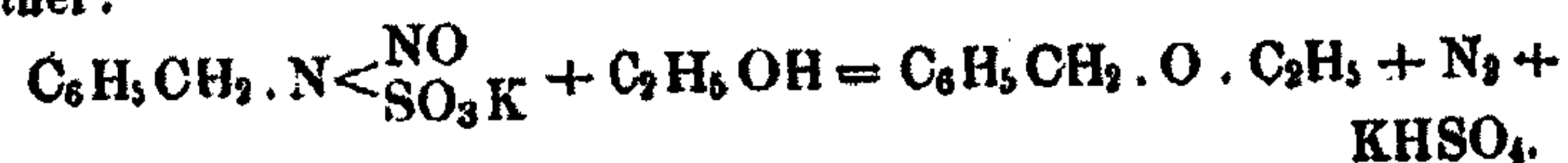
Benzylsulfnitrosaminsaures Kali wird durch Wasser oder verdünnte Mineralsäuren nach folgender Gleichung gespalten:



Conc. Jodwasserstoffsäure wirkt auf das Salz unter Bildung von Benzyljodid, Stickstoff und saurem Kaliumsulfat ein:

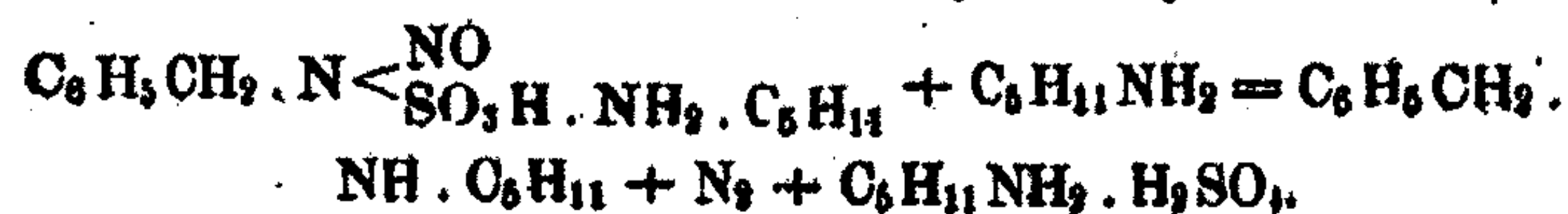


Aethylalkohol verwandelt das Salz quantitativ in Benzyläthyläther:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 366.

Wie wir uns ferner durch einen vorläufigen Versuch überzeugt haben, bildet sich aus benzylsulfnitrosaminsaurem *i*-Amylamin bei Gegenwart von freiem Amylamin Benzyl-*i*-amylamin:

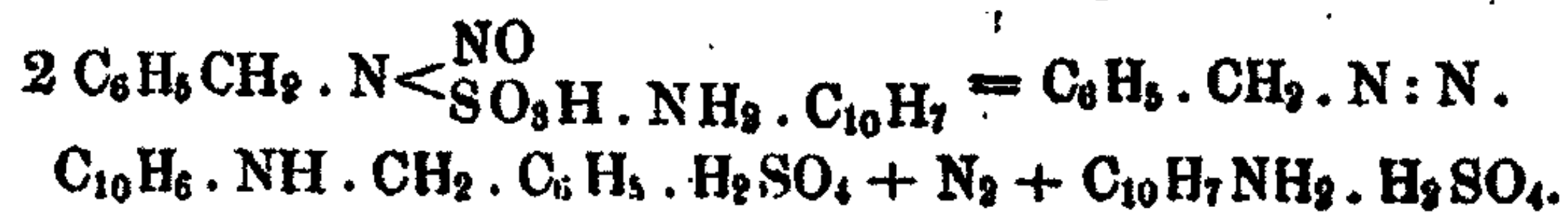


Die Amingruppe des Benzylamins kann demnach durch Ueberführung in den Sulfnitrosaminsäurerest  $\text{N} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{SO}_3\text{H} (\text{K} \cdot \text{Na}) \end{array}$  indirect ersetzt werden durch Hydroxyl, Halogen (J), den Aetherrest ( $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ) und den basischen Rest  $-\text{NH} \cdot \text{R} (\text{NH} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})$ .

Eine eigenthümliche Zersetzung erleidet das benzylsulfnitrosaminsaure  $\alpha$ -Naphthylamin. Wird es in trockenem Zustande erhitzt, so explodirt es unter starker Detonation.

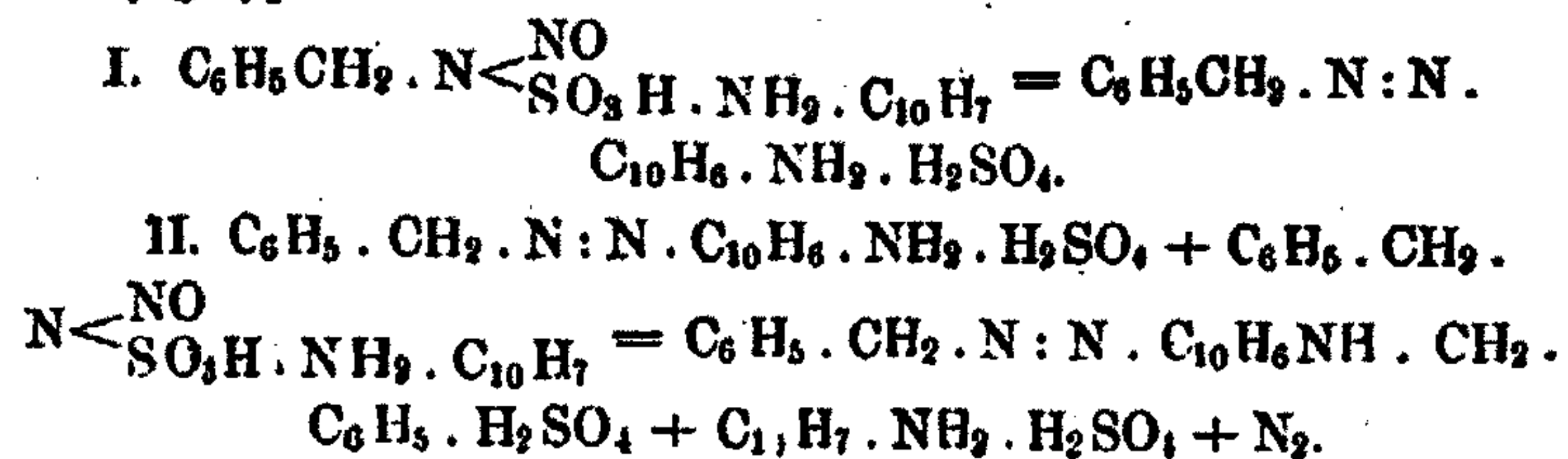
Eines der Explosionsproducte ist ein Azofarbstoff. Wir vermutheten in demselben das Benzylazo- $\alpha$ -naphthylamin. Die Analyse lieferte jedoch Zahlen, welche auf eine complicirtere Zusammensetzung des Farbstoffs hinweisen. Die erhaltenen Resultate stimmen am besten auf die Zusammensetzung eines Benzylazo- $\alpha$ -benzyl-naphthylamins.

Die Bildung dieser Substanz käme auf folgende Weise zu Stande:



Der Process verläuft in zwei Phasen:

Umlagerung in Benzylazonaphthylaminsulfat und hierauf Ersatz eines Wasserstoffatoms im Aminrest des  $\alpha$ -Naphthylamins durch die Benzylgruppe.



Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass diese Reactionen auch in umgekehrter Reihenfolge verlaufen, so dass sich zuerst benzylsulfnitrosaminsaures  $\alpha$ -Benzyl-naphthylamin bildet und dieses hierauf die Umlagerung in den Azofarbstoff erfährt.

Das Auftreten dieser Azoverbindung beobachteten wir auch beim Erwärmen des benzylsulfnitrosaminsauren  $\alpha$ -Naphthylamins in verdünnter, alkoholischer Lösung. Die Umlagerung in den Farbstoff vollzieht sich unter Stickstoffentwicklung. In der Lösung konnten neben

der Azoverbindung auch  $\alpha$ -Naphthylamin und Benzyläthyläther nachgewiesen werden.

Leider liessen die Ausbeuten an Farbstoff sehr zu wünschen übrig. Wir haben aus Mangel an Material die Substanz noch nicht eingehender untersuchen können und geben daher auch unsere Anschauungen über die Constitution dieses Körpers mit Vorbehalt.

**Amidosulfonsaures Benzylamin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ .**

Zur Darstellung des Salzes wurde die fein gepulverte Amidosulfonsäure in wenig Alkohol suspendirt und mit etwas mehr, als der berechneten Menge Benzylamin schwach erwärmt. Beim Erkalten krystallisirt aus der klaren Lösung das Salz in weissen, atlasglänzenden Blättern vom Schmp.  $121^\circ$ . Zusatz von Aether vervollständigt die Ausscheidung. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol. Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SO}_3$ .

Procente: C 41.17, H 5.88, N 18.72, S 15.68.

Gef. » » 41.25, » 6.20, » 18.86, » 15.24.

**Benzylsulfaminsaures Benzylamin,  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ .**

Wie schon eingangs erwähnt, tritt die vollständige Umlagerung des amidosulfonsauren Benzylamins in das Salz der Benzylsulfaminsäure erst bei einer den Siedepunkt des Benzylamins übersteigenden Temperatur ein. Eine theilweise Umlagerung findet zwar auch bei längerem Sieden der Amidosulfonsäure mit Benzylamin statt, denn die durch Fällung mit Aether abgeschiedenen Salze zeigten einen höheren Schmelzpunkt, als das amidosulfonsaure Benzylamin. Eine Trennung des so entstandenen Gemisches erwies sich jedoch als sehr schwierig. Es wurden daher Amidosulfonsäure (1 Th.) und Benzylamin (3 Th.) im zugeschmolzenen Rohr eine halbe Stunde auf  $200^\circ$  erhitzt. Das krystallinisch abgeschiedene Reactionsproduct bestand aus dem in der Ueberschrift genannten Salze.

Noch vortheilhafter in Bezug auf die Ausbeute erwies es sich, erst das amidosulfonsaure Benzylamin darzustellen und dieses mit dem gleichen Gewicht Benzylamin im Einschlussrohr  $\frac{1}{2}$  Stunde auf die angegebene Temperatur zu erhitzen. Das Salz war in Form einer weissen, blätterig-krystallinischen Masse ausgeschieden. Es wurde durch Waschen mit Aether von unangegriffener Base befreit und aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Wir bekamen auf diese Weise das Salz in schönen, langen, zu Drusen vereinigten Prismen vom Schmp.  $179^\circ$ . Aus der Mutterlauge können durch Einengen weitere Mengen des Salzes gewonnen werden. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug ungefähr 70 pCt. der theoretischen Menge. Das



Salz ist in Wasser und Alkohol erheblich schwerer löslich, als das amidosulfonsaure Benzylamin.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{19}N_2SO_3$ .

Procente: C 57.14, H 6.12, N 9.52, S 10.88.

Gef. » » 57.85, » 6.21, » 10.22, » 11.03.

Benzylsulfaminsaures Baryum,  $(C_7H_7.NH.SO_3)_2Ba$ .

Wird benzylsulfaminsaures Benzylamin (1 Theil) in Wasser (10 Theile) heiss gelöst und Chlorbaryum in geringem Ueberschuss zugegeben, so krystallisirt das Baryumsalz der Benzylsulfaminsäure beim Erkalten in farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden Tafeln aus. Das Salz ist frei von Krystallwasser, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{16}N_2S_2O_6Ba$ .

Procente: Ba 26.91.

Gef. » » 26.80.

Benzylsulfaminsäure,  $C_6H_5.CH_2.NH.SO_3H$ ,

wurde durch Zersetzung des benzylsulfaminsauren Benzylamins mit Salzsäure dargestellt. 1 Theil des Salzes wurde in 8 Theilen Wasser gelöst, die Lösung mit Eiswasser gekühlt und concentrirte Salzsäure in geringem Ueberschuss portionsweise zugegeben. Die Flüssigkeit erstarrt in kurzer Zeit zu einem Krystallbrei von weissen Nadeln der freien Säure. Ein grösserer Ueberschuss von Salzsäure ist zu vermeiden, da sich die Krystalle darin wieder auflösen. Die Säure wird durch Absaugen und Aufstreichen auf porösen Thon möglichst von der Mutterlauge befreit und über Schwefelsäure und Aetzkali im evacuirten Exsiccator getrocknet. In vollkommen trockenem Zustande ist die Säure recht beständig. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, fast garnicht in Aether und kann aus ersteren Lösungsmitteln, wenn nicht zu lange erhitzt wird, ohne Zersetzung umkrystallisirt werden. Aus Alkohol-Aether krystallisirt die Säure in schönen, weissen Nadeln, welche bei  $194^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9NSO_3$ .

Procente: C 44.92, H 4.81, N 7.49, S 17.11.

Gef. » » 45.36, » 4.46, » 7.48, » 16.98.

Durch längeres Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren wird die Benzylsulfaminsäure in Benzylamin und Schwefelsäure gespalten.

Das Silbersalz,  $C_7H_9NSO_3Ag$ , wurde durch Behandeln der Säure in wässriger Lösung mit Silbercarbonat dargestellt. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in wenig lichtbeständigen, weissen Nadeln.

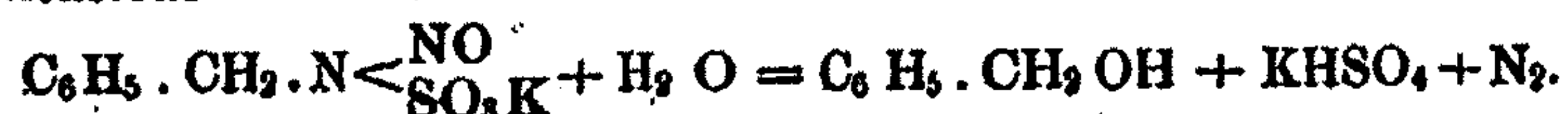
Benzylsulfnitrosaminsäures Kalium,  $C_7H_7 \cdot N \begin{smallmatrix} NO \\ \diagdown \\ SO_3K \end{smallmatrix}$

Wird feingepulverte Benzylsulfaminsäure in wenig Wasser, welches sich in einem mit Kältemischung umgebenen Glasschälchen befindet, suspendirt und festes Kaliumnitrit eingetragen, so beginnt alsbald die Ausscheidung des Kaliumsalzes der Benzylsulfnitrosaminsäure in kleinen, derben, weissen Krystallen. In kurzer Zeit ist die Lösung in einen Krystallbrei verwandelt, welcher auf porösem Thon von der Mutterlauge befreit wird. Das so erhaltene Salz kann infolge seiner Löslichkeit nur mit erheblichem Verlust durch Decken mit wenig Eiswasser von den letzten Mengen anhängenden Nitrits befreit werden. Eine Reinigung durch Umkrystallisiren ist seiner grossen Zersetzlichkeit wegen ausgeschlossen.

In Wasser ist es sehr leicht löslich und lässt sich durch Zusatz von Chlorkalium oder Kaliumnitrit in krystallisirter Form aussalzen. Von Alkohol wird es nur wenig aufgenommen. In wässriger Lösung, in feuchtem Zustande oder beim Uebergiessen des feuchten Salzes mit Alkohol oder Aether tritt rasch unter Gasentwicklung (Stickstoff) schon bei Zimmertemperatur Zersetzung ein. Bei Temperaturen von 0° und darunter erwies sich das Salz bedeutend beständiger. Auch in lufttrockenem Zustande kann es einige Stunden im Dunkeln fast unzersetzt aufbewahrt werden.

Während das gelöste, feuchte oder lufttrockene Salz bei gewöhnlicher Temperatur eine langsam vor sich gehende Zersetzung erleidet, explodirt es in ganz trockenem Zustande bei der geringsten Erschütterung. Als einige Decigramme desselben behufs vollständiger Trocknung für die Analyse einige Zeit im Exsiccator aufbewahrt wurden, trat bei Berührung desselben Explosion ein unter Zerschmetterung des Trockenapparats. Giebt man eine kleine Menge des Salzes in ein Proberöhrchen und nähert dieses einer Flamme, so zersetzt sich die Substanz ebenfalls unter starker Detonation und Ausstossung eines weissen Rauches. Wird eine Spur concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure mit der Substanz in Berührung gebracht, so verpufft sie ebenfalls unter starker Rauchentwicklung. In Folge dieser Eigenschaften ist es nicht möglich, das Salz in ganz reinem und trockenem Zustande zur Analyse zu bringen.

Die Bestimmung des Stickstoffs geschah durch Zersetzen des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure und Auffangen des entwickelten Stickstoffs im Azotometer.



Die Zersetzung wurde in einem Kölbchen ausgeführt, das einerseits mit einem Kohlensäure-Entwicklungsapparat, andererseits mit dem Azotometer in Verbindung stand. Die abgewogene Substanz be-



fand sich in einem Gläschen, das im Kolben in der verdünnten Schwefelsäure aufrecht stand und nach Verdrängung der Luft durch Kohlensäure umgeworfen wurde. Die Zersetzung des Salzes, durch Erwärmen befördert, geht rasch vor sich. Der entwickelte Stickstoff wurde durch einen Kohlensäurestrom in das mit Kalilauge gefüllte Azotometer übergeführt.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_2SO_4K$ .

Procente: N 11.02, S 12.59, K 15.35.  
 Gef. » » 9.99, 9.34, » 11.28, 10.93, » 15.71.

Benzylsulfnitrosaminsaures Natrium,  $C_7H_7.N \begin{smallmatrix} NO \\ SO_3 Na \end{smallmatrix}$ ,

wurde wie das Kaliumsalz dargestellt. Weisse, glitzernde Kryställchen, die sich nach einiger Zeit gelblich färben, in Wasser noch leichter, als das Kaliumsalz löslich sind und daher noch schwieriger in annähernd reiner Form gewonnen werden können.

Im Uebrigen zeigt die Substanz genau die gleichen Eigenschaften wie das Kaliumsalz.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_2SO_4Na$ .

Procente: S 13.44. Na 9.66.  
 Gef. « » 8.95, 9.02, » 10.89, 10.17.

Die benzylsulfnitrosaminsauren Alkalisalze geben mit den Salzen der Erdalkali- und Schwermetalle keine Fällungen.

Wie schon erwähnt, zerfallen die benzylsulfnitrosaminsauren Salze beim Erwärmen in wässriger Lösung in Benzylalkohol, Kaliumbisulfat und Stickstoff. Zur Isolirung des Alkohols wurde nach erfolgter Zersetzung die Lösung im Wasserdampfstrom destillirt und aus dem Destillat der Alkohol durch Sättigen mit Kaliumcarbonat abgeschieden.

Benzylsulfnitrosaminsaures *i*-Amylamin,



wurde durch Umsetzung von sulfnitrosaminsaurem Natrium mit salzsaurem Amylamin in möglichst concentrirter, wässriger Lösung bei 0° dargestellt. Das Amylaminsalz fällt in schönen weissen Blättchen aus, die rasch abfiltrirt und auf porösem Thon getrocknet werden. Um rasche Zersetzung zu vermeiden, müssen nach dem Auftragen der Substanz die Thonscherben in einem durch Eis-Kochsalzmischung kalt gehaltenen Gefäss aufbewahrt werden. In ganz trockenem Zustande verpufft das Salz bei Zimmertemperatur spontan. Zur Analyse konnte daher nur ein noch nicht vollkommen trockenes Präparat Verwendung finden. Die Stickstoffbestimmung geschah in der beim Kaliumsalz angegebenen Weise, wodurch nur der »Diazo«stickstoff, nicht aber



der in Form der Amingruppe im Amylamin enthaltene Stickstoff ermittelt wird.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{21}N_3SO_4$ .

Procente: N 9.24, S 10.56.

Gef. » » 8.64, » 9.49.

**Benzylsulfnitrosaminsaures Anilin,**



wurde wie das vorstehend erwähnte Salz dargestellt. Als Ausgangsproducte dienten Benzylsulfnitrosaminsaures Kalium und Anilinchlorhydrat. Das Salz scheidet sich in weissen Nadeln ab, die in lufttrockenem Zustande bei der geringsten Berührung, manchmal auch spontan mit lautem Knall explodiren. Die Substanz konnte daher auch nur annähernd trocken analysirt werden.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{15}N_3SO_4$ .

Procente: S 10.35.

Gef. » » 9.65.

Als zur Darstellung dieses Salzes einmal an Stelle des Kaliumsalzes benzylsulfnitrosaminsaures Natrium in Anwendung kam, erhielten wir auf Zusatz von salzsaurem Anilin neben etwas weissem Salz eine gelbliche, krystallinische, schwefelfreie Substanz — unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol —, welche als Diazoamidobenzol erkannt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{11}N_3$ .

Procente: N 21.32,

Gef. » » 21.12, 21.21.

Die Entstehung desselben kann auf die Einwirkung des salzsauren Anilins auf das dem sulfnitrosaminsauren Natrium beigemengte Natriumnitrit zurückgeführt werden.

**Benzylsulfnitrosaminsaures Phenylhydrazin,**



krystallisirt auf Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin zur gut gekühlten Lösung des sulfnitrosaminsauren Kaliums in schönen, weissen flachen Nadeln aus, die in kaltem Wasser nur mässig löslich sind. Das Salz ist explosiv. Die Stickstoffbestimmung geschah nicht durch Zersetzung mittels Schwefelsäure, sondern durch Verbrennung der Substanz.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{16}N_4SO_4$ .

Procente: N 17.28, S 9.87.

Gef. » » 17.18, » 9.61.

Benzylsulfnitrosaminsaures *p*-Toluidin,

Dieses Salz, in schon angegebener Weise dargestellt, zeichnet sich durch besonders grosse Zersetzlichkeit aus. Es wurde aus möglichst reinem sulfnitrosaminsaurem Kalium bereitet. Infolge der erheblichen Löslichkeit des Toluidinsalzes in Wasser war die Ausbeute nur gering. Es krystallisiert in weissen Nadeln, die sich auch in Alkohol leicht lösen. Das Salz explodiert schon in feuchtem Zustande, zuweilen ohne jede äussere Veranlassung. Alle Versuche, es in annähernd trockenem Zustande zur Analyse zu bringen, scheiterten an der grossen Explosivität. Eine Schwefelbestimmung des nassen Salzes lieferte, wie zu erwarten, ein viel zu niedriges Resultat.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{17}N_2SO_4$ .

Procente: S 9.90.

Gef. " " 6.95.

Benzylsulfnitrosaminsaures  $\alpha$ -Naphthylamin,

fällt beim Vermischen wässriger Lösungen von salzsaurem  $\alpha$ -Naphthylamin und sulfnitrosaminsaurem Alkali in schwach röthlich gefärbten, in Wasser und Alkohol schwer löslichen Blättchen aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Salz ist verhältnissmässig beständig und lässt sich unzersetzt im Exsiccator aufbewahren, doch ist ebenfalls Vorsicht geboten, da es beim Erwärmen oder bei Berührung mit spitzigen Gegenständen in trockenem Zustande explodiert. So trat z. B. Explosion ein, als eine kleine Menge der Substanz in ein Rohr gefüllt wurde, wobei einige Kryställchen auf den scharfen Rand des Glases fielen.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{17}N_2SO_4$ .

Procente: N 11.64, S 8.91.

Gef. " " 11.90, " 8.81.

Salzsaures Benzylazo- $\alpha$ -benzyl-naphthylamin,

Bringt man das vorstehend beschriebene Naphthylaminsalz im Proberöhrchen durch schwaches Erwärmen zur Explosion, so wird die Substanz zerstäubt und man findet dann die Innenwand des Röhrchens mit blauen Körnchen bedeckt, die sich als das saure Sulfat des Azofarbstoffs, gemengt mit Naphthylaminsulfat, erwiesen. Die Ausbeute ist begreiflicherweise nur gering. In etwas glatterer Art erfolgt die Bildung des Farbstoffs, wenn man die Zersetzung des sulfnitrosaminsauren Salzes mit Hilfe eines Lösungsmittels bewerkstelligt. Wird das Naphthylaminsalz mit Chloroform, Benzol, Aceton oder Alkohol

erwärmt, so färben sich die Lösungen rothviolett, während der grösste Theil des Salzes ungelöst und unverändert bleibt. Essigäther erzeugt eine prächtige blauviolette Färbung.

Als geeignetstes Lösungsmittel zur Darstellung des Azofarbstoffs erwies sich verdünnter Alkohol, mit welchem das Salz längere Zeit schwach erwärmt wurde. Unter Gasentwicklung geht das Salz langsam in Lösung, die sich prächtig purpurroth färbt, und deren Färbung durch ein paar Tropfen Salzsäure in ein tiefes Blau umschlägt. Nach vollständiger Zersetzung des Salzes und Verdunstung des Alkohols wird der Rückstand mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, der die Farbstoffbase, mit Naphtylamin gemengt, aufnimmt. Dieses Gemisch bleibt nach Entfernung des Lösungsmittels als dickes, rothes Oel zurück, das zur Entfernung des Naphtylamins mit sehr verdünnter Salzsäure bei gelinder Wärme digerirt wurde. Der Farbstoff verwandelt sich hierbei in das in blauen Flocken und Körnchen sich abscheidende, in der sauren Flüssigkeit fast unlösliche Chlorhydrat. Es wurde aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von ein paar Tropfen conc. Salzsäure umkrystallisirt. Aus der prächtig blau gefärbten Lösung krystallisirt es in kleinen dunkelblauen Nadelchen, die nicht ganz scharf bei  $224^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute ist wechselnd und beträgt im günstigsten Falle 30–35 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{21}N_3 \cdot HCl$ .

Procente: C 74.32, H 5.68, N 10.83, HCl 9.42.

Gef. » » 75.14, » 6.01, » 10.04, » 9.10.

Wird das blaue Salz in Wasser suspendirt und mit verdünntem Alkali versetzt, so scheidet sich die Farbstoffbase in rothen Flocken ab, die aus Aether in leuchtend rothen Nadeln krystallisiren und sich mit Säuren zusammengebracht in blaue Salze verwandeln.

#### Benzylsulfnitrosaminsaures Kalium und Jodwasserstoff.

Conc. Jodwasserstoffsäure wirkt auf benzylsulfnitrosaminsaures Kali mit explosionsartiger Heftigkeit ein. Das Reactionsproduct wurde nach Zusatz von schwefliger Säure im Wasserdampfstrom destillirt und das Destillat ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein Oel, das nach einiger Zeit Krystalle absetzte. Das Oel besass den intensiven, zu Thränen reizenden Geruch des Benzyljodids, die krystallisirte Substanz ist wahrscheinlich Dibenzyl. Da uns nur eine geringe Menge der Substanz zur Verfügung stand, erwies sich eine Trennung der beiden Verbindungen nicht ausführbar. Wir haben uns daher begnügt, den Jodgehalt des Gemenges zu bestimmen. Dasselbe enthielt 36.27 pCt. J, was einem Gehalt von 62.3 pCt. Benzyljodid in der Mischung entspricht.



### Benzylsulfnitrosaminsaures Kalium und Aethylalkohol.

Wird das Salz in kleinen Mengen mit Aethylalkohol übergossen und erwärmt, so zerfällt es unter heftiger Stickstoffentwicklung in Benzyläthyläther und Kaliumbisulfat. Aldehydgeruch wurde niemals wahrgenommen.

Wendet man eine grössere Quantität des Salzes an (4–5 g), so empfiehlt es sich, zur Milderung der Reaction den Alkohol mit trockenem Aether zu verdünnen. Auch unter diesen Umständen verläuft der Process zuweilen momentan unter schwacher Verpuffung. Nach Verdunstung des unangegriffenen Alkohols und Aethers wird Wasser zugegeben und das ölige Reactionsproduct, das sich mit dem Benzyläthyläther identisch erwies, abgehoben. Der Aether siedet constant bei 185°, besitzt angenehmen, süsslichen Geruch, ist unlöslich in Wasser, mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}O$ .

Procente: C 79.41, H 8.82.

Gef. » » 79.07, » 8.35.

Das Auftreten des Benzyläthyläthers wurde, wie schon erwähnt, auch bei der Umlagerung des benzylsulfnitrosaminsauren  $\alpha$ -Naphthylamins in den Azofarbstoff in alkoholischer Lösung bemerkt.

Im Anschlusse an diese Versuche lag es nahe, das der Benzylsulfnitrosaminsäure ähnlich constituirte Benzylnitrosacetamid,

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot CH_3$ , auf sein Verhalten gegen verschiedene

Reagentien zu prüfen. Wir haben diese Verbindung durch Einleiten von salpetriger Säure in die concentrirte essigsäure Lösung des Benzylacetamids dargestellt. Sie bildet ein gelbes, bei niedriger Temperatur ziemlich beständiges Oel. Ferner haben wir auch ein rein aliphatisches Nitrosacetamid aus dem bei 238° siedenden *i*-Amylacetamid auf dieselbe Weise dargestellt und so das *i*-Amylnitrosacetamid,

$C_5H_{11} \cdot N \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot CH_3$ , ebenfalls als gelbes Oel erhalten. Durch Ein-

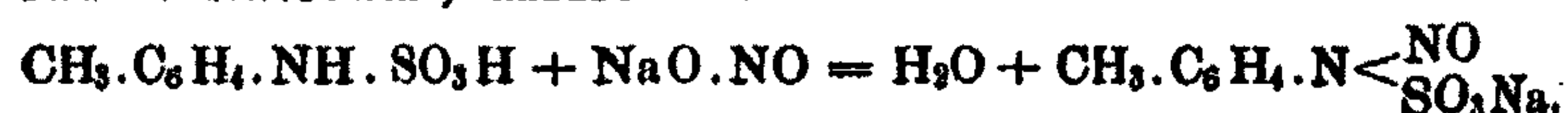
wirkung von Alkohol wurden die entsprechenden Aethyläther  $R \cdot O \cdot C_2H_5$  erhalten. Primäre aliphatische Amine (Allyl- und Amylamin) liefern secundäre Amine (z. B. Benzylamylamin). Schliesslich wurden auch Aldehyde (Butyl- und Benz-Aldehyd, Qenanthol) und Methylendiäthyl- und -diamyläther mit den beiden Nitroacetamiden zur Reaction gebracht. Das Studium der so erhaltenen Producte wurde durch den Eintritt der Ferien unterbrochen; wir hoffen aber bald über diese Versuche eingehender berichten zu können.

158. C. Paal und S. Deybeck: Ueber Derivate der *p*-Tolylsulfnitrosaminsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. April.)

In einer Mittheilung von C. Paal und H. Jänicke<sup>1)</sup> wurde angegeben, dass die freie *p*-Tolylsulfaminsäure in wässriger Lösung mit Natriumnitrit ein krystallisirtes Natriumsalz liefere, welches nach seiner Bildungsweise als *p*-tolylsulfnitrosaminsaures Natrium<sup>2)</sup> anzusehen sei:



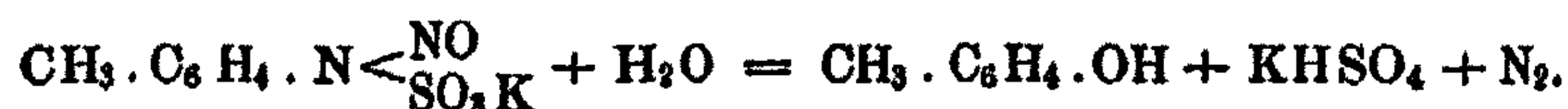
Eine nähere Untersuchung dieses wie auch des Kaliumsalzes hat die Richtigkeit unserer Annahme bestätigt.

Beide Salze zeigen nahezu dasselbe Verhalten wie die benzylsulfnitrosaminsauren Alkalien (s. d. vorhergeh. Mitthlg.), nur sind sie noch weniger haltbar, besitzen dagegen weit geringere Explosivität. In ihren Reactionen zeigen die Salze grosse Aehnlichkeit mit den Diazoverbindungen, eine Eigenschaft, die bei vergleichender Betrachtung der drei Formelbilder:

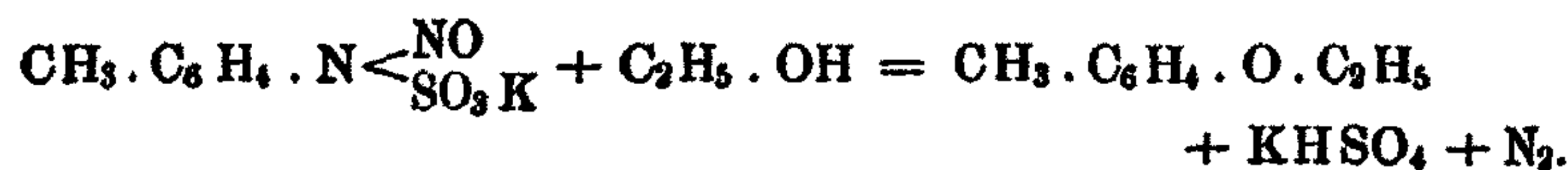


nichts Ueberraschendes bietet.

Durch Wasser werden die *p*-tolylsulfnitrosaminsauren Salze in *p*-Kresol, Alkalibisulfat und Stickstoff zerlegt:

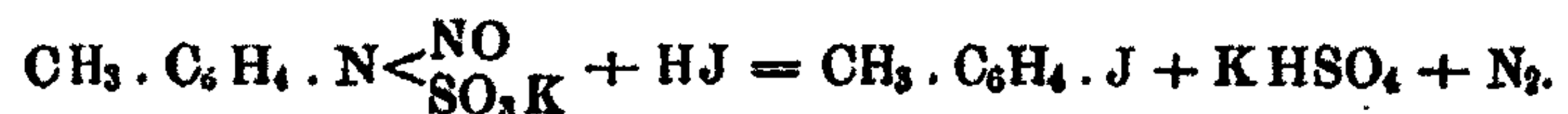


Aethylalkohol erzeugt *p*-Kresyläthyläther:



In derselben Weise wirken auch Phenole, z. B.  $\beta$ -Naphthol. Die Reactionen verlaufen aber weniger glatt, als beim entsprechenden Benzylderivat (loc. cit.).

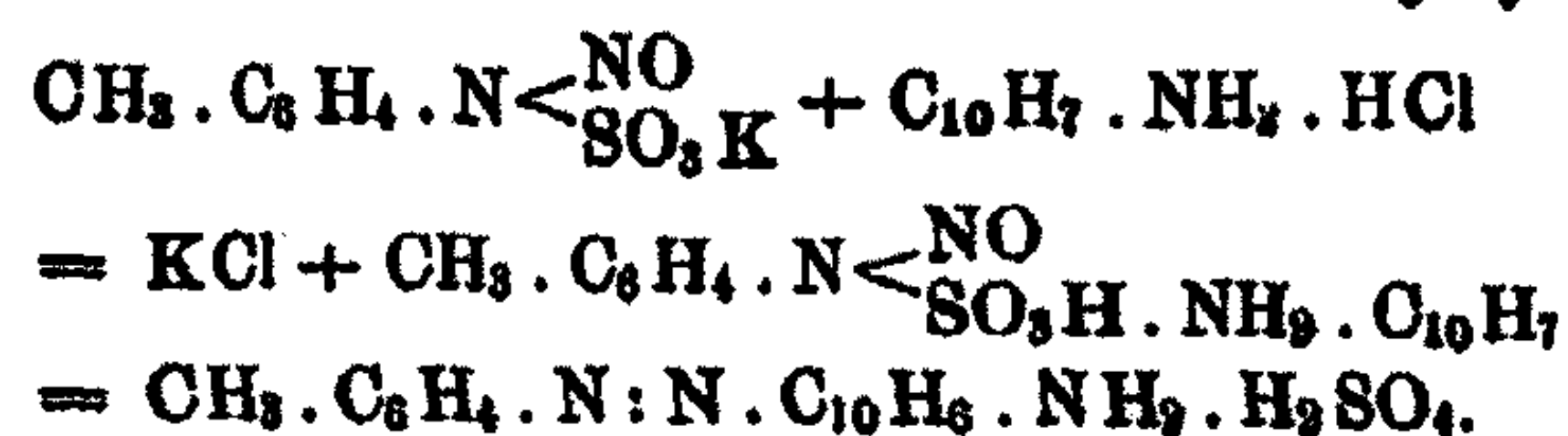
Jodwasserstoffsäure wirkt auf das sulfnitrosaminsaure Salz unter Bildung von *p*-Jodtoluol:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3160.

<sup>2)</sup> In der erwähnten Mittheilung ist in Folge eines Schreibfehlers das Salz als »phenylnitrosaminsulfonsaures Natrium,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$ « bezeichnet worden.

Sehr leicht vollzieht sich die Bildung eines Azofarbstoffs, und zwar des *p*-Toluolazo- $\alpha$ -naphthylamins, beim Zusammenbringen des sulfnitrosaminsauren Salzes mit salzsaurem  $\alpha$ -Naphthylamin:



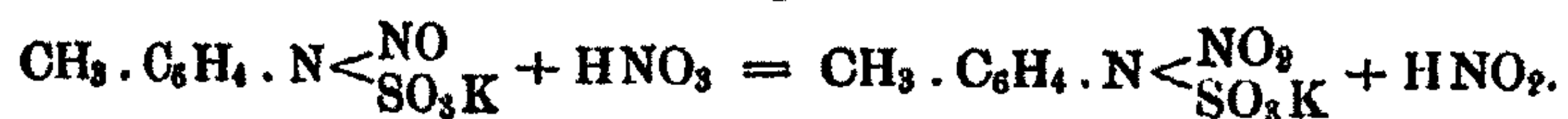
Das Zwischenproduct — *p*-tolylsulfnitrosaminsaures  $\alpha$ -Naphthylamin — war nicht fassbar; es tritt augenblicklich die Umlagerung in die Azoverbindung ein. Dadurch, wie auch durch die glattere Bildung des Azofarbstoffs unterscheiden sich die *p*-tolylsulfnitrosaminsauren Salze von den benzylsulfnitrosaminsauren Alkalien, aus denen sich auch das Zwischenproduct, das ziemlich beständige  $\alpha$ -Naphthylaminsalz, leicht darstellen lässt (s. d. vorsteh. Mitthlg.).

Die Versuche über das Verhalten der *p*-tolylsulfnitrosaminsauren Salze gegen die Salze primärer aliphatischer und aromatischer Amine sind noch nicht abgeschlossen. Wir führen nur an, dass sich z. B. beim Zusammenbringen des Alkalisalzes mit salzsaurem Anilin das nur in der Kälte kurze Zeit haltbare Anilinsalz



in farblosen Krystallen darstellen lässt.

Wird *p*-tolylsulfnitrosaminsaures Kalium in abgekühlte Salpeterschwefelsäure eingetragen, so löst es sich darin unter Entwicklung nitroser Gase. Es schien nicht ausgeschlossen, dass hierbei eine Verdrängung des Nitrosylrestes durch die Nitrogruppe stattfinden könnte. Die Isolirung des Reactionsproductes gelingt durch Eintragen der Lösung in stark abgekühlten Alkohol-Aether, wodurch es in weissen Blättchen gefällt wird, die sich im Gegensatz zur Nitrosoverbindung recht beständig zeigten. Wir vermutheten in dem Körper ein Gemisch von *p*-Tolylsulfnitraminsäure und Kaliumbisulfat. Die Verbindung erwies sich aber der Hauptsache nach als ein organisches Kaliumsalz. Das Verhalten der Substanz gegen Lösungsmittel und das Ergebniss der Analyse weisen darauf hin, dass in ihr *p*-tolylsulfnitraminsaures Kalium mit einer geringen Beimengung von saurem schwefelsauren Kali vorliegt:



*p*-Tolylsulfaminsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ .

Darstellung und Eigenschaften dieser Säure sind schon in einer früheren Mittheilung beschrieben worden (loc. cit.). Während die aus wässrigen Lösungen auskrystallisirte Säure den unscharfen Schmelz-



punkt 175—190° zeigt, schmilzt die in Methyl- oder Aethyl-Alkohol gelöste und daraus durch Aether in Nadeln abgeschiedene Substanz ungefähr bei 115°. Versetzt man ihre alkoholische Lösung mit etwas alkoholischem Ammoniak, so tritt eine durch Abscheidung von Ammonsulfat hervorgerufene Trübung ein. Aus dem Filtrat krystallisirt reines *p*-Tolylsulfaminsaures Ammon (loc. cit.). Durch das Lösen der Säure in Methyl- oder Aethyl-Alkohol ist demnach eine theilweise Spaltung eingetreten, wodurch ihr Schmelzpunkt herabgedrückt wird.

Das Silbersalz,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{Ag}$ , durch Behandeln der Säure in wässriger Lösung mit Silbercarbonat dargestellt, krystallisirt in schwach grau gefärbten Schuppen, die sich leicht in Wasser, fast gar nicht in Alkohol lösen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NSO}_3\text{Ag}$ .

Procente: Ag 36.73.

Gef. » » 36.93.

*p*-Tolylsulfnitrosaminsaures Kalium,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{SO}_3\text{K} \end{smallmatrix}$ .

Die Darstellung geschah in der bei Beschreibung der benzylsulfnitrosaminsauren Alkalisalze angegebenen Weise (s. die vorsteh. Mitthlg.). Das Salz ist leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol löslich. Eine Reinigung des Salzes durch Decken mit Eiswasser ist daher nur unter grossem Substanzverlust ausführbar. Durch Chlorkalium oder Kaliumnitrit wird das Salz aus conc. wässriger Lösung abgeschieden. Es krystallisirt in weissen, derben Kryställchen, die bei Zimmertemperatur kaum eine Viertelstunde haltbar sind. Bei 0° gelingt es, das Salz ungefähr eine Stunde unzersetzt zu erhalten. Das trockne Salz verpufft beim Erwärmen oder bei Berührung mit concentrirten Mineralsäuren.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{SO}_4\text{K}$ .

Procente: K 15.35.

Gef. » » 14.51, 16.06.

*p*-Tolylsulfnitrosaminsaures Natrium,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{smallmatrix}$ .

Das Salz ist in Wasser noch leichter löslich, als das Kaliumsalz. Auch von Alkohol wird es ziemlich reichlich aufgenommen. Aus Wasser scheidet es sich in kleinen, weissen, würfelförmigen Krystallen ab, die in ihrem Verhalten vollkommen dem Kaliumsalz gleichen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{SO}_4\text{Na}$ .

Procente: Na 9.66.

Gef. » » 10.46.

Die wässrigen Lösungen beider Salze werden durch Baryum- und Silber-Salze nicht gefällt.

Wendet man zur Darstellung der sulfnitrosaminsauren Salze keine ganz reine Tolylsulfaminsäure an oder sorgt man nicht für hinreichende Kühlung, so erhält man stets als Nebenproduct eine in Wasser unlösliche, in Aether und Alkohol leicht lösliche, in gelben Nadeln vom Schmp. 121° krystallisirende Substanz, die mit Diazo-amido-*p*-toluol identificirt wurde. Seine Entstehung ist auf eine Verunreinigung der Sulfaminsäure mit *p*-Toluidinsulfat zurückzuführen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{15}N_3$ .

Procente: N 18.66.

Gef. » » 18.23.

Durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf eine kalte, concentrirte wässrige Lösung von *p*-tolylsulfnitrosaminsaurem Kali wurde das Anilinsalz der *p*-Tolylsulfnitrosaminsäure,



in weissen, glänzenden Blättchen erhalten, die sich nach kurzer Zeit zersetzen.

#### Einwirkung von Wasser auf *p*-tolylsulfnitrosaminsaures Kalium.

Wässrige Lösungen der sulfnitrosaminsauren Salze zersetzen sich schon nach kurzer Zeit unter Stickstoffentwicklung. Durch Erwärmen wird der Process sehr beschleunigt. Im Gegensatz zum benzylsulfnitrosaminsauren Salz nimmt beim Tolylderivat die Zersetzung keinen sehr glatten Verlauf; als Nebenproducte treten stets amorphe, nicht flüchtige Körper in erheblicher Menge auf. Zur Isolirung des gebildeten *p*-Kresols wurde nach erfolgter Zersetzung des Salzes mit Wasserdampf destillirt und das Destillat ausgeäthert. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleibende Rückstand lieferte ein in Aetzkali lösliches bei 190—200° siedendes, gelbliches Oel, dessen wässrige Lösung durch Eisenchlorid blau gefärbt wurde. Zur sicheren Identificirung wurde das Oel durch Schütteln seiner alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid in *p*-Kresylbenzoat,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ , übergeführt, welches aus verdünntem Alkohol in schönen, weissen, bei 71—72° schmelzenden Nadeln krystallisirte.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}O_2$ .

Procente: C 79.24, H 5.66.

Gef. » » 79.09, » 5.63.

#### Aethylalkohol und *p*-tolylsulfnitrosaminsaures Kalium.

Wie eingangs bemerkt, wirkt Alkohol auf die Nitrosoverbindung, besonders rasch beim Erwärmen, zersetzend ein unter Bildung von

Stickstoff, Kaliumbisulfat und *p*-Kresyläthyläther,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure erhöht die Ausbeute an letzterem.

Nach dem Verdunsten des überschüssigen Alkohols wurde der Aether im Wasserdampfstrom übergetrieben und so als angenehm riechendes, in Wasser und Natronlauge unlösliches, orange gefärbtes Oel erhalten, das bei  $186-188^\circ$  unzersetzt siedet. Es gelang nicht, den Aether von der färbenden Beimengung zu befreien. Aus diesem Grunde ergab auch die Analyse kein mit der Theorie genau übereinstimmendes Resultat. Die Ausbeute beträgt ungefähr 30 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ .

Procente: C 79.41, H 8.82.

Gef. » » 78.22, 78.39, » 8.21, 8.82.

Bei der Einwirkung von Phenol auf das sulfnitrosaminsaure Salz wurde ein flüchtiges, farbloses, süßlich riechendes, in ätzendem Alkali unlösliches Oel erhalten, das als *p*-Kresylphenyläther anzusehen ist. Der Versuch wurde vorläufig nur mit einer geringen Substanzmenge ausgeführt.

#### $\beta$ -Naphthol und *p*-tolylsulfnitrosaminsaures Kali.

$\beta$ -Naphthol bildet mit dem Nitrososalz *p*-Kresyl- $\beta$ -naphthyläther  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ . Zur Darstellung desselben wird Naphthol (Ueberschuss) in wenig Benzol gelöst, das Salz in Lösung eingetragen und bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt. Die Masse färbt sich hierbei intensiv roth. Nach beendeter Reaction wurde die Benzollösung mit Wasser, dann wiederholt mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, um unangegriffenes  $\beta$ -Naphthol und den eventuell entstandenen Oxyazofarbstoff zu entfernen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb der Aether als rothe, krystallinische Masse, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Wir erhielten so schöne, rothe, bei  $135^\circ$  schmelzende Nadeln, welche unzersetzt bei hoher Temperatur destilliren und sich frei von Stickstoff erwiesen. Die färbende Beimengung liess sich nicht vollständig entfernen.

Die Substanz wird von kaltem Alkohol mässig, von Benzol leichter gelöst.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 30–40 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$ .

Procente: C 87.18, H 5.99.

Gef. » » 87.07, » 6.48.

#### Jodwasserstoff und *p*-tolylsulfnitrosaminsaures Kalium.

Trägt man das Salz in auf  $0^\circ$  abgekühlte, conc. Jodwasserstoffsäure ein, so erfolgt heftige Reaction. Die Zersetzung ist ohne



äußere Wärmezufuhr in kurzer Zeit beendigt. Man versetzt mit Wasser und zur Beseitigung von freiem Jod mit schwefeliger Säure und destillirt die schwach alkalisch gemachte Flüssigkeit im Wasserdampfstrom. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, welcher nach dem Verdunsten einen krystallinischen Rückstand von *p*-Jodtoluol hinterlässt. Durch Umkrystallisiren wurde es in bei 33° schmelzenden, weissen Blättchen erhalten.

*p*-Toluolazo- $\alpha$ -naphthylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2$ .

Wird eine wässrige Lösung von salzsaurem  $\alpha$ -Naphthylamin (1 Mol.) zu einer ebensolchen des Kaliumsalzes (1 Mol.) gegossen, so fällt sofort der Azofarbstoff als saures Sulfat in dunkelblauen Flocken aus, die man abfiltrirt und in verdünnter Natronlauge suspendirt. Das Salz wird dadurch in die freie Farbbase verwandelt, die sich als rothflockiger Niederschlag absetzt, der etwas freies Naphthylamin enthält.

Zur Reinigung wurde der Farbstoff mit sehr verdünnter Salzsäure bei gelinder Wärme digerirt, wodurch  $\alpha$ -Naphthylamin in Lösung geht, während das blaue Chlorhydrat der Azoverbindung ungelöst bleibt.

Das Salz löst sich in Alkohol mit prächtiger rothvioletter Farbe, die auf Zusatz von wenig Salzsäure in Blau umschlägt. Durch Krystallisation aus verdünntem salzsäurehaltigem Alkohol bekamen wir das Chlorhydrat in sehr kleinen, schwarzblauen Nadeln vom Schmp. 162—164°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ .

Procente: C 68.57, H 5.38, N 14.12, HCl 12.30.

Gef. » » 68.94, » 5.48, » 14.31, » 12.61.

*p*-Tolylsulfnitraminsäures Kalium,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3 \end{matrix} \text{K}$ .

In auf  $-5^\circ$  abgekühlter Salpetersäure löst sich das Nitrososalz unter schwacher Entwicklung rother Dämpfe langsam auf. Durch Verdünnen mit dem mehrfachen Volum Wasser erhält man eine klare, schwach gelb gefärbte Lösung, die sich tagelang ohne merkliche Veränderung aufbewahren lässt. Erhitzt man eine Probe dieser Lösung, so trübt sie sich unter Abscheidung eines gelben, etwas flüchtigen Oels, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt und sich sehr leicht in Alkohol und Aether löst. Die Substanz besteht aus einem Gemenge von Mono- und Dinitro-Kresol, aus welchem sich leicht durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol das bei 83° schmelzende 3,5-Dinitrokresol isoliren lässt. Während die saure, wässrige Lösung des ursprünglichen Nitrirungsproductes erst beim

Erhitzen Zersetzung erfährt, ist sie gegen Alkali auch in der Kälte sehr empfindlich. Die Lösung setzt beim Uebersättigen mit Natronlauge unter Gasentwicklung und Auftreten eines dunkelgefärbten Schaumes amorphe Flocken in reichlicher Menge ab, aus denen nichts Krystallisirbares gewonnen werden konnte.

Um die bei der Nitrirung des *p*-tolylsulfnitrosaminsauren Kaliums sich bildende Substanz zu isoliren, wurde das Salz in kleinen Antheilen in ein auf  $-15^{\circ}$  abgekühltes Gemisch von 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und 2 Th. farbloser, concentrirter Salpetersäure eingetragen. Das Salz geht in Lösung, wobei die Flüssigkeit eine dunkle Farbe annimmt, ein Zeichen, dass ein geringer Theil der Substanz eine tiefer greifende Veränderung erleidet. Die Lösung wird hierauf in das 15—20-fache Volum einer Mischung von 2 Th. absolutem Alkohol und 1 Th. Aether, die ebenfalls auf  $-15^{\circ}$  abgekühlt wurde, unter Schütteln portionsweise eingetragen. Das Reactionsproduct fällt in weissen, glänzenden Flittern aus, die abfiltrirt, mit Aether gewaschen und im evacuirten Exsiccator getrocknet wurden. Die Substanz ist viel beständiger, als das sulfnitrosaminsaure Salz.

Vor Licht geschützt lässt sie sich in trockenem Zustande längere Zeit unzersetzt aufbewahren, am Licht färbt sie sich oberflächlich gelb. Beim Erhitzen verkohlt die Substanz unter Ausstossung weisser Dämpfe.

In der Voraussetzung, dass in ihr ein Gemenge von Kaliumbisulfat und freier *p*-Tolylsulfnitraminsäure vorliegen würde, versuchten wir durch Behandlung mit Alkohol eine Trennung von dem anorganischen Bestandtheil zu erreichen. Der Körper erwies sich auch in heissem Alkohol schwer löslich, beim Erkalten und auf Zusatz von Aether fiel eine Substanz aus, die vom ungelöst bleibenden Theil nicht zu unterscheiden war und auch dieselbe Zusammensetzung besass. Freie Säure konnte somit nicht vorhanden sein. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser. Die Lösung ist farblos. Mit Silbernitrat tritt keine Fällung ein. Chlorbaryum erzeugt einen geringfügigen Niederschlag von Baryumsulfat. Dieses Verhalten in Uebereinstimmung mit dem Ergebniss der Analyse führt zu der Annahme, dass in dem Präparat *p*-tolylsulfnitraminsaures Kalium mit einer Beimischung von etwas Kaliumbisulfat, dieses von einer weitergehenden Zersetzung des ursprünglichen Nitrososalzes herrührend, vorliegt.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_2SO_5K$ .  
 Procente: C 31.11, H 2.59, N 10.37, K 14.44.  
 Gef. » » 29.68, » 2.73, » 9.48, 11.10, 9.46, » 14.79, 13.59.

Wird die wässrige Lösung des Salzes zum Sieden erhitzt, so trübt sie sich unter geringer Gasentwicklung und Ausscheidung eines gelblichen, halbfesten Körpers, dessen Untersuchung noch aussteht.



Versuche, durch Nitrirung der *p*-Tolylsulfaminsäure oder ihres Ammonsalzes zur *p*-Tolylsulfnitraminsäure zu gelangen, haben bis jetzt kein positives Resultat ergeben.

Ein Theil der angewandten Substanz wurde unverändert wiedergewonnen, der andere war einer tiefergehenden Zersetzung anheimgefallen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

159. Arthur Lachmann:

Die Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenyljodidchlorid.

(Eingegangen am 12. April.)

Willgerodt<sup>1)</sup> hat unlängst die Einwirkung von Quecksilberphenyl und -äthyl auf Phenyljodidchlorid beschrieben; seine Versuche wurden bei Gegenwart von Wasser vorgenommen, wobei er neben anderen Producten auch Jodoniumverbindungen erhielt. Vor längerer Zeit hatte ich Zinkäthyl mit dem Jodidchlorid reagiren lassen und die Versuchsergebnisse vor einem Jahre<sup>2)</sup> kurz mitgetheilt. Da Wasser hierbei natürlich ausgeschlossen sein musste, und die Reaction auch wesentlich anders verläuft, als mit den Quecksilberverbindungen, wird eine etwas ausführlichere Beschreibung meiner Beobachtungen vielleicht von Interesse sein.

Die genannten Körper reagiren äusserst heftig miteinander, so dass vorsichtig in verdünnter Benzollösung gearbeitet werden muss. Man verdünnt das Zinkäthyl mit dem Benzol und trägt das Jodidchlorid langsam ein, wobei zuerst mit Wasser gekühlt wird; zum Schluss wird häufig eine gelinde Erwärmung auf dem Wasserbade nöthig sein, um die Reaction zu Ende zu führen. Es tritt nur minimale Gasentwicklung ein; das eingetragene Krystallpulver schwillt zu amorphen Flocken auf, die sich dann rasch auflösen. Zum Schluss hat man eine schmutzig-gelbe, mit wenigen Flocken durchsetzte Flüssigkeit.

Versuch I. 2.7 g Zinkäthyl und 5.8 g Jodidchlorid wurden in Reaction gebracht. Das Gemisch wurde in Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Zinkverbindungen (Hydroxyd und Oxychlorid) durch Säure gelöst, sodann mit Aether ausgezogen und der Auszug fractionirt. Es wurden 3.5 g bei 185°—186° siedendes Oel erhalten; berechnet für vollständige Zurückführung in Jodbenzol 4.3 g.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 80, 56.

<sup>2)</sup> Amer. chem. Journal 18, 374.



Versuch II. Das in der wässrigen Lösung, sowie in der Fällung als Ion enthaltene Chlor wurde bestimmt; es kamen in Anwendung gleiche Molekeln der reagirenden Körper. Auf Gesamtchlor bezogen, wurden in der Lösung 32.9 pCt., in der Fällung 9.8 pCt. gefunden; Summa: 42.7 pCt.

Versuch III. Wie II, aber mit grossem Ueberschuss an Zinkäthyl. Gef. in der Lösung 19.5 pCt., in der Fällung 27.2 pCt., Summa: 46.7 pCt.

Durch diese Resultate trat die Reaction aus dem Rahmen der geplanten Untersuchung; es wurden daher keine weiteren genauen Versuche angestellt. Es seien nur noch zwei mitgetheilt.

Versuch IV. Die Reaction wurde in Xylollösung vorgenommen und das Gemisch zum Schluss einige Zeit auf 70° erwärmt; die entweichenden Dämpfe gingen zuerst durch einen aufsteigenden Kühler, darauf durch eine Kältemischung. Es wurden 0.5 g Chloräthyl aus 10 g Jodidchlorid erhalten; berechnet 2.3 g. Der durch den Apparat bedingte Verlust kann nur gering gewesen sein.

Versuch V. Die rückständige Flüssigkeit von IV schied beim Erkalten einen festen, gelblichen Körper ab. Flüssigkeit und fester Körper wurden getrennt und mit Wasser behandelt. Beide schieden hierbei Jodbenzol ab; die Lösung gab 2.5 g, die feste Substanz etwa 4.5 g.

Das Ergebniss der Untersuchung lässt sich folgendermaassen zusammenfassen: Zinkäthyl und Phenyljodidchlorid bilden mit einander ein Additionsproduct, unter Entbindung von Chloräthyl. Diese Chloräthylbildung verläuft nicht quantitativ. Von Wasser wird das Additionsproduct sofort zersetzt; dabei wird Jodbenzol so gut wie vollständig wiedergewonnen. Etwa die Hälfte des Gesamtchlors findet sich als Zinksalz vor; von dem übrigen Chlor lässt sich nichts Bestimmtes aussagen. Es sei noch besonders erwähnt, dass in keinem Falle die wässrigen Lösungen mit Jodkalium Fällungen gaben, noch mehr als minimale Spuren organischer Substanzen enthielten.

Eine Synthese fett-aromatischer Jodoniumbasen auf diesem Wege erscheint demnach wenig aussichtsvoll; es liegt nicht in meiner Absicht, darauf hinführende Versuche wieder aufzunehmen.

University of Michigan, den 31. März 1897.

160. J. N. Lehmkuhl: **Synthese des 3-Isopropylisochinolins und des 3-Butylisochinolins** <sup>1)</sup>).

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. April.)

Unter Benutzung der von S. Gabriel und A. Neumann <sup>2)</sup> angegebenen Methode der Darstellung alkylirter Isochinoline, nach welcher von F. Damerow <sup>3)</sup> resp. J. M. Albahary <sup>4)</sup> das Aethyl- resp. Propyl-Isochinolin bereitet worden sind, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel die beiden in der Ueberschrift genannten Basen synthetisirt.

I. *3-Isopropylisochinolin.*

*Einwirkung von Isobuttersäureanhydrid auf o-Cyanbenzylcyanid.*

25 g o-Cyanbenzylcyanid werden mit 50 g Isobuttersäureanhydrid in einem mit Luftkühler versehenen Kolben gelinde erwärmt, bis klare Lösung eingetreten ist. Alsdann schüttet man 13 g entwässertes isobuttersaures Natrium ein und erwärmt das Gemisch im Oelbade eine Stunde auf 150°, wobei das Natriumsalz fast völlig in Lösung geht. Hierauf wird der Kolbeninhalt in 2 L heisses Wasser gegossen und tüchtig durchgeschüttelt. Nach dem Erkalten erstarrt die ungelöste, ölige Substanz zu einer harten schwarzen Krystallmasse, welche man nach dem Abgiessen der überstehenden wässrigen Flüssigkeit mit etwas kaltem Alkohol zu einem Brei zerreibt und auf Thon trocknet. Die Ausbeute beträgt 25 pCt. der Theorie. Die auf diese Weise gewonnenen, nadelförmigen, leicht gefärbten Krystalle sind noch nicht rein, schmelzen bei ungefähr 94° und sind löslich in Ligroin und Alkohol. Als ich versuchte, eine weitere Reinigung durch Anflösen in heissem Alkohol zu erzielen, schossen nach dem Erkalten der Lösung Krystalle an, welche erst bei 140° schmolzen und in Ligroin nicht mehr löslich waren. Erhitzt man diese Krystalle vom Schmelzpunkt 140° eine Stunde im Wasserbade, oder lässt man sie mehrere Wochen im Exciccator über Schwefelsäure stehen, so erfährt ihr Schmelzpunkt eine bedeutende Erniedrigung.

Wird als Umkrystallisationsmittel der auf Thon getrockneten Substanz dagegen Ligroin statt Alkohol gebraucht, so bekommt man farblose nadelförmige Krystalle, welche bei 94° scharf schmelzen und nach dem Erhitzen oder Stehen über Schwefelsäure keine Aenderung des Schmelzpunktes zeigen. Sie sind leicht löslich in Aceton, Benzol, Eisessig, Essigäther, Aether und Alkohol.

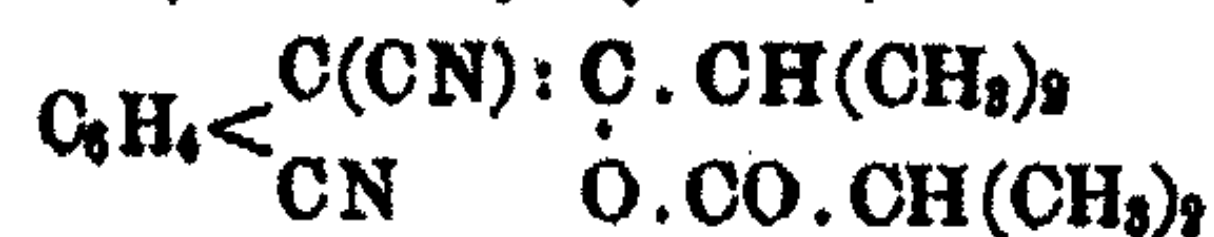
<sup>1)</sup> Auszug aus der Inaug.-Diss. des Verfassers, Berlin 1897.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3563.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 2282.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 2391.

Den Elementar-Analysen zufolge ist diese Substanz das erwartete  $\psi$ -Diisobutyryl-*o*-cyanbenzylcyanid,



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ :  
 Procente: C 72.34, H 6.38, N 9.93,  
 Gef. » » 72.52, 72.48, » 6.57, 6.79, » 9.59, 9.55.

Die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten Substanz vom Schmelzpunkt  $140^\circ$  ergab dagegen folgende Zahlen, welche zeigen, dass die eben genannte Substanz ein Molekül Alkohol fixirt hat:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ :  
 Procente: C 69.51, H 7.31, N 8.58.  
 Gef. » » 68.96, 69.56, » 7.40, 7.52, » 8.62.

Der Krystallalkohol wird beim Stehen über Schwefelsäure oder beim Erhitzen wieder abgegeben.



Für die Umsetzung in Isopropylcyanisocarbostyryl kann man die rohe  $\psi$ -Isodibutyrylverbindung benutzen, welche gewonnen wird, indem man das Product der Umsetzung von Buttersäureanhydrid mit Cyanbenzylcyanid, wie oben beschrieben, mit etwas Alkohol anrührt und auf Thon trocknet.

10 g dieses Körpers werden mit 80 ccm Wasser und 25 ccm dreissigprocentiger Kalilauge unter Umrühren einige Minuten auf offener Flamme erhitzt; alsdann fügt man, ohne die Erhitzung zu unterbrechen, allmählich in kleinen Portionen 50 ccm 96-procentigen Alkohol zu. Nach kurzer Zeit ist eine klare rothe Flüssigkeit entstanden.

Der Alkohol wird nunmehr verjagt, wobei sich ein rothes Oel abscheidet. Man lässt die Flüssigkeit unter Zusatz von 100 ccm Wasser erkalten; das ausgeschiedene Oel erstarrt hierbei zu einer Krystallmasse, welche nach einigen Stunden abfiltrirt wird (Substanz A).

Das rothe Filtrat wird heiss mit verdünnter Salzsäure übersättigt, wobei ein gelblicher, voluminöser Niederschlag ausfällt und der Geruch nach Buttersäure auftritt.

Die Fällung wird nach völligem Erkalten abfiltrirt und stellt getrocknet eine gelbe, kreideähnliche Masse dar. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man die Verbindung in schwach gelben, nadel-förmigen Krystallen, die bei  $227-229^\circ$  unter Braunfärbung schmelzen und aus Isopropylcyanisocarbostyryl bestehen. Der Körper ist wenig löslich in Ligroin und Aether, gut in Eisessig, Essigäther, Benzol,



Aceton, Aethyl- und Methyl-Alkohol. Die Ausbeute beträgt 80 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{19}N_2O$ .

Procente: O 78.58, H 5.66, N 18.20.

Gef. » » 78.15, » 5.80, » 18.24.

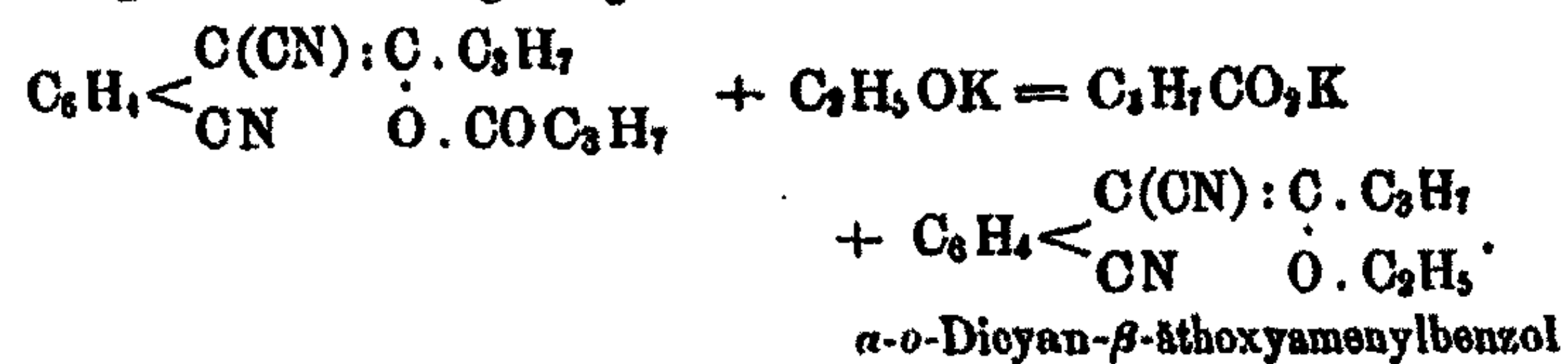
Das als Substanz A bezeichnete Nebenproduct schießt aus Alkohol in farblosen, schön ausgebildeten Nadeln an, welche bei  $91^\circ$  schmelzen und sich leicht in Methylalkohol, Aether, Aceton, Benzol, Eisessig, Essigäther, jedoch schwer in Ligroin lösen. Die Analyse gab auf  $C_{13}H_{19}N_2O$  stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{19}N_2O$ .

Procente: C 75.00, H 6.66, N 11.66.

Gef. » » 74.56, » 6.89, » 11.45.

Die Analyse und die folgende Umsetzung lassen erkennen, dass der vorliegende Körper dadurch entstanden ist, dass ein Theil des  $\psi$ -Isodibutyl-*o*-cyanbenzylcyanide sich mit dem Kali und Alkohol nach folgender Gleichung umgesetzt hat:

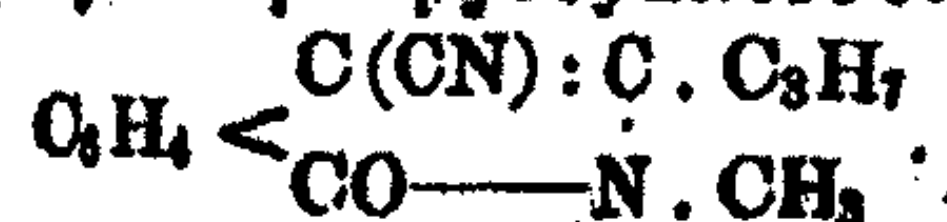


Werden 5 g aus Alkohol umkrystallisirtes *o*-*o*-Dicyan- $\beta$ -äthoxyamanylbenzol,  $C_{15}H_{19}N_2O$ , mit 35 ccm verdünnter Bromwasserstoffsäure ( $d = 1.47$ ) gekocht, so entweicht Aethylbromid. Nach Beendigung der Reaction wird die Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen und die entstandene Fällung aus Alkohol umkrystallisirt; das Product schießt in kleinen, beinahe farblosen Täfelchen an und stimmt im Schmelzpunkte ( $230-231^\circ$  statt  $227-229^\circ$ ) und den sonstigen Eigenschaften mit dem oben erwähnten 3.4-Isopropylcyanisocarbostyryl überein.

#### Jodmethyl und 3.4-Isopropylcyanisocarbostyryl.

Zu einer wässrig-alkoholischen Lösung von Isopropylcyanisocarbostyryl, welche die äquimolekulare Menge Kali enthält, giebt man überschüssiges Jodmethyl und erhitzt das Gemisch eine Viertelstunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Die nunmehr neutral gewordene und heller gefärbte Flüssigkeit wird filtrirt und auf dem Wasserbade eingeengt, wobei sie zu einer festen Krystallmasse erstarrt, welche zur Entfernung von anorganischen Substanzen mit Wasser gewaschen wird. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet der Körper farblose Nadeln, welche bei  $200-210^\circ$  schmelzen. Die Analysen stimmten auf

## 2.3.4-Methylisopropylcyanisocarbostyryl,

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

Procente: C 74.88, H 6.19, N 12.39.

Gef. » » 73.94, » 6.34, » 12.63.

Das Methylisopropylcyanisocarbostyryl ist leicht löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol, wenig in Aether und Ligroin.

3-Isopropylisocarbostyryl,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH:C.CH(CH}_3)_2 \\ \text{CO.NH.} \end{array}$ 

In einem Kolben werden 10 g rohes Isopropylcyanisocarbostyryl mit 50 ccm Wasser gemischt und dazu in kleinen Portionen solange concentrirte Schwefelsäure gegossen (75 ccm), bis eine Lösung entstanden ist. Jetzt erhitzt man die Flüssigkeit mit aufgesetztem Luftkühler so hoch, dass eine gleichmässige Gasentwicklung eintritt (Kohlensäure). Nach einer Stunde hört das Aufperlen auf und ist die Flüssigkeit ganz dunkel geworden; sie wird in 400 ccm Wasser gegossen. Nach einem Tage filtrirt man die ausgefallene, graue, sandige Masse ab, welche nach Umkrystallisation aus Alkohol beinahe farblose Krystalle liefert, die bei 186–189° unter Braunfärbung schmelzen und in Alkohol, besser in Eisessig, Essigäther, Aceton, Benzol und Aether löslich sind. Die Ausbeute beträgt 56 pCt. der Theorie.

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

Procente: C 77.00, H 6.95, N 7.48,

Gef. » » 76.65, » 7.27, » 7.24.

2.3-Methylisopropylisocarbostyryl,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH:C.CH(CH}_3)_2 \\ \text{CO.N.CH}_3 \end{array}$ 

Wie aus dem Isopropylcyanisocarbostyryl kann auch aus dem 2.3.4-Methylisopropylcyanisocarbostyryl die Cyangruppe mit concentrirter Schwefelsäure leicht abgespalten werden. Zu dem Ende giebt man zu einem Gemisch von 1 g Methylisopropylcyanisocarbostyryl und 5 ccm Wasser 10 ccm concentrirte Schwefelsäure, wobei eine rothe Flüssigkeit entsteht, welche man wie oben 1 Stunde hindurch gelinde erhitzt, sodass die Abspaltung von Kohlensäure regelmässig vor sich geht. Hierauf wird die Flüssigkeit in 75 ccm Wasser gegossen, wobei sogleich ein dunkler sandiger Niederschlag ausfällt. Nach der Umkrystallisation aus Alkohol liefert er farblose Nadeln, welche bei 184–186° schmelzen und leicht löslich sind in Benzol, Aether, Aethylalkohol, wenig in Wasser und Ligroin.

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

Procente: C 77.61, H 7.46, N 6.96.

Gef. » » 77.36, » 7.05, » 6.72.

1.3-Chlorisopropylisochinolin,  $C_8H_7 < \begin{matrix} CH : C.OH(CH_3)_2 \\ CCl : N. \end{matrix}$

5 g trockenes Isopropylisocarbostyryl erhitzt man mit 15 ccm Phosphoroxychlorid 10 Minuten auf dem Wasserbade am Luftkühler. Hiernach wird die dunkle Flüssigkeit allmählich in 200 ccm Wasser gegossen und, wenn sie sich gelöst, mit Kalilauge übersättigt, wodurch sich ein Oel ausscheidet. Nach Ablassen mit Wasserdampf nimmt man die ölige Base aus dem Destillat mit Aether auf, welcher sie nach dem Verdunsten als farblose Flüssigkeit zurücklässt, die bei 292–293° und 748 mm Barometerstand siedet. Die Base bildet nur unbeständige Salze; sie ist löslich in Salzsäure und auch in Alkohol und erstarrt nicht in Eis-Kochsalzmischung. Die Ausbeute beträgt 51 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{13}ClN$ .

Procente: C 70.24, H 5.85.  
Gef. » » 69.57, » 5.89.

3-Isopropylisochinolin,  $C_8H_7 < \begin{matrix} CH : C.OH(CH_3)_2 \\ CH : N \end{matrix}$

Ein Gemisch von 2 g rothem Phosphor, 30 ccm Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und 4.3 g Chlorisopropylisochinolin wird in einem Kolben mit seitlich am Halse angeschmolzenem Luftkühlrohr 3 Stunden hindurch im Oelbade gekocht. Hiernach verdünnt man die Flüssigkeit mit 40 ccm Wasser, filtrirt den Phosphor ab, übersättigt das leicht gefärbte Filtrat mit Kalilauge und zieht das ausgefallene Oel mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Aethers erhält man das Isopropylisochinolin als farbloses Liquidum, welches zwischen 264–266° bei 771 mm Barometerstand siedet. Die Ausbeute beträgt 89 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{13}N$ .

Procente: C 84.21, H 7.60, N 8.19.  
Gef. » » 83.77, » 7.60, » 8.22.

Das Chloroplatinat,  $(C_{12}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$ , fällt aus stark salzsaurer Lösung der Base in gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 180 bis 182° aus.

Analyse: Ber. für  $(C_{12}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 25.83.  
Gef. » » 26.05.

Das Golddoppelsalz scheidet sich aus der salzsauren Lösung der Base in hellgelben Nadeln, das Pikrat aus der alkoholischen Lösung in gelben Krystallen aus.

1.3-Methoxyisopropylchinolin,  $C_8H_7 < \begin{matrix} CH=C.CH(CH_3)_2 \\ C(OCH_3):N. \end{matrix}$

1.7 g Chlorisopropylisochinolin werden mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in 15 ccm Methylalkohol eine Stunde lang auf 100°



erhitzt. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt mit Alkohol in eine Schale und verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird mit Wasser verrieben, wobei ein Oel verbleibt, das man in Aether aufnimmt. Nach dem Austreiben des Aethers stellt die Methoxybase ein farbloses Oel dar, welches bei 268—270° unter 772 mm Barometerstand siedet.

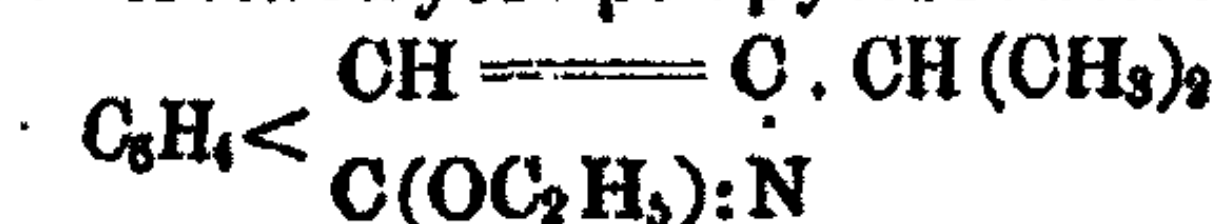
Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{15}NO$ .

Procente: C 77.61, H 7.46, N 6.96.

Gef. » » 77.26, » 7.92, » 7.28.

Aehnlich dem Chlorisopropylisochinolin besitzt dieses Oel schwach basische Eigenschaften; es löst sich in starker Salzsäure, scheidet sich aber durch Wasser wieder aus. Ein Pikrat oder Golddoppelsalz konnte ich nicht darstellen; das Chloroplatinat bekam ich aus salzsaurer Lösung in gelben Krystallen.

#### 1.3-Aethoxyisopropylisochinolin



lässt sich analog der Methoxybase aus 0.7 g Natrium in 15 cem absolutem Alkohol und 2 g Chlorisopropylisochinolin darstellen und bildet ein farbloses Oel, das zwischen 283 bis 285° bei 771 mm Barometerstand siedet.

Die Base löst sich in starker Salzsäure, fällt aber nach Zusatz von Wasser wieder aus.

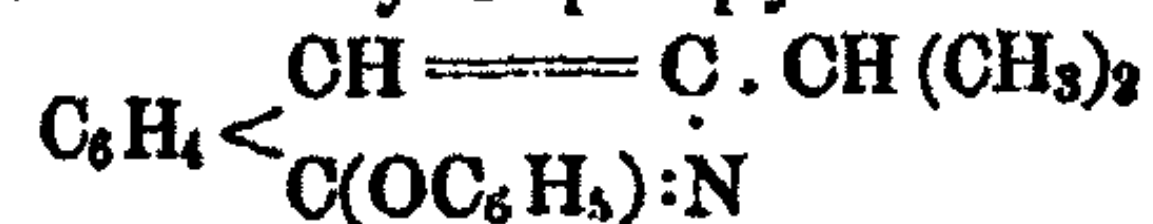
Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{17}NO$ .

Procente: C 78.13, H 7.90, N 6.51.

Gef. » » 77.61, » 8.50, » 6.71.

Das Chloroplatinat scheidet sich aus der salzsauren Lösung in gelben Krystallen aus; ein Pikrat oder Golddoppelsalz konnte ich nicht darstellen.

#### 1.3-Phenoxyisopropylisochinolin.



wird bereitet, indem man 0.3 g Natrium in 8 g Phenol mit 1.3 g Chlorisopropylisochinolin eine Stunde im Oelbade auf 140—150° erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich dunkel. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer dunklen, harten Masse, die man mit Wasser und Kalilauge behandelt, wobei sich die Base abscheidet. Diese wird in Aether aufgenommen und verbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als dickes, röthlich gefärbtes Liquidum, das sich nicht unzersetzt destilliren lässt. Sie ist löslich in starker Salzsäure und in Alkohol und bildet kein krystallinisches Platinat, Pikrat oder Golddoppelsalz.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{17}NO$ .

Procente: C 82.12, H 6.46, N 5.82.

Gef. » » 81.53, » 6.70, » 5.75.

## II. 3-Butylisochinolin.

### Einwirkung von Valeriansäureanhydrid auf *o*-Cyanbenzyleyanid.

Ein Gemisch von 25 g *o*-Cyanbenzyleyanid, 13 g entwässertem valeriansaurem Natrium und 50 g Valeriansäureanhydrid wird in einem Kolben mit angesetztem Luftkühler auf  $150^{\circ}$  unter Umschwenken erhitzt. Nach ungefähr einer Stunde giesst man die dunkle Lösung in etwa 2 L heisses Wasser und rührt tüchtig durch. Die nach völliger Abkühlung erstarrte, braune, krystallinische Masse wird mit etwas kaltem Alkohol zu einem Brei zerrieben und auf Thon getrocknet.

Die so erhaltenen, nadelförmigen, gelben Krystalle schmelzen bei ungefähr  $120^{\circ}$  und sind löslich in Alkohol und Ligroin. Nach der Umkrystallisation aus Ligroin bilden sie farblose Nadeln, die bei  $119-120^{\circ}$  schmelzen.

Die Ausbeute beträgt 21.5 pCt. der Theorie.

Die Analyse stimmte auf



Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{21}N_3O_3$ .

Procente: C 73.55, H 7.10, N 9.03.

Gef. » » 73.69, » 7.34, » 9.05.

Krystallisirt man die auf Thon getrocknete Substanz aus Alkohol um, so erhält man flache, farblose Täfelchen vom Schmelzpunkt  $153-154^{\circ}$ , welche nicht mehr in Ligroin löslich sind, und deren Schmelzpunkt erheblich niedriger liegt, wenn man sie längere Zeit auf  $150^{\circ}$  erhalten hatte: offenbar enthält die vorliegende Verbindung analog dem Buttersäurederivat (s. oben) Krystallalkohol.



10 g rohe  $\psi$ -Divalerylverbindung werden mit 90 ccm Wasser und 30 ccm 30-procentiger Kalilauge einige Minuten in einer Porzellanschale erhitzt. Versetzt man sie dabei allmählich mit 70 ccm Alkohol unter starkem Umrühren, so erhält man eine rothgefärbte Flüssigkeit. Nachdem der Alkohol ausgetrieben ist, scheidet sich allmählich ein rothgelbes Oel ab, welches beim Zusatz von Wasser zu einer gelben Krystallmasse erstarrt und nach 24 Stunden abfiltrirt wird (Substanz B).

Das klare, rothgefärbte Filtrat wird heiss mit verdünnter Salzsäure gefällt, und der etwas gelbliche Niederschlag aus Alkohol um-

krystallisirt, wobei man schwach gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 227—229° erhält.

Das Butylecyanisocarbostyryl vom Schmp. 227—229° ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Essigäther, Aceton und Aether, wenig in Ligroin. Die Ausbeute beträgt 82 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_2O$ .

Procente: C 74.88, H 6.19, N 12.39.

Gef. » » 74.55, » 5.82, » 12.80.

Das als Substanz B bezeichnete Nebenproduct stellt nach der Umkrystallisation aus Alkohol farblose nadelförmige Krystalle dar, welche bei 72° schmelzen und leicht löslich sind in Aether, Aceton, Benzol, schwer in Ligroin.

Sie bestehen aus  $C_6H_4 \begin{matrix} O(CN) : C \cdot C_4H_9 \\ \text{CN} \quad \quad \quad \dot{O}C_2H_5 \end{matrix}$

*o*- $\alpha$ -Dicyan- $\beta$ -äthoxyhexenylbenzol.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{18}N_2O$ .

Procente: C 75.59, H 7.09, N 11.02.

Gef. » » 75.80, » 6.93, » 11.15.

Die Bildung dieser Substanz ist analog derjenigen des weiter oben beschriebenen Nebenproductes A.

Der Körper  $C_{16}H_{16}N_2O$  lässt sich bequem umwandeln in 3.4-Butylecyanisocarbostyryl, wenn man ihn mit verdünnter Bromwasserstoffsäure eine Viertelstunde kocht.

3-Butylisocarbostyryl,  $C_6H_4 \begin{matrix} CH : C \cdot C_4H_9 \\ CO \cdot NH \end{matrix}$

Man erhitzt ein Gemisch von 7 g rohem Butylecyanisocarbostyryl, 40 ccm Wasser und 75 ccm concentrirter Schwefelsäure in derselben Weise, wie es weiter oben bei der Darstellung des 3-Isopropylisocarbostyryls angegeben worden ist; die Lösung wird unter Umrühren in etwa  $\frac{1}{2}$  L kaltes Wasser gegossen, und das ausgefallene graue, sandige Krystallpulver am nächsten Tage abfiltrirt. Aus Alkohol schießt das Product in braunen Täfelchen an, welche bei 138—139° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 45 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{15}NO$ .

Procente C 77.61, H 7.46, N 6.69.

Gef. » » 78.10, » 7.02, » 6.94.

Das Butylisocarbostyryl ist schwer löslich in Wasser und in Ligroin, sehr leicht dagegen in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol.

1.3-Chlorbutylisochinolin,  $C_6H_4 \begin{matrix} CH : C \cdot C_4H_9 \\ CCl : N \end{matrix}$

4 g trockenes Butylisocarbostyryl werden mit 15 ccm Phosphoroxychlorid 10 Minuten lang mit angesetztem Luftkühler auf dem Wasser-



bade erhitzt. Hierauf wird das Gemisch in 200 ccm Wasser gegossen, mit Kalilauge übersättigt, die als Oel ausgefallene Base mit Wasserdampf überdestillirt und mit Aether aufgenommen. Sie bildet eine leicht gelb gefärbte Flüssigkeit, welche bei 298–300° unter 758 mm Barometerstand siedet, ist löslich in starker Salzsäure und in Alkohol und bildet kein krystallisirtes Golddoppelsalz oder Pikrat. Das Chloroplatinat erhält man aus stark salzsaurer Lösung in gelben Krystallen. Die Ausbeute an Base beträgt 49 pCt. der Theorie.

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

Procente: C 71.23, H 6.39, N 6.39.  
Gef. » » 71.64, » 6.37, » 6.10.



entsteht, wenn man 2.5 g Chlorbutylisochinolin mit 1.5 g rothem Phosphor und 22.5 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) 3 Stunden lang kocht. (Siehe im Uebrigen weiter oben die Darst. des Isopropylisochinolins). Die neue Base ist ein leicht gefärbtes Oel, das bei 278° unter 745 mm Barometerstand siedet. Das Präparat enthielt noch etwas Halogen, worauf es zurückzuführen ist, dass die Analysen nicht sehr genau mit den berechneten Zahlen übereinstimmen. Die Ausbeute betrug 85 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{15}N$ .

Procente: C 84.32, H 8.11, N 7.57.  
Gef. » » 83.81, » 7.88, » 7.40.

Das 3-Butylisochinolin besitzt nur schwach basische Eigenschaften: es löst sich zwar in rauchender Salzsäure, doch gelang es nicht, ein Chlorhydrat zu fassen, da dieses bereits durch Wasser zerlegt wird; dagegen bildet sich in stark salzsaurer Lösung ein gut krystallisirtes Chloroplatinat.

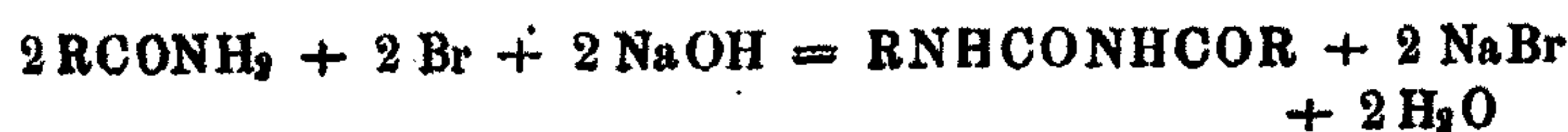
Zur Analyse reichte jedoch die geringe zur Verfügung stehende Menge nicht aus.

161. Elizabeth Jeffreys: Ueber die Darstellung der höheren Amine der aliphatischen Reihe: Pentadecylamin.

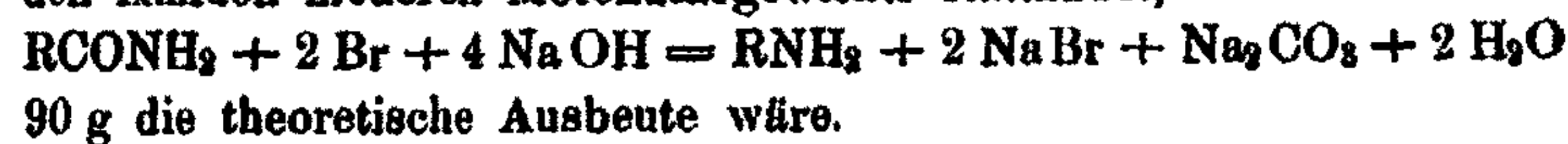
(Eingegangen am 12. April.)

[Vorläufige Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

Die Darstellung von Aminen nach A. W. v. Hofmann aus Säureamiden durch die Einwirkung von Brom und Alkalien in wässriger Lösung liefert bekanntlich mit zunehmendem Molekulargewicht der Amide stets geringere Ausbeuten<sup>1)</sup> in Folge überhand nehmender secundärer Reactionen. Schon das Octylamin wird mit besserer Ausbeute aus dem nach der Gleichung:



aus 2 Molekülen Säureamid entstehendem Alkylacylharnstoff gewonnen; aus Stearinsäureamid konnte gar kein Heptadecylamin direct erhalten werden<sup>2)</sup>, sondern es musste aus dem zuerst isolirten Heptadecylstearylharnstoff bereitet werden. Wie die obige Gleichung klarlegt, erfährt hierbei nur die Hälfte des Säureamids Umlagerung, die andere Hälfte geht verloren für die Darstellung von Amin, ja erschwert am Ende die Reinigung des letzteren, wenn man den Harnstoff zur Gewinnung des Amins verseift<sup>3)</sup>. 100 g Stearinamid geben etwa 22 g Heptadecylamin<sup>3)</sup>, während bei einer Reaction, wie sie bei den Amiden niederen Molekulargewichts stattfindet,



Hoogewerff und van Dorp<sup>4)</sup> haben durch einige Veränderungen in der Hofmann'schen Methode die Ausbeute bei den mittleren Gliedern (z. B. Heptylamin) etwas erhöht, aber schon bei der Darstellung von Octylamin mussten sie einen neuen Weg einschlagen, nämlich das Bromamid der Säure mit Kalk destilliren (Ausbeute 45 pCt. der theoretischen). Das letztere Verfahren ist bei noch höheren Säureamiden nicht geprüft worden, und da gerade die Darstellung der Bromamide sehr erschwert wird, ist das Verfahren in seiner jetzigen Gestalt kaum anwendbar z. B. bei den Amiden der Stearin- oder Palmitin-Säure.

Vor wenigen Jahren haben Lengfeld und Stieglitz<sup>5)</sup> gefunden, dass die Säurebromamide auch in methylalkoholischer Lösung durch

<sup>1)</sup> A. W. v. Hofmann, diese Berichte 15, 773.

<sup>2)</sup> A. W. v. Hofmann, ibid. <sup>3)</sup> Turpin, diese Berichte 21, 2488.

<sup>4)</sup> Rec. trav. chim. 6, 376. <sup>5)</sup> Amer. Chem. Journ. 15, 504; 16, 370.

Natriummethylat die Beckmann'sche Umlagerung<sup>1)</sup> erfahren und die Urethane der Amine bilden nach:



Auf Veranlassung von Dr. Stieglitz habe ich an dem Palmitinsäureamid untersucht, ob diese Reaction nicht zu einer bequemen und ergiebigen Darstellungsmethode höherer aliphatischer Amine benutzt werden könnte. In der That lässt sich Pentadecylamin durch Verseifung des glatt entstehenden Urethans leicht in ausgezeichneter Ausbeute gewinnen. Aus 100 g Palmitinsäureamid wurden 79.5 g Pentadecylamin (Theorie 89 g) erhalten, gegenüber der Ausbeute von 22 g des älteren, umständlicheren Verfahrens. Das so erhaltene Pentadecylamin, bisher unbekannt geblieben, macht die Reihe der normalen aliphatischen Amine von dem 12. bis zum 17. Glied vollständig. Versuche sind in Gang, auf demselben Wege das ebenfalls unbekannt normale Undecylamin aus Laurinsäure darzustellen.

Palmitinsäurechloramid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CONHCl}$ . Alle Versuche, das Bromamid der Palmitinsäure zu isoliren, um nach Lengfeld und Stieglitz Natriummethylat auf dasselbe einwirken zu lassen, schlugen fehl. Dagegen konnte das Chloramid in annähernd reinem Zustand bereitet werden. Eine gesättigte Lösung des Amids in Aethylalkohol wurde in einen grossen Ueberschuss von kalter wässriger unterchloriger Säure und Natriumhypochlorit (aus Natriumcarbonat und Chlor bereitet) unter Eiskühlung und Schütteln eingetragen. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, im Exsiccator getrocknet und, ohne weitere Reinigung, das Chlor bestimmt durch Behandlung mit angesäuerter Jodkaliumlösung und Titriren mit Thiosulfat:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{ONCl}$ .

Procente: Cl 12.26.

Gef. » » 11.65, 11.65.

Palmitinsäurechloramid schmilzt bei 70—71° und löst sich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Es lässt sich, wie erwartet, durch Behandeln mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung fast quantitativ in Pentadecylmethylurethan,  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NHCOOCH}_3$ , überführen (siehe Analyse unten).



Die Bereitung des Chloramids ist jedoch so umständlich und mühselig, dass der Versuch gemacht wurde, von der Isolirung eines Chlor- oder Brom-Amids ganz abzusehen und Palmitinsäureamid in methylalkoholischer Lösung direct in Pentadecylurethan zu verwandeln. Der Versuch liess sich über Erwarten leicht ausführen.

<sup>1)</sup> Stieglitz, Amer. Chem. Journ. 18, 751.



**n-Pentadecylcarbaminsäuremethylester,  $C_{15}H_{31}NHCOOCH_3$ .**

25.5 g (1 Mol.) Palmitinsäureamid wurden in 65 g Methylalkohol durch schwaches Erwärmen gelöst, mit einer Auflösung von 4.6 g Natrium (2 Atome) in 115 g Methylalkohol gemischt und sofort mit Brom (16 g = 1 Mol.) tropfenweise versetzt. Zur Vollendung der Reaction wurde die Mischung 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Man konnte mit gleichem Erfolg zuerst das Brom und dann das Natriummethylat anwenden. Nachdem mit Essigsäure neutralisirt worden war, wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand durch Waschen mit kaltem Wasser von Natriumsalzen befreit. Um das Urethan von wenig unverändertem Palmitinsäureamid zu trennen, wurde es in warmem Ligroïn (Sp. 70–80°) aufgenommen. Etwas Palmitinsäureamid (Schmp. 104°) blieb ungelöst und konnte zu weiteren Versuchen verwendet werden. Die Ausbeute an Urethan (Schmp. 60–62°) war in verschiedenen Versuchen 83–94 pCt. der theoretischen. Zur Analyse wurde es noch aus Aethylalkohol umkrystallisirt.

Analys: Ber. für  $C_{17}H_{35}NO_2$ .

Procente: C 71.57, H 12.28, N 4.91.

Gef. » » 71.30, » 12.68, » 4.92, 5.16, 5.25.

Die dritte Stickstoffbestimmung ist mit dem nach dem eben beschriebenen Verfahren dargestellten Urethan ausgeführt worden, die übrigen Bestimmungen mit dem aus Palmitinsäurechloramid bereiteten Urethan.

Pentadecylcarbaminsäuremethylester bildet eine fettglänzende, krystallinische Masse, schmilzt bei 61–62° und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroïn.

**Pentadecylamin  $C_{15}H_{31}NH_2$ .**

Zur Darstellung von Pentadecylamin aus dem Urethan kann man dieses durch Erhitzen mit conc. Salzsäure (fünf Stunden im Rohr auf 200°) oder mit conc. Schwefelsäure (eine Stunde auf 110–120° in offenem Kolben) verseifen und das Amin aus seinen Salzen durch Eindampfen mit alkoholischem Kali und Destilliren gewinnen. Viel bequemer und unter directer Bildung des freienamins destillirt man das Urethan gemengt mit drei- bis viermal seinem Gewicht an gelöschtem Kalk. Das Amin wird dann quantitativ nach folgender Gleichung gebildet:



Das auf letzterem Wege erhaltene Amin wurde in Ligroïn gelöst, mit festem Aetzkali möglichst getrocknet und dann, nach Entfernung des Ligroïns, durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad über Natrium und darauffolgendes Destilliren über Natrium völlig von Wasser befreit. Bei einer zweiten Destillation ging fast das Ganze

bei 298–301° (uncorr.) über. Pentadecylamin bildet eine farblose wachsartige Masse von eigenthümlichem Geruch; es schmilzt bei 36.5°, löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Ligroin und zieht mit grösster Begierde Wasser und Kohlensäure aus der Luft an; sofort beim Bringen an der Luft verändert sich das Aussehen unter Trübwerden. Wegen dieser Veränderung beim Abwägen wurde etwas zu wenig Stickstoff bei der Analyse erhalten:

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{33}N$ .

Procente: N 6.16.

Gef. » » 5.75, 5.70.

Genauer lässt sich das Amin analysiren in Form seines salzsauren Salzes, welches auch für die meisten Zwecke statt des freienamins verwendet werden kann. Es wird erhalten, indem man das durch Destillation des Urethans mit Kalk erhaltene Amin in Alkohol löst, mit Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Es kann gereinigt werden durch Waschen mit Aether, Auflösen in möglichst wenig Alkohol und Fällen mit Aether.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{34}NCl$ .

Procente: C 68.31, H 12.90, N 5.81.

Gef. » » 68.37, » 13.07, » 5.43, 5.55.

Pentadecylaminchlorhydrat zersetzt sich bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen; es bildet eine weisse, sich fettig anfühlende Masse, löst sich kaum in Wasser, aber leicht in Alkohol.

Mit Platinchlorwasserstoffsäure wurde das Salz  $(C_{15}H_{31}NH_2)_2H_2PtCl_6$  dargestellt:

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{62}N_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 22.56.

Gef. » » 22.74.

Pentadecylharnstoff,  $C_{15}H_{31}NHCONH_2$ , erhält man aus dem Chlorid mittels Kaliumcyanat. Er schmilzt bei 109°.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{34}N_2O$ .

Procente: N 10.87.

Gef. » » 10.45.

Benzoylpentadecylamin,  $C_6H_5CONHC_{15}H_{31}$ , wurde aus dem freien Amin durch Behandeln mit Benzoylchlorid erhalten. Es schmilzt bei 78°.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{37}NO$ .

Procente: N 4.22.

Gef. » » 4.59, 4.44.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und an anderem Orte ausführlich darüber berichtet werden.

Chicago, den 27. März 1897.

162. H. G. Söderbaum: Ueber das Acetylen als quantitatives Reagens.

(Eingegangen am 15. April.)

Wie unlängst gezeigt (vgl. S. 760, 814), wird durch Einleiten von Acetylen in die ammoniakalische Lösung eines Cuprisalzes das Metall als schwarzes Kupferacetylid quantitativ ausgefällt. Die Flüssigkeit ist nach beendigter Operation vollkommen farblos und giebt, angesäuert, auf Zusatz von Ferrocyankalium keine Spur der bekannten, äusserst empfindlichen Kupferreaction. Es hat sich in der That bei näherer Untersuchung herausgestellt, dass das Acetylen in vielen Fällen zur quantitativen Abscheidung und Bestimmung des Kupfers nicht weniger geeignet ist, als der Schwefelwasserstoff, welchen es in gewisser Hinsicht sogar entschieden übertrifft.

Bestimmung des Kupfers.

Ausführung der Versuche<sup>1)</sup>. Das zu analysirende Salz wurde in der 100- bis 200-fachen Menge Wassers gelöst, mit einigen ccm Ammoniak versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. In die, am zweckmässigsten in einem Erlenmeyerkölbchen befindliche, dunkelblaue Flüssigkeit wurde dann Acetylen bis zur völligen Sättigung eingeleitet. Die Erwärmung ist zwar nicht unbedingt nothwendig, da das Kupfer auch in der Kälte quantitativ abgeschieden wird; sie bietet aber zwei wesentliche Vortheile dar: erstens wird die Reaction dadurch beschleunigt, zweitens wird der Niederschlag in der Wärme sofort flockig ausgefällt, ohne etwa einen an den Gefässwandungen fest haftenden Ueberzug zu bilden, was bei niedriger Temperatur häufig eintritt.

Im geschlossenen Kölbchen kann nun der Niederschlag beliebig lange in Berührung mit der mit Acetylen gesättigten Flüssigkeit verbleiben, ohne irgend welche Veränderung zu erleiden; im offenen Gefäss hingegen geht ein Theil des Kupfers nach einiger Zeit, wenn auch ziemlich langsam, wieder in Lösung<sup>2)</sup>, was bei analytischen Versuchen genau zu beachten ist.

Nach beendigtem Abfiltriren und Auswaschen wurde das Acetylid durch halbstündiges Digeriren mit heisser, verdünnter Salpetersäure zersetzt, der hinterbleibende kohlige Rückstand aufs Filter gebracht und das zur Trockne eingedampfte Filtrat durch vorsichtiges Glühen in Kupferoxyd übergeführt, welches schliesslich mit der dem Filter

<sup>1)</sup> Eine ausführlichere Mittheilung werde ich später an anderer Stelle veröffentlichen.

<sup>2)</sup> Selbstverständlich nur so lange die Flüssigkeit ammoniakalisch bleibt; reines Wasser ist auch bei Luftzutritt ohne Einwirkung.



sammt dem kohligen Rückstand entstammenden Asche vereinigt wurde. Es erheischt die Vorsicht, auf diese Weise das Acetylid zu zerlegen und das organische Zersetzungsproduct von dem anorganischen getrennt zu glühen, weil sonst durch Verpuffung leicht Verlust entstehen kann. — Die Resultate sind genau.

Belege: 1. 0.4775 g  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0.1214 g = 25.42 pCt. Cu, gaben 0.1516 g  $\text{CuO} = 0.1211\text{ g} = 25.35\text{ pCt. Cu}$ . — 2. 0.4002 g  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0.1017 g Cu, gaben 0.1275 g  $\text{CuO} = 0.1018\text{ g} = 25.44\text{ pCt. Cu}$ . — 3. 0.5571 g  $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0.2075 g = 37.25 pCt. Cu, gaben 0.2596 g  $\text{CuO} = 20.73\text{ g} = 37.21\text{ pCt. Cu}$ . — 4. 0.1595 g CuO, in  $\text{HNO}_3$  gelöst, gaben 0.1595 g CuO.

Gegenwart von Alkalisalzen beeinträchtigt die Fällung nicht. Durch Anwesenheit von viel Ammoniumsalzen wird sie dagegen verzögert bzw. verhindert. Man vermeide deshalb einen grösseren Säureüberschuss in der mit Ammoniak zu sättigenden Lösung.

Da das Acetylid die im ursprünglichen Kupfersalz enthaltene Säure nicht zurückhält, kann letztere in dem vom Niederschlag ablaufenden Filtrat sehr wohl bestimmt werden.

Belege: 1. 0.4341 g  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  gaben nach Entfernung des Kupfers mittels Acetylen 0.4071 g  $\text{BaSO}_4 = 12.89\text{ pCt. S}$  (Ber. 12.82 pCt.) — 2. 0.5105 g  $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  gaben 0.8565 g  $\text{AgCl} = 41.50\text{ pCt.}$  (Ber. 41.60 pCt.)

Im Vergleich mit der Ausfällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff besitzt die Acetylenmethode den Vorzug, dass sich der Niederschlag äusserst leicht und schnell, und zwar ohne besondere Vorsichtsmaassregeln auswaschen lässt, weshalb die Fehlerquelle, welche dort in der leicht stattfindenden Oxydation des Sulfüres liegt, hier ganz vermieden wird. Ausserdem ist der Geruch des reinen Acetylens bei weitem nicht so penetrant und belästigend, wie der des Schwefelwasserstoffs; er dürfte vielmehr von den meisten Leuten als angenehm bezeichnet werden<sup>1)</sup>. Bei analytischen Arbeiten mit Acetylen wird jedenfalls der Abzug ganz überflüssig sein. Auch der gebräuchlichen Bestimmung des Kupfers mittels Alkalien ist die neue Methode insofern überlegen, als durch das Fällungsmittel keine fixen und schwer auszuwaschenden Bestandtheile der Analyse zugeführt werden.

#### Trennung des Kupfers von Zink.

Da die Lösungen vieler Metallsalze von Acetylen gar nicht gefällt oder sonst beeinflusst werden, lag der Gedanke nahe, letzteres auch als quantitatives Trennungsmittel zu benutzen. Aus leicht

<sup>1)</sup> Auch Moissan hat schon früher (compt. rend. 121) auf den keineswegs unangenehmen, »ätherischen« Geruch des reinen Acetylens hingewiesen.

ersichtlichen Gründen wurden vor Allem diejenigen Metalle, deren Hydrate in Ammoniak löslich sind, in den Kreis der Untersuchung gezogen und zunächst die Einwirkung des Acetylens auf gemischte Kupfersalz- und Zinksalz-Lösungen einem näheren Studium unterworfen. Es hat sich dabei ergeben, dass Zinksalze zwar zu denjenigen Verbindungen gehören, deren Gegenwart die Abscheidung des Kupferacetylids verlangsamen oder, falls grössere Mengen zugegen, sogar verhindern, dass aber durch Zusatz von schwefliger Säure das Kupfer wiederum quantitativ ausfällbar gemacht werden kann.

Der so entstandene, anfangs braunrothe, allmählich schwarz werdende Niederschlag ist, wie zu erwarten, mit keinem der früher beschriebenen Kupferacetylde identisch; am wahrscheinlichsten ist er als eine Verbindung bezw. ein Gemisch von Acetylid und Acetylür aufzufassen, da er die Metall- und Kohlenwasserstoff-Atome etwa im Verhältniss 2 : 3 enthält. Besonders bei ungenügender Ammoniakzugabe hat er bisweilen einen geringen Schwefelgehalt aufzuweisen, dessen Betrag jedoch nie genügend hoch gefunden wurde, um eine Identificirung mit dem Berthelot'schen *sulfite de cuprosacétyle*<sup>1)</sup> zu erlauben.

Die Analyse wurde sonst in oben angegebener Weise ausgeführt, und im Filtrate vom Kupferniederschlag das Zink zur Controlle entweder gewichts- oder maass-analytisch nach üblichen Methoden bestimmt.

Belege: 1)  $0.2505 \text{ g CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O} = 0.0637 \text{ g Cu}$  und  $0.0862 \text{ g ZnO} = 0.0692 \text{ g Zn}$  gaben  $0.0797 \text{ g CuO} = 0.0636 \text{ g Cu}$  und  $0.0695 \text{ g Zn}$ . — 2)  $0.0929 \text{ g CuO}$  und  $0.2160 \text{ g ZnO} = 1733 \text{ g Zn}$  gaben  $0.931 \text{ g CuO}$  und  $0.1736 \text{ g Zn}$ . — 3)  $0.6931 \text{ g CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$  und  $0.3275 \text{ g ZnO} = 0.2628 \text{ g Zn}$  gaben  $0.2629 \text{ g Zn}$ .

Die Resultate sind somit auch hier befriedigend. Das Zink wird vom Kupferacetylid nicht im geringsten Grade mitgerissen.

Weitere Versuche über die Anwendbarkeit der Methode auf andere Metalle sind im Gange.

Hrn. Robert Ohlsén sage ich für seine Unterstützung bei der vorliegenden Untersuchung meinen besten Dank.

Gothenburg, im April 1897.

<sup>1)</sup> S. Ann. de Chimie et de Physique, 4. série, tome LX, 391 (1866).



**168. P. N. Raikow: Ueber die Condensation des Acetons durch Kochen mit überschüssigem Zinkchlorid.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule zu Sofia.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

Vor mehr als Jahresfrist habe ich die Untersuchung der Condensation des Acetons unter dem Einflusse einer überschüssigen Menge Zinkchlorid unternommen. Obgleich die Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, sehe ich mich durch eine Arbeit von Hrn. A. Lucas zur Veröffentlichung dieser kurzen Mittheilung veranlasst.

Durch Destillation frisch gereinigtes Aceton wurde in einen Rundkolben mit viel trockenem Zinkchlorid gebracht und das Gemisch am Rückflusskühler längere Zeit auf einem Sandbade gekocht. Das anfangs farblose Gemisch färbte sich beim Kochen zuerst gelb und schliesslich dunkelbraun. Nach etwa zwanzigstündigem Kochen schied sich auf der Oberfläche des Gemisches ein gelbliches, leicht bewegliches Oel ab, dessen Menge sich bald bedeutend vermehrte. Als dem Gemische neue Mengen Zinkchlorid zugesetzt und das Kochen fortgesetzt wurde, wurde das Oel nach und nach unbeweglicher, seine Farbe wurde allmählich dunkler, und es fing an, olivgrün zu fluoresciren. Durch mehrtägiges Kochen wurde das Oel so dickflüssig, dass man den Kolben einige Minuten umgekehrt halten konnte, ohne dass das Oel daraus ausfloss.

Zur Untersuchung wurde ein Oel von mittlerer Consistenz genommen, zu dessen Darstellung das Gemisch 30 Stunden gekocht wurde. Nach Erkalten des Gemisches wurde das aufschwimmende Oel von der zinkhaltigen unteren Schicht direct abgegossen und ohne weiteres der fractionirten Destillation unterworfen. Ein unbedeutender Theil des Oeles ging zwischen  $120^{\circ}$  und  $150^{\circ}$  über, von da an stieg das Thermometer ununterbrochen bis auf  $390^{\circ}$ , wo die Destillation unterbrochen wurde. Der im Destillirkolben zurückbleibende Theil des Oeles erstarrt zu einem harzartigen spröden Körper. Die bei verschiedenen Temperaturen aufgefangenen Destillate blieben fast proportional den Temperaturintervallen, in welchen sie aufgefangen waren. Die Trennung der einzelnen Verbindungen aus dem Gemische in ganz reinem Zustande wird voraussichtlich grosse Schwierigkeiten bieten. Dass man es hier mit einem Gemisch aus mehreren Verbindungen zu thun hat, ersieht man aus der Thatsache, dass die niedrigst siedenden Destillate fast farblos und leicht beweglich, die obersten dagegen gelb und sehr dickflüssig sind.

Behufs vorläufiger Feststellung der Art der Condensation, d. h. ob die erhaltenen Condensationsproducte sauerstofffrei oder sauerstoffhaltig sind, habe ich zwei annähernd reine Destillate mit den Siede-



punkten 161–162° und 251–252° analysirt. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Siedepunkt 161–162°:

Gef. Procente: C 87.5, H 11.5.

Siedepunkt 251–252°:

Gef. Procente: C 88.0, 87.9, H 12.0, 11.9.

Die erhaltenen Zahlen sprechen also für sauerstofffreie Condensationsproducte. Ausserdem stimmen sie besser mit den Zahlen für die Terpene, als mit denjenigen für das Mesitylen und seine Condensationsproducte mit Aceton überein:

Ber. für Terpene (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>): Procente: C 88.24, H 11.76.

» » Mesitylen (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>): » » 90.00, » 10.00.

Bei einer glatten Condensation des Acetons unter Wasserabspaltung sollten sich eigentlich nur polymere Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub> bilden, deren Procentgehalt C 90 pCt. und H 10 pCt. ist. Die Entstehung von Kohlenwasserstoffen, deren Procentgehalt mit demjenigen der Terpene übereinstimmt, ist nur dann möglich, wenn die Condensation von Sprengung der Kohlenstoffkette des Acetons oder seiner Condensationsproducte begleitet ist. Durch Fortsetzung dieser Untersuchung hoffe ich eine Aufklärung über diese eigenartige Condensation des Acetons zu erbringen.

Sofia, im Januar 1897.

#### Berichtigung.

Jahrgang 30, Heft 6, S. 680 muss Gleichung (2) lauten:

$$\frac{\xi(\xi + b + x)}{a - \xi - x} = x_1 \quad \text{statt} \quad \frac{\xi(\xi + b + x)}{a - \xi - 1} = x_1$$

## Sitzung vom 26. April 1897.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende giebt der Versammlung Kunde von einem empfindlichen Verlust, den die Gesellschaft erlitten hat. Am 17. April starb unser Mitglied

### ERNST JAHNS

Apotheker

in Göttingen im Alter von nur 53 Jahren. Obwohl im practischen Berufe stehend, hat der Verstorbene es verstanden, nicht nur den Fortschritten unserer Wissenschaft zu folgen, sondern auch zu ihrer Entwicklung durch eigene Forschung wichtige Beiträge zu liefern. Seine Thätigkeit bietet ein schönes Beispiel dafür, dass bei rechter Liebe zur Wissenschaft auch in unserer Zeit noch bescheidene experimentelle Hilfsmittel die Sammlung wissenschaftlicher Ergebnisse von Bedeutung ermöglichen.

Ueber seinen Lebensgang sind dem Secretariat von befreundeter Seite die folgenden Angaben zugegangen.

Jahns wurde am 27. Februar 1844 in Hannover geboren. Nachdem er das dortige Gymnasium besucht hatte, absolvirte er seine pharmaceutische Lehrzeit bis 1863 bei dem Berg-Commissär Hildebrandt in Hannover. Bei diesem vielseitig gebildeten Manne erwarb sich Jahns eine feste Grundlage an chemischen und botanischen Kenntnissen, die er auch während der folgenden Conditionsjahre zu vervollkommen bestrebt war. Für botanische Studien fand Jahns besondere Anregung bei einem längeren Aufenthalt in der damals von dem ausgezeichneten Pharmacognosten Flückiger geleiteten Berner Staats-Apotheke. 1867 und 1868 studirte Jahns in Göttingen und erwarb hier 1873 die Universitäts-Apotheke, in welcher er schon mehrere Jahre vorher als Gehülfe thätig gewesen war.

In dem Laboratorium dieser Apotheke sehen wir ihn nun bis in die letzte Zeit unermüdlich und erfolgreich mit Experimental-Untersuchungen über Pflanzenstoffe beschäftigt, deren Ergebnisse er theils im »Archiv der Pharmacie«, theils in unseren »Berichten« mittheilte.

Bei einer seiner ersten Arbeiten erkennt er die Anwesenheit des Carvacrols im Origanumöle oder »Cretisch-Dostenöl«, welches bekanntlich auch heute die ergiebigste Quelle für die Gewinnung jenes Phenols bildet; zur Kenntniss der ätherischen Oele trat er später noch durch die Untersuchung des Thuja-Oeles und des Eucalyptus-Oeles bei, welche letzteres ihm Gelegenheit bietet, die Identität des Eucalyptols mit dem Cineol darzuthun. Eine ausgezeichnete Untersuchung ist den Bestandtheilen der Galanga-Wurzel gewidmet; das früher für einheitlich gehaltene »Kämpferid« erkennt Jahns als ein Gemenge dreier Körper, die er Kämpferid, Galangin und Alpinin nennt und in mustergiltiger Weise charakterisirt. Die schönsten Früchte seiner wissenschaftlichen Thätigkeit aber fielen dem Gebiete der Alkaloïde zu. Im Jahre 1885 entdeckt er das Trigonellin im Bockshornsamensamen; zwei Jahre darauf kann er mittheilen, dass er diese Base als identisch mit dem kurz zuvor von Hantzsch erhaltenen Methylbetaïn der Nicotinsäure erkannt hat. In den letzten Jahren beschäftigten ihn hauptsächlich die Alkaloïde der Arecanuss; an der Bearbeitung dieser Aufgabe erkennt man besonders deutlich, wie Jahns unablässig in der Handhabung der chemischen Methoden sich vervollkommnete. Auch hier gelingt es ihm durch scharfe Beobachtung und glückliche Combination, die analytische Untersuchung des wichtigsten Bestandtheils, des Arecolins, abzuschliessen, indem er die Base als *N*-Methyltetrahydronicotinsäure-Methylester erkennt.

Neben seiner geschäftlichen Thätigkeit hat Jahns nicht nur Zeit für die oben skizzirten, umfassenden chemischen Forschungen gefunden, sondern auch der Botanik stets sein Interesse bewahrt. Ein vortreffliches, sehr reichhaltiges und bis in die letzte Zeit stets vermehrtes Herbarium giebt hiervon Zeugnis.

Unserer Gesellschaft ziemt es, das Andenken eines solchen Mannes, der mit heiligem Eifer und reichem Talent in echt wissenschaftlichem Geiste seine Mussestunden der Förderung unserer Wissenschaft widmete, zu ehren.

Die Versammelten erheben sich auf Ersuchen des Vorsitzenden von ihren Sitzen.

Der Vorsitzende begrüsst das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied Herrn Prof. W. Koenigs aus München, sowie den als Gast anwesenden Herrn James O. Handy aus Pittsburg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die HHrn.:

Jusélius, E. W., Magister phil., Skilwaden 2, Helsingfors  
(durch O. Aschan und E. Hjelt);

Steinbrenk, Dr. A., Hochstr. 42, Frankfurt a. M. (durch  
P. Jacobson und R. Stelzner);



Brauchbar, Dr. M., Chemiker am Hüttenwerk Witkowitz  
in Mähren (durch A. Lieben und J. Herzig);  
Huntington, Dr. Harwood, 159 Front Street, New York  
City (durch H. Schweitzer und R. Schüpphaus).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

863. Friedheim, C. Leitfaden für die quantitative chemische Analyse unter Mitberücksichtigung der Maassanalyse, Gasanalyse und Elektrolyse. (5. gänzlich umgearbeitete Auflage von C. F. Rammelsberg's Leitfaden für die quantitative Analyse). Berlin 1897.  
864. Jean, Ferdinand & G. Mercier. Répertoire des réactifs spéciaux. Paris 1896.  
865. Djakonow, D. & W. Lermantoff. Die Bearbeitung des Glases auf dem Blasetische. Berlin 1895.  
866. Reichler, A. Les théories physico-chimiques. Bruxelles 1897.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

## Mittheilungen.

164. Ludwig Knorr: Ueber den Amidoäthylalkohol  
(1,2-Aethanolamin).  
(1. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

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

Der Amidoäthylalkohol ist bis jetzt nur in Form einiger Salze gefasst worden, deren Kenntniss wir den bekannten grundlegenden Arbeiten von A. Wurtz<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenoxyd und Aethylenchlorhydrin und den schönen Untersuchungen S. Gabriel's<sup>2)</sup>: »Ueber einige Derivate des Aethylamins« etc. verdanken.

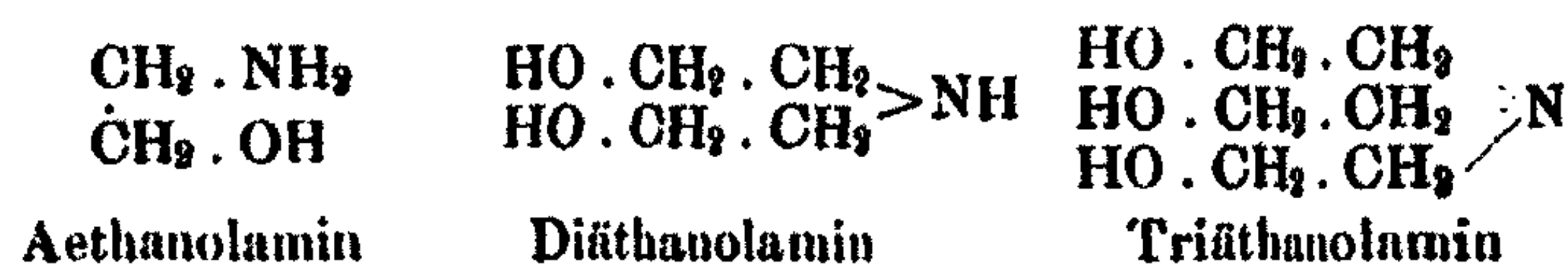
Die Isolirung der Base selbst aus ihren Salzen ist keinem der beiden Forscher geglückt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 114, 51 (1860) und 121, 228 (1862).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 566 und 2664 (1888).

Meine synthetischen Versuche in der Morpholinreihe führten mich zu Ergebnissen, die mir gestatten, die Angaben von Wurtz und Gabriel in wesentlichen Punkten zu vervollständigen.

Ich konnte bei Wiederholung der Wurtz'schen Versuche die drei Aethanolamine (Oxäthylamine)



in völlig reinem Zustande isoliren.

Es gelingt dies am besten nach folgendem Verfahren:

Aethylenoxyd wird in überschüssiges starkes Ammoniak unter Kühlung eingetragen, und das Gemisch einige Stunden sich selbst überlassen.

Die Einwirkung erfolgt unter starker Erwärmung und kann, wie Wurtz<sup>1)</sup> schon beobachtet hat, wenn man die Reaction im geschlossenen Gefässe ohne Kühlung vornimmt, zu heftigen Explosionen führen.

Sorgt man für gute Kühlung unter fliessendem Wasser, so verläuft die Reaction ganz ruhig und ist bei Anwendung von 25 g Aethylenoxyd in 5 Stunden beendet. Die Lösung enthält dann die drei Oxäthylaminbasen in Mengen, deren Verhältniss von dem grösseren oder geringeren Ueberschusse an Ammoniak abhängig ist.

Z. B. erhält man bei Anwendung von 1 $\frac{1}{4}$  Molekülen Ammoniak auf 1 Molekül Aethylenoxyd Mono-, Di- und Triäthanolamin etwa in dem Mengenverhältnisse 1:3:3, bei Anwendung von 2 Molekülen Ammoniak in dem Verhältnisse 2:4:3.

Bei Verwendung eines noch grösseren Ueberschusses an Ammoniak wächst die Menge des gebildeten Aethanolamins weiter auf Kosten des Triäthanolamins.

Aus dieser Lösung lassen sich die drei Basen ohne besondere Mühe durch fractionirte Destillation in reinem Zustande abscheiden. Zunächst gehen mit den Wasserdämpfen nur Spuren des Aethanolamins über. Von 103° ab steigt das Thermometer ziemlich rasch bis zum Siedepunkte des Aethanolamins 170° an. Die Fraction 103—120° enthält 3—4 pCt., die Fraction 120—170° bereits 67 pCt. dieser Base. Von 170° ab destillirt wasserfreier Amidoäthylalkohol über. Von 200° ab wird die Destillation zweckmässig im Vacuum fortgesetzt. Die Fraction 200—240° (bei ca. 150 mm Druck) enthält das Diäthanolamin, die Fraction 250—280° (bei ca. 150 mm Druck) das Triäthanolamin. Durch zweimalige Destillation lassen sich die drei Basen vollkommen rein gewinnen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 114, 51.

Viel umständlicher und schwieriger ist die Darstellung der drei Basen, wenn man vom Aethylenchlorhydrin ausgeht. Auch ist dann die Isolirung des Di- und Tri-Aethanolamins mit grossen Verlusten verknüpft, da diese Basen bei der Destillation auch im Vacuum erhebliche Zersetzung erleiden, wenn sie durch anorganische Substanzen verunreinigt sind.

Ich operirte in folgender Weise: Aethylenchlorhydrin wurde mit überschüssigem starken Ammoniak einige Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt.

Bei Zimmertemperatur geht die Einwirkung überaus langsam vor sich. Durch Titration wurde bei einer Probe nachgewiesen, dass nach 2 Monaten erst die Hälfte des Chlorhydrins (von 80 g 40 g) umgesetzt waren. Bei 100° dagegen ist die Umsetzung von 80 g Aethylenchlorhydrin und 100 g 21-procentigem Ammoniak bereits nach ca. 6 Stunden beendet.

Die Reactionsmasse wurde mit genau derjenigen Menge Aetzkali versetzt, die zur Bindung der aus dem Chlorhydrin entstandenen Salzsäure nötig ist, und im Oelbade abdestillirt, bis die Temperatur der übergelenden Dämpfe auf 200° stieg.

Aus dem Destillate konnte durch fractionirte Destillation ohne Schwierigkeit das Aethanolamin isolirt werden. Das Di- und Tri-Aethanolamin wurden aus dem Destillationsrückstande durch trocknen ätherhaltigen Alkohol ausgezogen und der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Die Destillation kann hier nicht ohne erhebliche Verluste ausgeführt werden, da, wie oben schon erwähnt, selbst geringe Mengen von Verunreinigungen (Salze, Aetzkali) beträchtliche Zersetzung veranlassen. Es ist deshalb insbesondere die Gewinnung des Triäthanolamins nach dieser Methode ausserordentlich schwierig zu erreichen. Das Mengenverhältniss, in dem sich die drei Basen bilden, ist auch hier abhängig von der Menge des angewandten Ammoniaks.

Im Nachfolgenden werde ich zunächst nur das Aethanolamin beschreiben, während ich die Ergebnisse der Untersuchung des Di- und Tri-Aethanolamins der Uebersichtlichkeit halber in besonderen Mittheilungen folgen lasse.

#### *Aethanolamin*

ist ein farbloses, dickflüssiges, stark basisches Oel von schwachem, an das Aethylendiamin erinnerndem Geruche. Es bläut Lakmus und zieht an der Luft Kohlensäure und Wasser an. Die wässrige Lösung zerstört die Epidermis, wie Alkalilaugen. Die Dämpfe der Base rauchen stark an feuchter Luft und zerstören Kork. Mit Wasser und Alkohol mischt sich das Aethanolamin, in jedem Verhältnisse, löst sich dagegen sehr schwer in Ligroin, Benzol und Aether, etwas leichter in Chloroform.



1 Theil löst sich in ca. 100 Theilen des reinsten käuflichen Aethers<sup>1)</sup>.

Merkwürdig ist die beträchtliche Flüchtigkeit der Base<sup>2)</sup> mit Aetherdämpfen.

Die 1-procentige ätherische Lösung hinterlässt beim Abtreiben des Aethers im Wasserbade  $\frac{2}{3}$  der Base, während  $\frac{1}{3}$  mit den Aetherdämpfen übergeht.

Die Base ist demnach flüchtiger mit Aether- als mit Wasser-Dämpfen.

Aetzkali vermag den Amidoalkohol auch aus concentrirter wässriger Lösung nicht abzuscheiden<sup>3)</sup>. Wohl aus diesem Grunde ist die Isolirung der Base aus den Salzen bisher nicht geglückt. Dagegen lässt sie sich, wie aus obiger Darstellungsweise hervorgeht, selbst aus sehr verdünnten Lösungen über alles Erwarten leicht durch Destillation vollkommen wasserfrei abscheiden. Sie verhält sich in dieser Hinsicht wie Hydrazinhydrat und Aethylendiamin, so dass die Annahme berechtigt scheint, der Amidoalkohol bilde wie jene Basen ein Hydrat, das erst bei der Destillation zerfalle. Es muss indessen bemerkt werden, dass sich das Glycol<sup>4)</sup> genau ebenso wie die drei genannten Basen verhält, so dass sich das Verhalten des Amidoalkohols auch ohne die Annahme einer Hydratbildung erklären lässt.

Der Amidoalkohol siedet constant bei 171° (F. g. i. D.) und 757 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_2H_7NO$ .

	Procente: C 39.34, H 11.48, N 22.95.
Gef.	» 39.70, » 11.58, » 23.23, 23.20.
Dampfdichte ber.	. . . . . = 30.5.
Gefunden	. . . . . = 32.4.
Volumgewicht bei 20°	. . . . . = 1.022.
Brechungsindex $n_D$ bei 20°	. . . . . = 1.4539.
Molekularrefraction ber. für $C_2H_7NO$	. . . = 16.72.
Gefunden	. . . . . = 16.17.
Dispersion $n_D - n_C$ bei 20°	. . . . . = 0.008186.
Molekulardispersion ber. für $C_2H_7NO$	. . . = 0.42.
Gefunden	. . . . . = 0.50.

<sup>1)</sup> Glycol zeigt fast die gleiche Löslichkeit in Aether, 1,1 Theil in 100 Theilen. Aethylendiamin löst sich etwa in dem Verhältniss 1:300.

<sup>2)</sup> Das Aethylendiamin ist mit Aetherdämpfen noch flüchtiger, als das Aethanolamin.

Die gesättigte ätherische Lösung hinterlässt beim Abtreiben des Aethers im Wasserbade  $\frac{2}{7}$  der Base, während  $\frac{5}{7}$  mit den Aetherdämpfen übergehen.

<sup>3)</sup> Dasselbe Verhalten zeigt auch das Glycol; es wird aus 50-procentiger Lösung weder durch Pottasche noch durch Aetzkali abgeschieden. — Aethylendiamin dagegen lässt sich unter diesen Bedingungen durch Aetzkali abscheiden.

<sup>4)</sup> Durch Destillation einer 10-procentigen wässrigen Lösung von Glycol lassen sich mühelos 80 pCt. des gelösten Glycols in reinem Zustand isoliren.

*Salze des Aethanolamins.*

A. Wurtz<sup>1)</sup> hat bereits das Hydrochlorat und das Chloroplatinat der Base beschrieben. Durch Gabriel<sup>2)</sup> sind weiterhin das Pikrat, Bromhydrat und Nitrat bekannt geworden.

Ich habe ausserdem das Chloraurat und ein besonders charakteristisches Salz der Base mit dem 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon dargestellt.

Da der Amidoalkohol als einfachster Vertreter der Alkoholbasen hervorragendes Interesse verdient, habe ich es für zweckmässig gehalten, photographische Abbildungen der charakteristischen Salze beizufügen, um die Identificirung derselben zu erleichtern.

Das *Chloroplatinat* beschreibt Würtz<sup>3)</sup> als »goldgelbe, perlmutterglänzende, ziemlich leichte Blättchen«. Ich füge dieser Beschreibung eine Abbildung<sup>4)</sup> (Fig. 1) des aus sehr concentrirter weingeistiger Lösung krystallisirten Salzes und eine von Hrn. E. Rössler ausgeführte Analyse bei.

Analyse: Ber. für  $(C_7H_7NO.HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 36.53.

Gef.       »       » 36.20.

Das *Pikrat* krystallisirt nach Gabriel<sup>5)</sup> aus concentrirter wässriger Lösung in Form von »feinen gelben Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmp. 159.5° zeigen und sechseckige Tüfelchen bilden«. Die Abbildungen Fig. 2 und 3 zeigen die Formen der aus Wasser (Fig. 2) und aus Alkohol (Fig. 3) krystallisirten Substanz.

Das *Chloraurat* krystallisirt aus sehr concentrirter wässriger Lösung in langen Nadeln (vgl. Fig. 4), die im polarisirten Lichte schiefe Auslöschung zeigen, also optisch zweiachsig sind. Es schmilzt unter vorhergehendem Sintern bei ca. 190°.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7NO.HCl.AuCl_3$ .

Procente: Au 49.08.

Gef.       »       » 49.15, 49.02.

Die vorstehend beschriebenen Salze sind alle so leicht löslich in Wasser, dass sie sich zur Identificirung der Base und namentlich zum Nachweise derselben in verdünnten Lösungen wenig eignen. Ich war deshalb bemüht, eine Säure aufzufinden, die mit dem Amidoalkohol

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 114, 51 und 121, 228.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 566 und 2664.

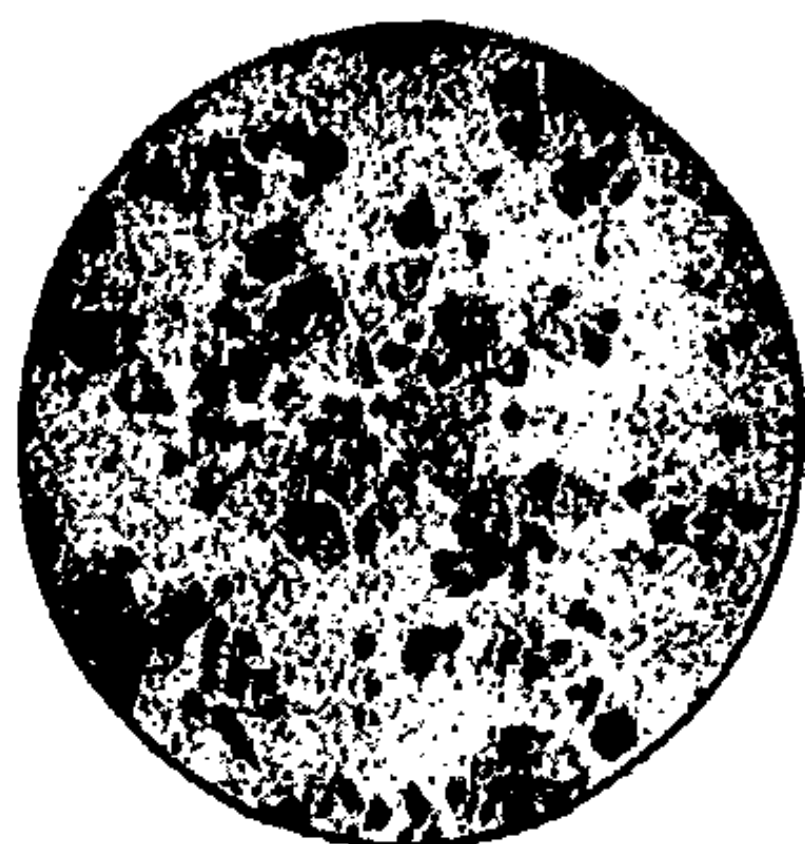
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 121, 227.

<sup>4)</sup> Die Abbildungen, welche zu dieser Mittheilung und den folgenden gehören, befinden sich auf besonderen, beigehefteten Beilagen.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 21, 570.







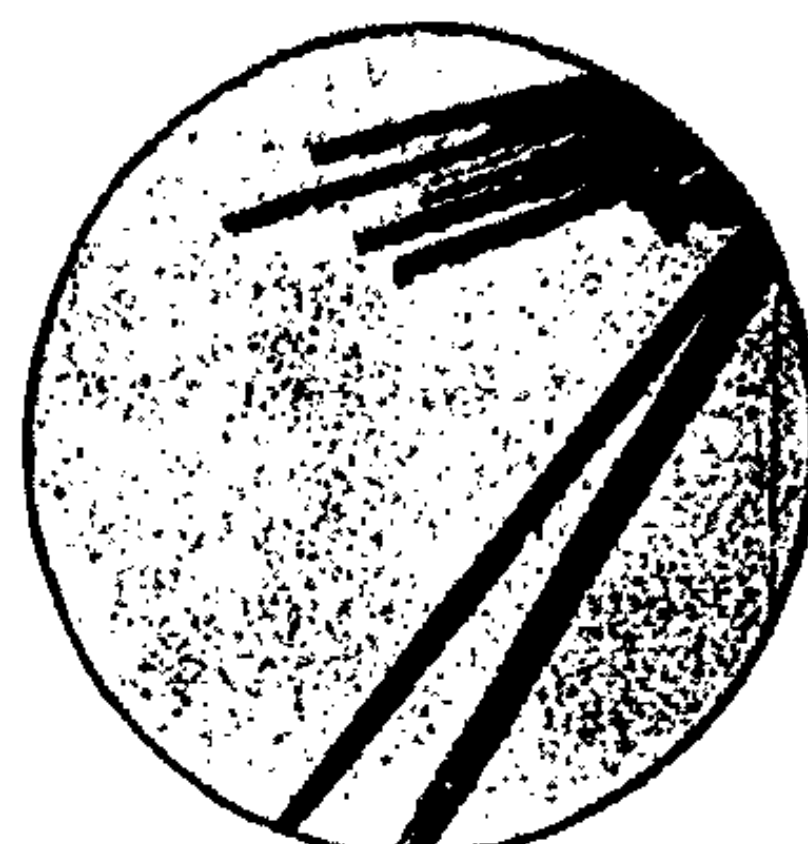
*Fig. 1.*



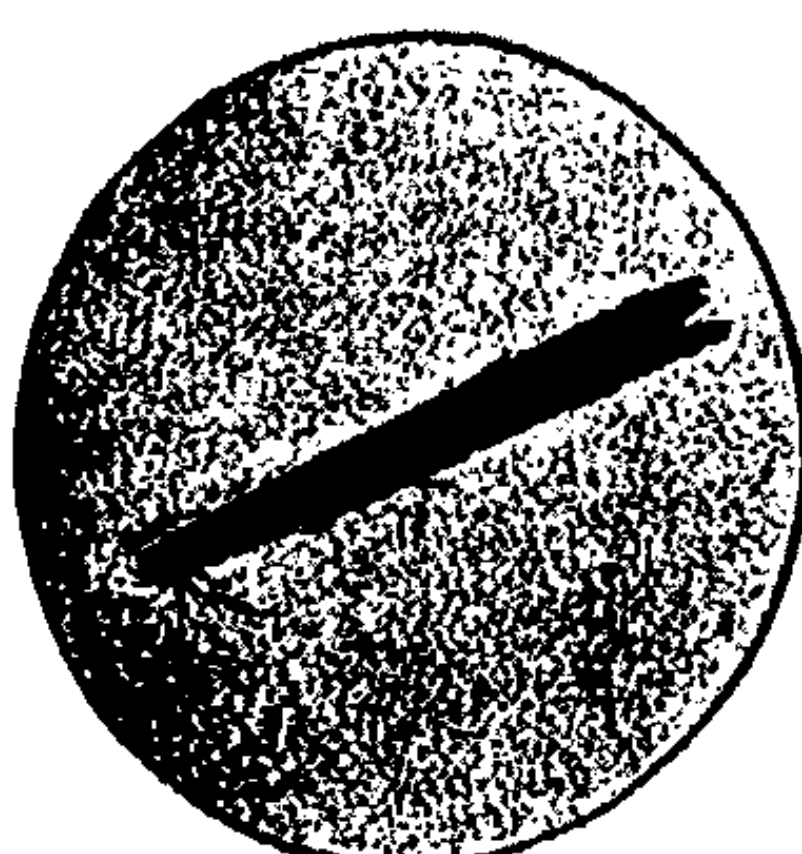
*Fig. 2.*



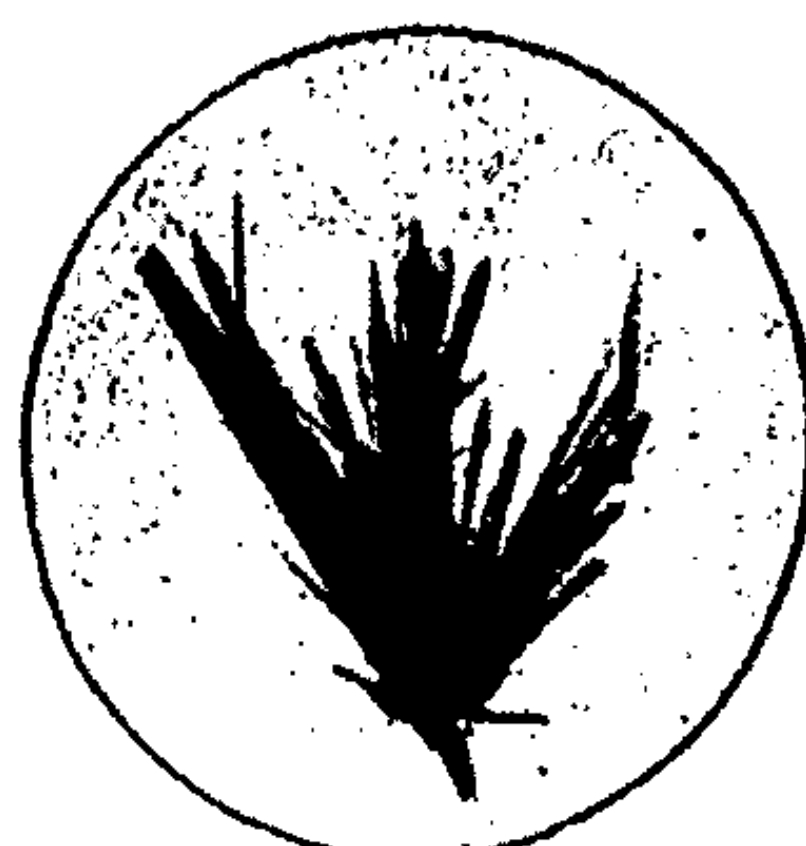
*Fig. 3.*



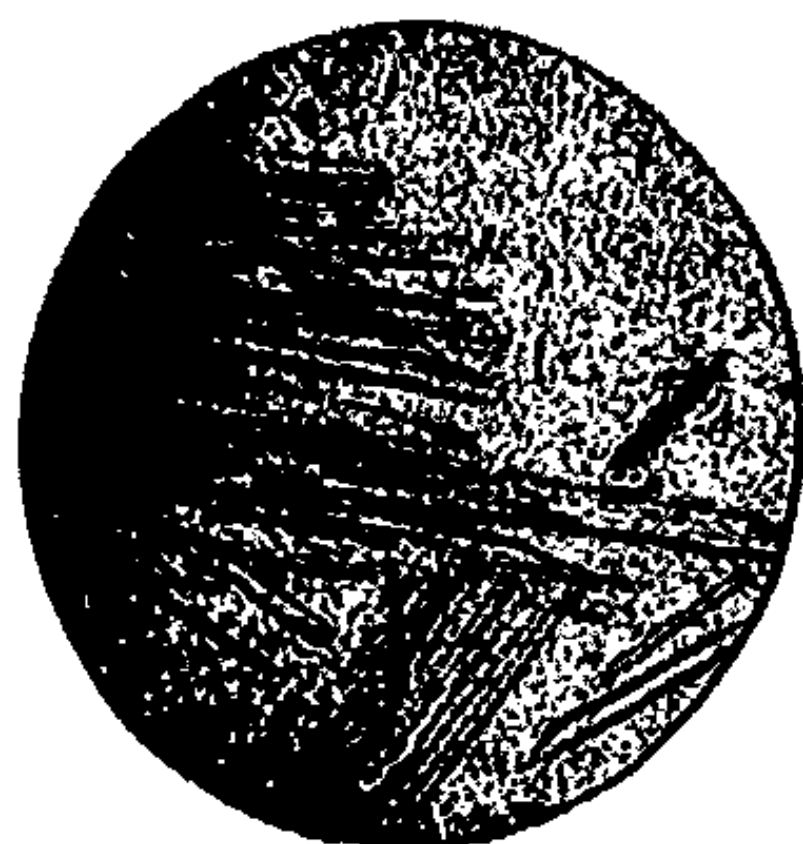
*Fig. 4.*



*Fig. 5.*



*Fig. 6.*



*Fig. 7.*



*Fig. 8.*

Beilage zu den Mittheilungen 164 und 165 von L. Knorr.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{16}NO_2$ .

Procente: C 71.38, H 5.58.

Gef. » » 71.09, » 5.60.

Schliesslich stelle ich in beifolgender Tabelle einige Constanten des Amidoalkohols mit denen des Glycols und Aethylendiamins zusammen:

	Glycol (Aethandiol)	Amidoalkohol (Aethanolamin)	Aethylendiamin (Aethandiamin)
Siedepunkt	197—197.5° bei 764.5 mm	171° bei 757 mm	116.5°
Volumgewicht	1.125 bei 0°	1.022 bei 20°	0.902 bei 15°
Brechungsindex $n_D$	1.431 bei 20°	1.454 bei 20°	1.447 bei 20°
Löslichkeit in Aether	ca. 1 : 100	ca. 1 : 100	ca. 1 : 300
Mit Wasser und Alkohol	in jedem Verhältnisse mischbar		
Durch Aetzkali aus 50-procentiger Lösung	nicht abgeschieden		abgeschieden
Schmelzpunkt des Di- benzoylderivates	730 <sup>1)</sup>	76°	245 <sup>2)</sup> 249 <sup>3)</sup>

Ueber die Umwandlungen des Amidoalkohols und über sein physiologisches Verhalten soll in einer späteren Mittheilung berichtet werden.

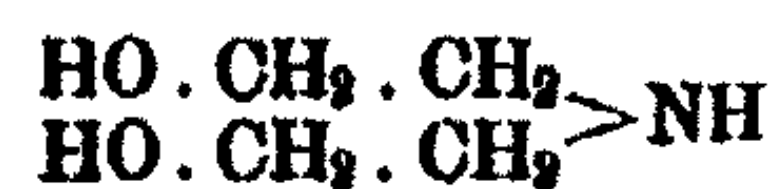
### 165. Ludwig Knorr: Ueber das Diäthanolamin.

(Erste Mittheilung)

[Aus dem chem. Institut der Universität Jena].

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

#### Das Diäthanolamin



ist ebenso wie der Amidoalkohol bisher nur in Form von Salzen erhalten worden. Man gewinnt es leicht nach der in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Darstellungsmethode in Form eines

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2498.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 5, 246 und 21, 2334.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 223, 43.

wasserhellen Oeles von der Consistenz des Glycerins, das unter 748 mm Druck bei 270° (F. g. i. D.) und unter 150 mm Druck zwischen 217—218° (F. g. i. D.) constant ohne Zersetzung siedet und beim Abkühlen nach einiger Zeit, sofort beim Impfen zu einer harten Krystallmasse, Prismen vom Schmp. 28°, deren Aneinanderlagerung an die Structur des Fasergypses erinnert, erstarrt (vgl. Fig. 7 und 8).

Analyse: Ber. für  $C_4H_{11}NO_2$ .

Procente: C 45.71, H 10.47, N 13.33.

Gef. » » 45.93, » 10.49, » 13.71.

Volungewicht bei 20° . . . . .	= 1.0966
Brechungsindex $n_D$ bei 20° . . . . .	= 1.4776
Molekularrefraction ber. für $C_4H_{11}NO_2$ . . . . .	= 27.36
Gefunden . . . . .	= 27.08
Dispersion $n_F - n_C$ bei 20° . . . . .	= 0.00838
Molekulardispersion ber. für $C_4H_{11}NO_2$ . . . . .	= 0.725
Gefunden . . . . .	= 0.880.

Die Verbindung ist eine starke einsäurige Base, sie bläut Lakmus, zieht Kohlensäure aus der Luft an und ist so hygroskopisch, dass die Krystalle an die Luft gebracht sofort zerfliessen.

0.1129 g Substanz nahmen nach 1 Stunde um 0.0042 g, nach weiter 1 Stunde um 0.0040 g u. s. w. an Gewicht zu.

Die Dämpfe des Diäthanolamins rauchen stark an feuchter Luft. Mit Alkohol und Wasser mischt sich die Base in jedem Verhältniss. In Ligroin, Benzol und Aether ist sie sehr schwer löslich, leichter löslich in Chloroform. Die wässrige Lösung der Base wirkt auf die Epidermis wie Alkalilaugen ein. Aus concentrirter wässriger Lösung lässt sie sich ebensowenig wie der Amidoalkohol durch Aetzkali abscheiden. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.

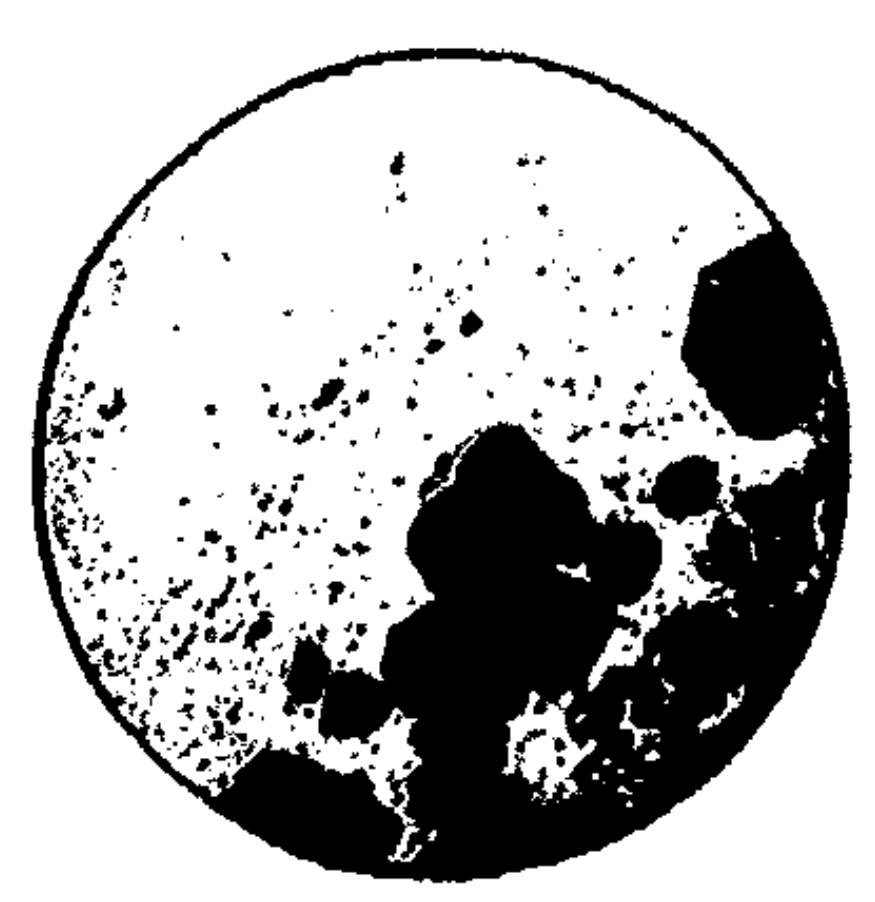
#### Salze des Diäthanolamins.

Von den Salzen der Base sind nur das *Hydrochlorat* und das *Chloroplatinat* bis jetzt bekannt geworden<sup>1)</sup>. Wurtz beschreibt das erstere als »dicken Syrup«, das letztere als »prächtige rhombische Prismen von orangerother Farbe, welche einigermaassen dem zweifach chromsauren Kali gleichen«. Ich ergänze diese Beschreibung durch die Abbildungen 9 und 10, welche die Krystallisation aus Weingeist wiedergeben.

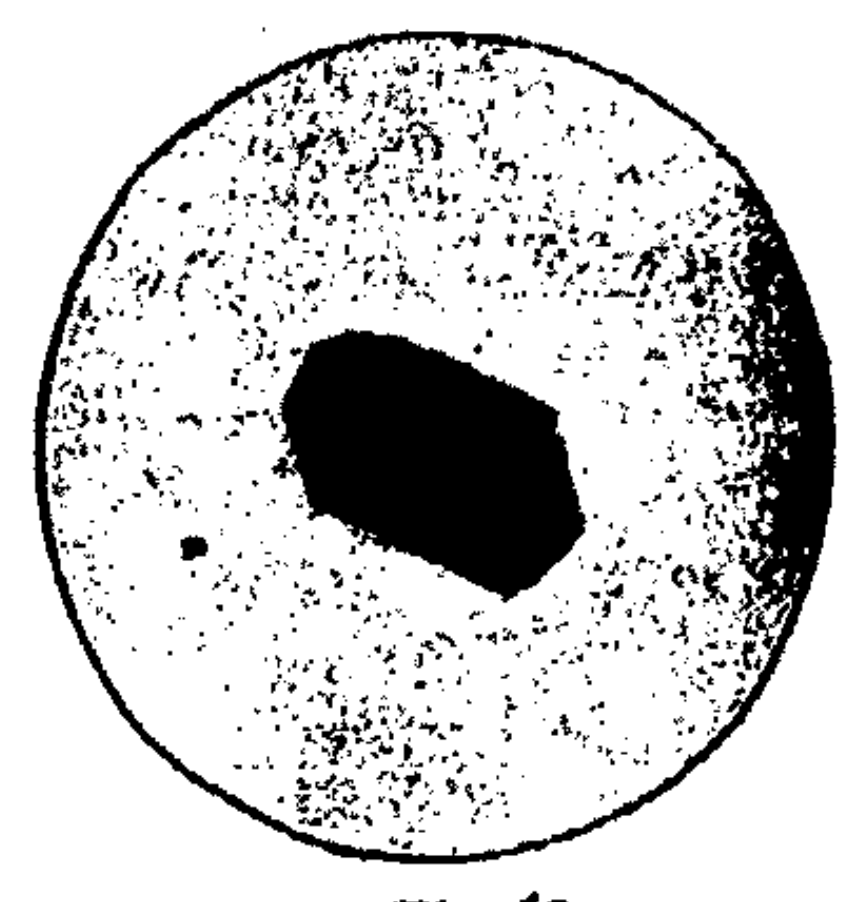
Das *Chloraurat* der Base kommt aus sehr concentrirter wässriger Lösung bei langsamer Abkühlung (Fig. 11 und 12) in langen, das ganze Gefäss durchsetzenden Nadeln, die im polarisirten Lichte ge-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 114, 53 und 121, 227, 228.





*Fig. 9.*



*Fig. 10.*



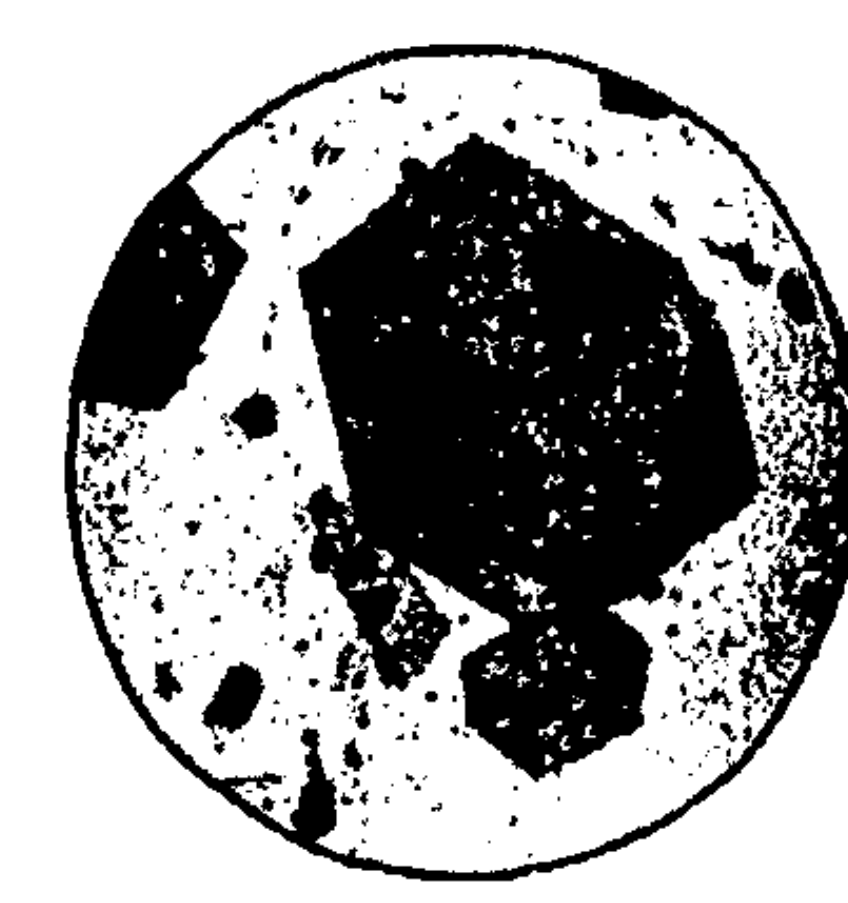
*Fig. 11.*



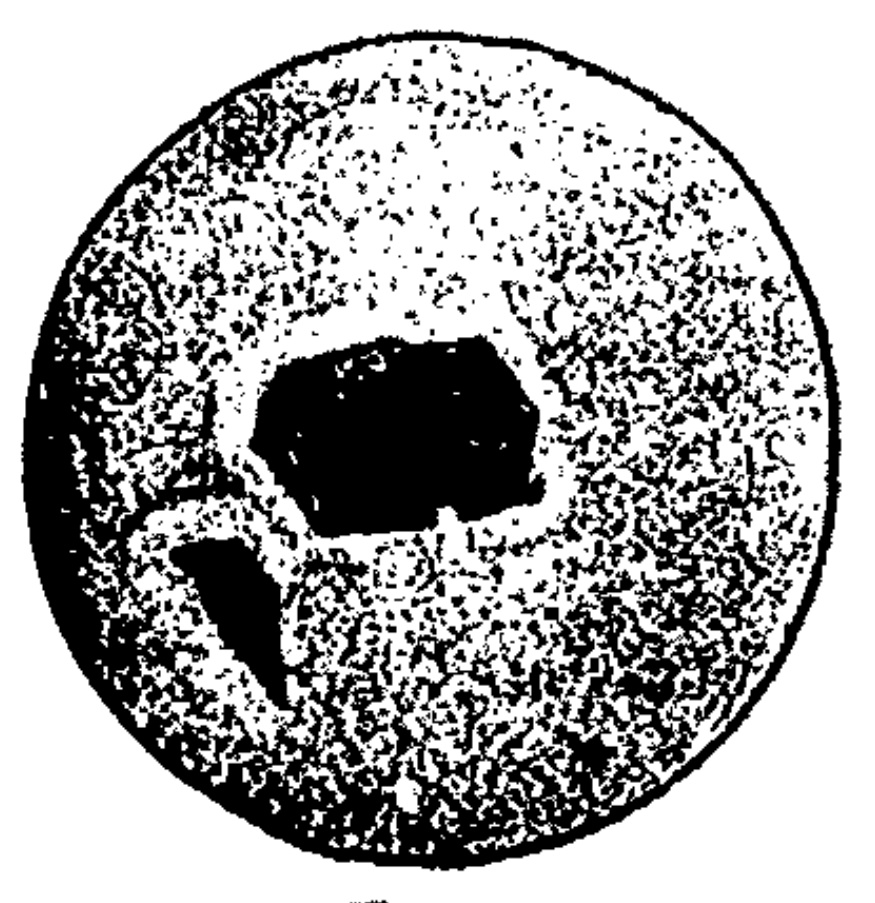
*Fig. 12.*



*Fig. 13.*



*Fig. 14.*



*Fig. 15.*



*Fig. 16.*

Beilage zu der Mittheilung 165 von L. Knorr.

rade Auslöschung parallel der langen Kante zeigen. Fig. 13 giebt ein Bild der raschen Krystallisation aus Wasser.

Das Salz schmilzt unter vorhergehendem Sintern bei ca. 122°.

Analyse: Ber. für  $C_4H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ .  
 Procente: Au 44.29,  
 Gef. » » 44.21.

Das *Pikrat* krystallisirt aus den ganz concentrirten Lösungen in Wasser oder Alkohol in einzelnen Blättchen von 6-seitigem Umriss. Fig. 14 zeigt die Krystallisation aus Alkohol, Fig. 15 die langsame, Fig. 16 die rasche Krystallisation aus Wasser.

Das Salz schmilzt unter vorhergehendem Sintern bei 109–110°.

Analyse: Ber. für  $C_4H_{11}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ .  
 Procente: N 17.08.  
 Gef. » » 16.82.

Das *pikrolonsaure Salz*<sup>1)</sup> krystallisirt in kurzen, gelben, optisch zweiaxigen Prismen (vgl. Fig. 17), die sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

Das Salz zersetzt sich rasch erhitzt bei ca. 216° unter vorhergehender Bräunung.

Analyse: Ber. für  $C_4H_{11}NO_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$ .  
 Procente: N 18.97.  
 Gef. » » 19.25.

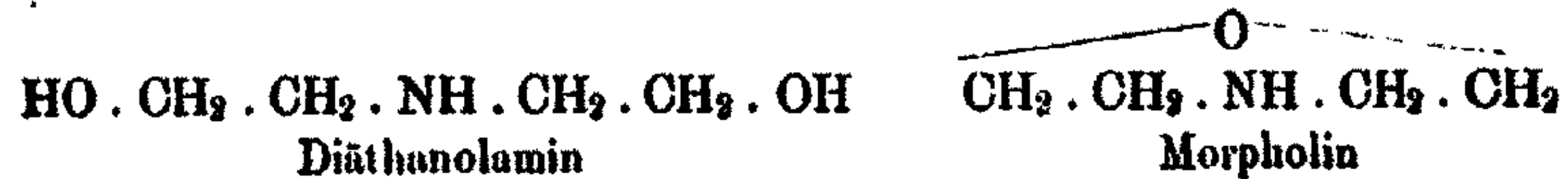
#### *Tribenzoyldiäthanolamin.*

Das Diäthanolamin liefert nach der Methode von Schotten-Baumann ein Tribenzoylderivat, das nicht krystallisirt erhalten werden konnte und deshalb in nicht völlig reinem Zustande isolirt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{23}NO_5$ .  
 Procente: C 71.94, H 5.52, N 3.36.  
 Gef. » » 71.92, » 5.37, » 2.60.

0.5707 g Oel gaben versetzt 0.51 g Benzoësäure, während sich für  $C_4H_9NO_2 \cdot (C_6H_5 \cdot CO)_3$  0.501 g Benzoësäure berechnen.

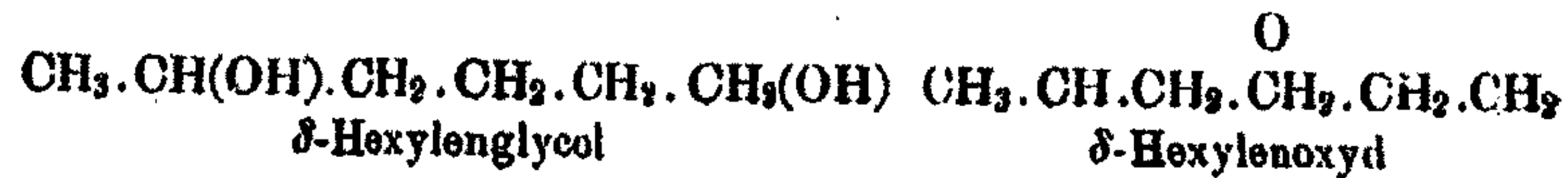
Das Diäthanolamin stellt die Brücke dar, die zum *Morpholin*, der wichtigen Stammsubstanz des Morphins und der früher<sup>2)</sup> beschriebenen Morpholinderivate, führt. Das Morpholin ist der innere Aether des Diäthanolamins.



<sup>1)</sup> Siehe vorhergehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 2087.

Man kann dieses am glattesten durch Erhitzen mit 70-procentiger Schwefelsäure auf 160° in Morpholin verwandeln, also in derselben Weise, in der sich  $\delta$ -Glycole, die dem Diäthanolamin in ihrer Constitution verglichen werden können, in ihre Oxyde verwandeln lassen. Nur erfolgt bei den  $\delta$ -Glycolen die Anhydridbildung bereits bei weniger hoher Temperatur. Das  $\delta$ -Hexylenglycol z. B. wird nach den Erfahrungen Lipp's<sup>1)</sup> schon bei 100° durch 60-procentige Schwefelsäure in  $\delta$ -Hexylenoxyd verwandelt:



während sich bei dieser Temperatur Morpholin nicht oder nur spurenweise aus dem Diäthanolamin bildet.

Das Morpholin wird nach dieser neuen Methode reiner und mit viel besserer Ausbeute gewonnen, als nach dem früher<sup>2)</sup> angegebenen Verfahren (Erhitzen des salzsauren Diäthanolamins mit rauchender Salzsäure). Es siedet bei 128° (uncorr), also um 142° niedriger als das Diäthanolamin. Eine ähnliche Differenz zeigen die Siedepunkte von  $\delta$ -Hexylenglycol (234–235°) und  $\delta$ -Hexylenoxyd (103–104°).

Die eingehende Beschreibung des Morpholins werde ich in einer besonderen Mittheilung folgen lassen.

#### 166. Ludwig Knorr: Ueber das Triäthanolamin.

(Erste Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

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

Das Triäthanolamin hat A. Wurtz<sup>3)</sup> schon in Händen gehabt. Er erhielt es nach Zerlegung des salzsauren Salzes mit der berechneten Menge Silberoxyd durch Verdunsten der Lösung im leeren Raume als dicken Syrup.

In ganz reinem Zustande lässt sich die Base durch Vacuumdestillation in der weiter oben geschilderten Weise gewinnen. Sie stellt ein in der Kälte zähflüssiges, in der Hitze leichtflüssiges Oel von hell

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 3283, und 3286.

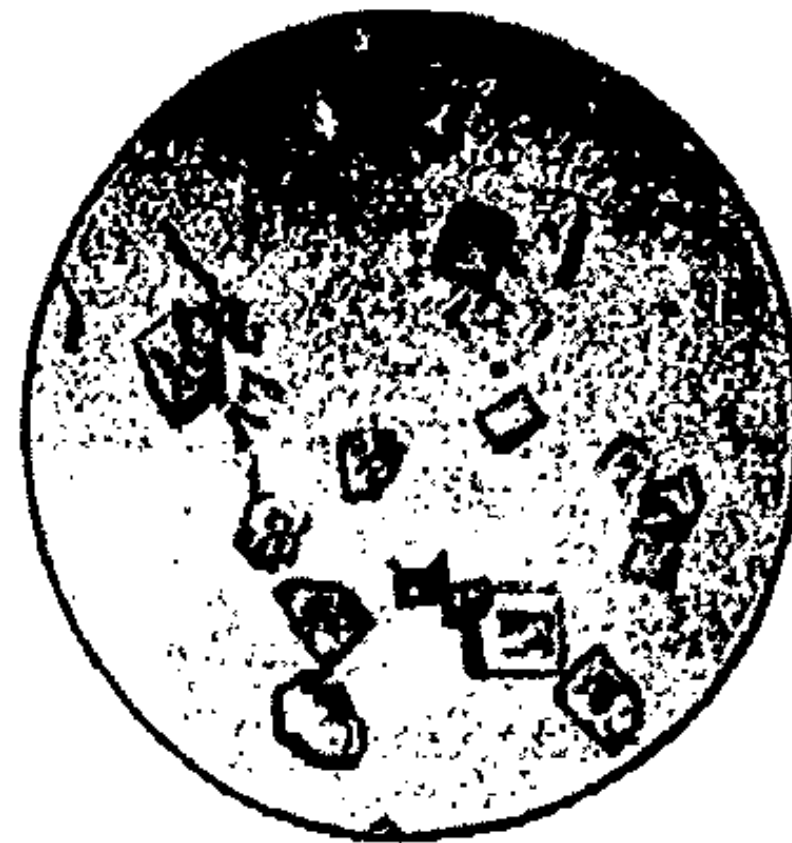
<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 2084.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 121, 229.





*Fig. 17.*



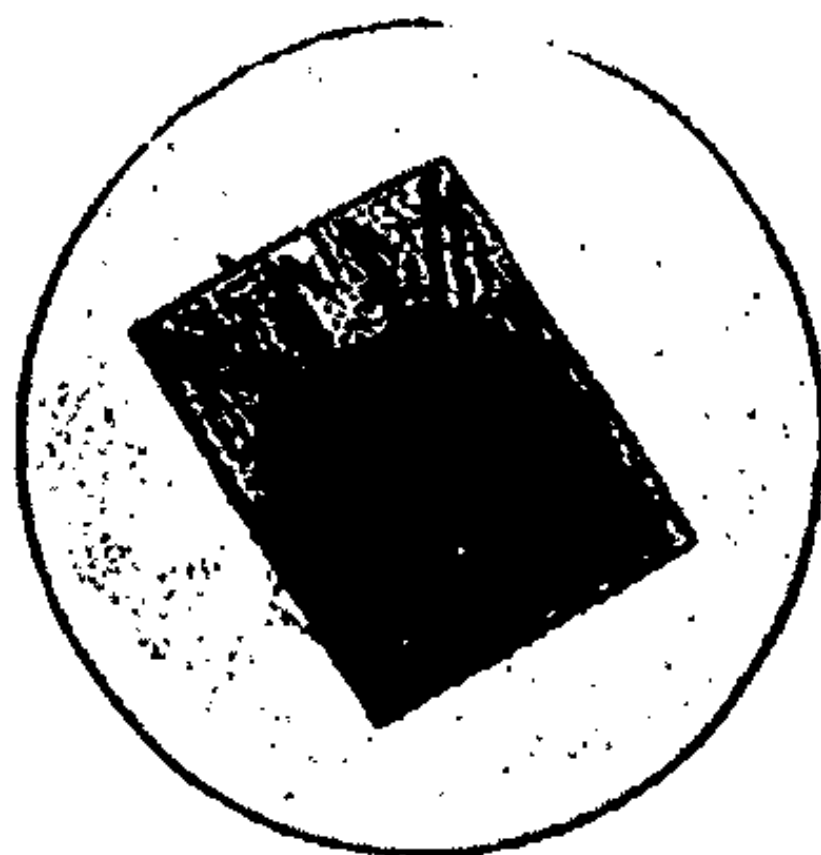
*Fig. 18.*



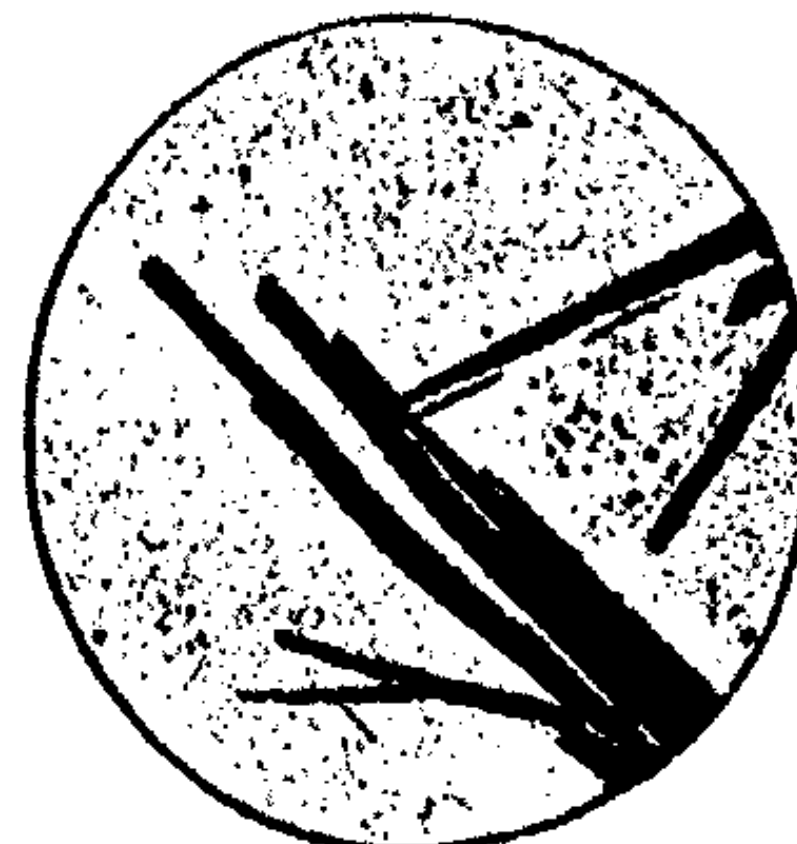
*Fig. 19.*



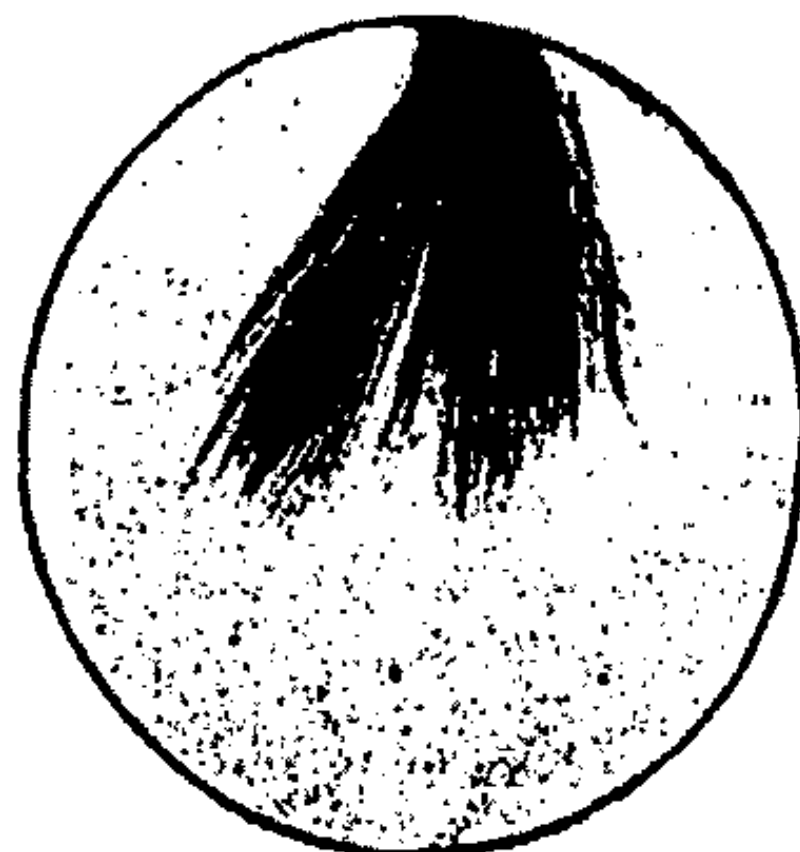
*Fig. 20.*



*Fig. 21.*



*Fig. 22.*



*Fig. 23.*

Beilage zu den Mittheilungen 165 und 166 von L. Knorr.

weingelber Farbe dar, das sich in Berührung mit der Luft allmählich dunkler färbt. Siedepunkt bei 150 mm Druck 277—279° (F. g. i. D.).

Analyse: Ber. für  $C_6H_{15}NO_3$ .

Procente: C 48.32, H 10.07, N 9.40.

Gef. » » 48.10, » 10.03, » 9.90.

Volungewicht bei 20° . . . . .	= 1.1242
Brochungsindex $n_D$ bei 20° . . . . .	= 1.4852
Molekularrefraction ber. für $C_6H_{15}NO_3$ . . . . .	= 38.01
Gefunden . . . . .	= 37.75
Dispersion $n_F - n_D$ bei 20° . . . . .	= 0.008552
Molekulardispersion ber. für $C_6H_{15}NO_3$ . . . . .	= 1.022
Gefunden . . . . .	= 1.274

Das Triäthanolamin ist eine starke einsäurige Base, die ebenso wie Mono- und Di-Aethanolamin stark alkalisch reagirt und Wasser und Kohlensäure aus der Luft anzieht. Es ist mit Alkohol und Wasser in jedem Verhältnisse mischbar, schwer löslich in Ligroin, Benzol und Aether, etwas leichter löslich in Chloroform. Die wässrige Lösung der Base macht ebenso wie das Mono- und Di-Aethanolamin die Haut schlüpfrig. Trägt man in die wässrige Lösung Aetzkali ein, so scheidet sich allmählich ein Kalisalz in Form feiner Nadeln aus. Das Triäthanolamin erinnert in dieser Eigenschaft an das Glycol, das Aetzkali mit grösster Leichtigkeit unter Salzbildung auflöst<sup>1)</sup>.

#### Salze des Triäthanolamins.

In den Abhandlungen von Wurtz finden sich das salzsaure Salz<sup>2)</sup>, »glänzende, farblose, rhomboëdrische Krystalle« und das Chloroplatinat<sup>3)</sup>, »welches man durch Zusatz von Alkohol zu der wässrigen Lösung in goldgelben Blättchen erhalten kann«, beschrieben.

Das Hydrochlorat des Triäthanolamins unterscheidet sich von den Hydrochloraten des Mono- und Di-Aethanolamins durch seine relative Schwerlöslichkeit in Wasser und seine Unlöslichkeit in kaltem Alkohol. Uebergiesst man die Base mit nicht zu verdünnter Salzsäure, so verwandelt sie sich in die derben Kryställchen des Hydrochlorats. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt — vgl. Fig. 18 —, besitzt das Salz den Schmelzpunkt 177°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{15}NO_3 \cdot HCl$ .

Procente: Cl 19.1.

Gef. » » 19.0.

<sup>1)</sup> V. Meyer und Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie I, 566.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 114, 52 und 121, 227.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 114, 52.

Das *Triäthanolaminchloroplatinat* krystallisirt aus Weingeist in wasserfreien Säulen (vgl. Fig. 19), die unter vorhergehendem Sintern bei 118—119° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(C_3H_7NO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 27.44.

Gef. » » 27.5.

Das *Chloraurat* krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in äusserst charakteristischen, vierseitigen Blättchen, die 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Fig. 20 zeigt rasche, Fig. 21 langsame Krystallisation aus Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_3H_7NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 1aq$ .

Procente: Au 38.81, aq 3.55.

Gef. » » 39.02, » 3.62.

Das getrocknete Salz schmilzt bei 77—78° unter vorhergehendem Sintern; die krystallwasserhaltige Substanz schmilzt einige Grade tiefer.

Das *Pikrat* stellt — aus Alkohol krystallisirt — goldgelbe Nadeln (Fig. 22) dar, die sich häufig zu charakteristischen, schweifähnlichen Gebilden (Fig. 23) zusammenlegen.

Analyse: Ber. für  $C_3H_7NO_3 \cdot C_6H_5N_3O_7$ .

Procente: N 14.81.

Gef. » » 14.62.

Das Salz schmilzt unter Sintern bei 126—127° und ist in Wasser und Alkohol erheblich schwerer löslich, als die Pikrate des Mono- und Di-Aethanolamins.

1 Theil löst sich in ca. 100 Theilen kalten Alkohols.

Das Pikrat eignet sich deshalb sehr wohl zur Identificirung des Triäthanolamins; es wurde deshalb auf die Darstellung des pikrolonsauren Salzes verzichtet.

#### *Das Tribenzoyltriäthanolamin*

wurde nach Schotten-Baumann bereitet. Es stellt ebenso wie das Tribenzoyldiäthanolamin einen zähflüssigen Syrup dar, der naturgemäss bei der Analyse keine ganz scharfen Zahlen ergeben konnte.

Analyse: Ber. für  $C_{27}H_{37}NO_6$ .

Procente: C 70.28, H 5.86, N 3.04.

Gef. » » 71.09, » 5.57, » 2.32.

0.9691 g des Oeles gaben versetzt 0.82 g Benzoësäure, während sich für  $C_3H_7NO_3(C_6H_5 \cdot CO)_3$  0.77 g Benzoësäure berechnen.

Um den Vergleich der 3 Aethanolamine zu erleichtern, gebe ich schliesslich in beifolgender Uebersicht eine Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften dieser Basen und ihrer Salze:



	Aethanolamin	Diäthanolamin	Triäthanolamin
Formel	$\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 > \text{NH}$ $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 - \text{N}$ $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$
Schmelzpunkt	—	28°	—
Siedepunkt	171° (F. g. i. D) bei 757 mm	270° (F. g. i. D) bei 748 mm 217—218° (F. g. i. D) bei 150 mm	277—279° (F. g. i. D) bei 150 mm
Mit Wasserdämpfen	schwer flüchtig		nicht flüchtig
Volumgewicht bei 20°	1.022	1.0966	1.1242
Brechungsindex $n_D$ bei 20°	1.4539	1.4776	1.4852
Molekularrefraction	16.17	27.08	37.75
Dispersion $n_F - n_C$ bei 20°	0.008186	0.00838	0.00855
Molekulardispersion	0.50	0.88	1.27
Krystallform und Schmelzpunkt von:			
Chloroplatinat	goldgelbe, glänzende sechseckige Blättchen. Zerstp. unscharf 187°	Prismen mit sechs- seitigem Umriss. Zerstp. unscharf 145°	Säulen. Schmp. ca. 118—119°
Chloraurat	Optisch zweiachsig Nadeln. Schmp. ca. 190°	lange Nadeln mit gerader Auslöschung. Schmp. ca. 122°	Optisch zweiachsig Säulen. Schmp. ca. 77—78°
Pikrat	Prismen. Schmp. ca. 159°	sechseckige Blättchen. Schmp. ca. 109—110°	Nadeln. Schmp. ca. 126—127°
Pikrolonat	büschelförmig gruppierte Nadeln mit Zwillingsbildung Zerstp. rasch erhitzt ca. 225°	kurze, optisch zwei- achsig Prismen Zerstp. ca. 216°	—
Benzoylderivat	Blättchen vom Schmp. 76°	Syrup	Syrup

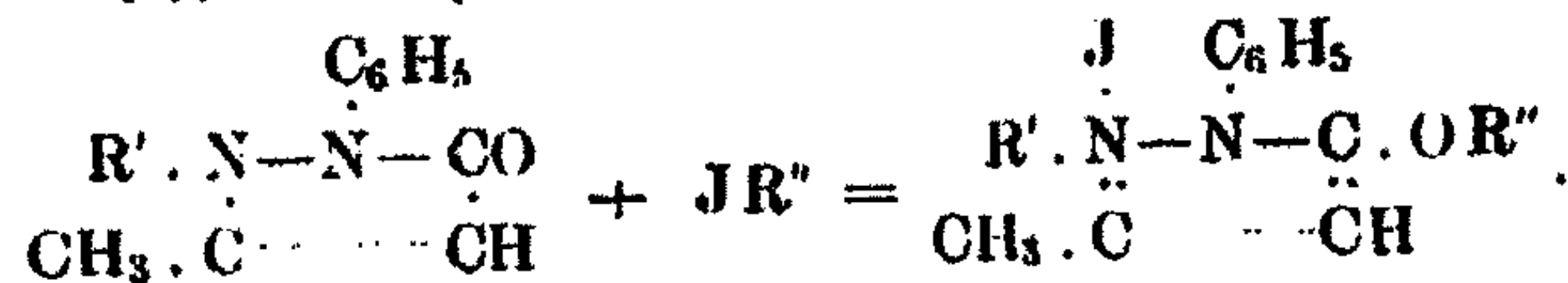
Bei dieser und auch bei den zwei vorhergehenden Untersuchungen erfreute ich mich der werthvollen Unterstützung meines Assistenten Herrn Dr. Paul Rabe. Ich spreche ihm dafür auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

167. Ludwig Knorr: Ueber die Addition von Jodmethyl an Methylohinaldon.

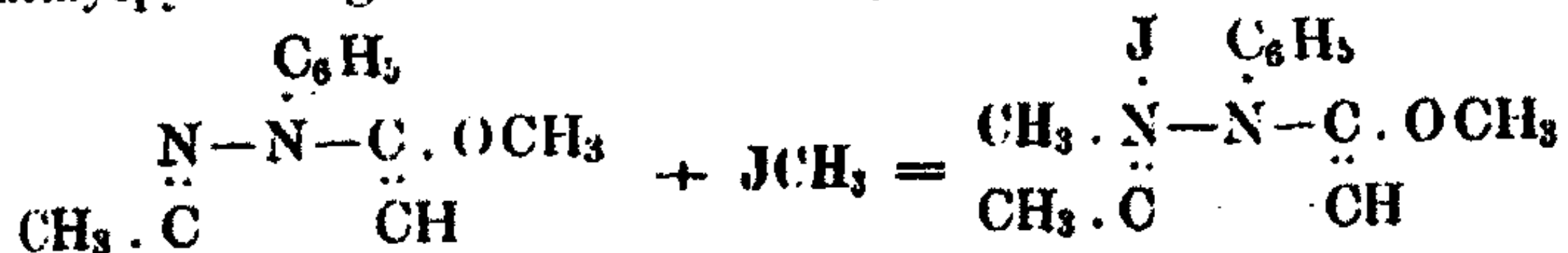
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

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

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass die Antipyrine bei niedriger Temperatur Jodalkyle derart addiren, dass das Jod an den Stickstoff (2), das Alkyl an den Sauerstoff tritt im Sinne der Gleichung:



Das mit Jodmethyl und Antipyrin erhaltene Antipyrin-*pseudo*-jodmethylat erwies sich identisch mit dem aus dem 5-Methoxy-1-phenyl-3-methylpyrazol gewonnenen Jodmethylate.



Das Antipyrin stellt sich also in seinem Verhalten gegen Jodmethyl neben die von Peter Griess<sup>2)</sup> zuerst studirten Phenolbetaine<sup>3)</sup>, die sich aber wie ich kürzlich<sup>4)</sup> nachwies, im übrigen Verhalten so sehr von den Antipyrinen unterscheiden, dass für beide Körperklassen eine durchaus verschiedene Constitution angenommen werden muss.

(Ob das Bromtarkonin, das mit Jodmethyl nach Roser<sup>5)</sup> im gleichen Sinne, also ebenfalls unter Bildung des quaternären Jodides seines Phenoläthers reagirt, dem Antipyrin oder den Phenolbetainen an die Seite gestellt werden muss, lässt sich aus dem bis jetzt vorliegenden Untersuchungsmaterial mit Sicherheit nicht entscheiden<sup>6)</sup>.)

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 293, 1.

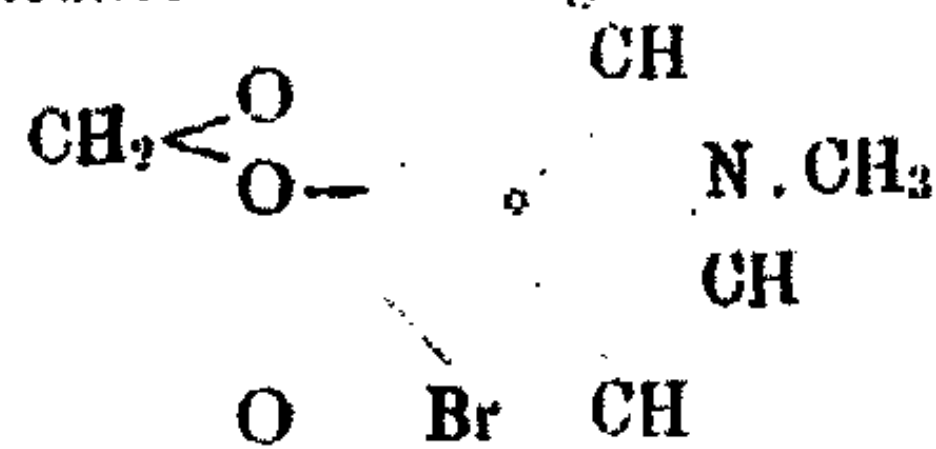
<sup>2)</sup> Diese Berichte 13, 246 u. 649.

<sup>3)</sup> Man vergleiche auch Claus, Ann. d. Chem. 276, 294 Anmerk. und Journ. f. prakt. Chem. [2] 45, 523, ferner E. Vongerichten, diese Berichte 30, 354.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 293, 1, 2. Capitol pag. 27-34.

<sup>5)</sup> Chem.-Ztg. (Köthen) 20, 782.

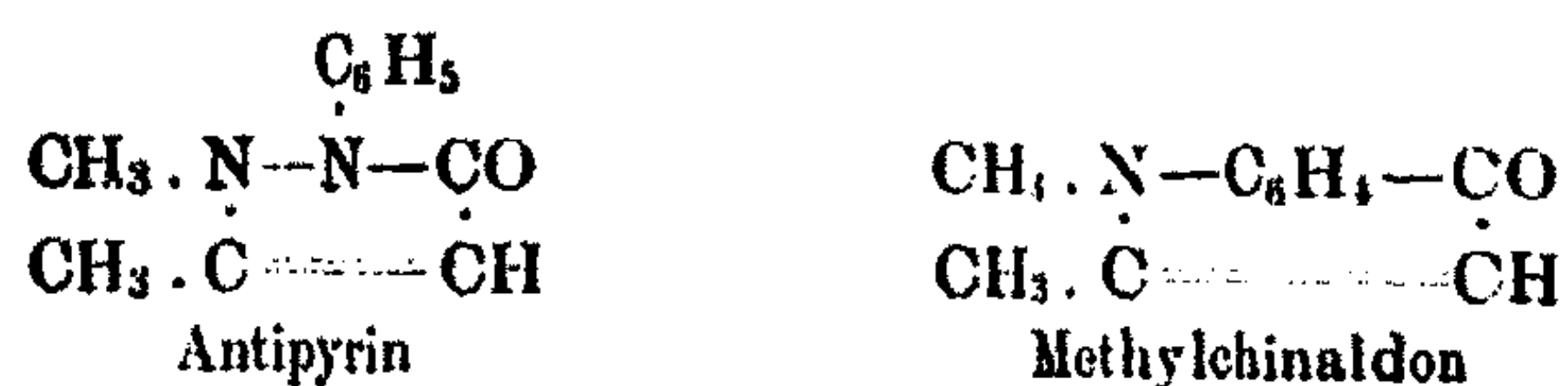
<sup>6)</sup> Mir scheint die frühere Auffassung des Bromtarkonins.



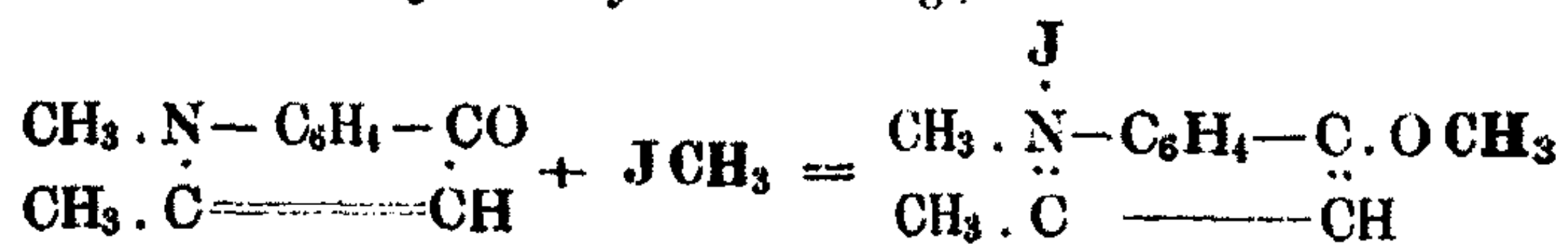
bei der ein chinoïdes Sauerstoffatom in *p*-Stellung zu dem mit ° bezeichneten Kohlenstoffe zur Erklärung der starken Eigenfarbe der Verbindung augo-

Ich war seither bemüht, andere Verbindungen aufzufinden, die, ohne Phenolbetaine zu sein, sich gegen Jodalkyle analog dem Antipyrin verhalten.

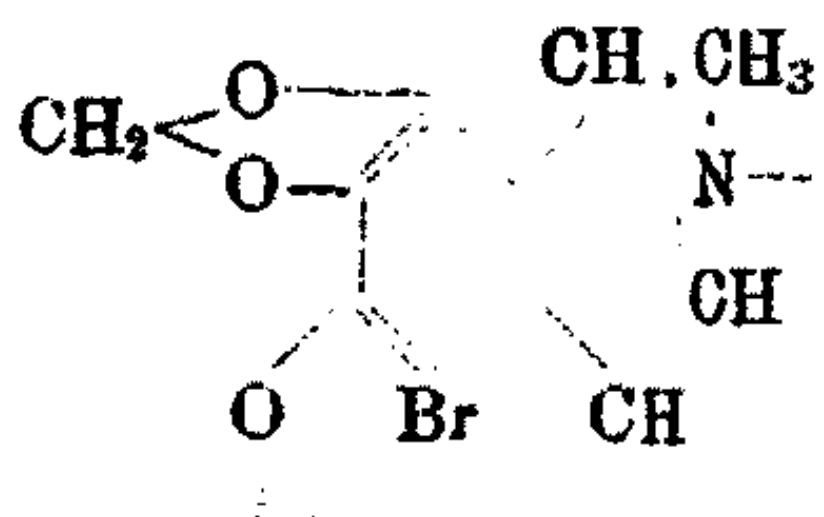
Eine solche Substanz stellt das von Conrad und Limpach beschriebene Methylchinaldon<sup>1)</sup> dar, das in seiner Constitution dem Antipyrin sehr nahe steht, wie der Vergleich beider Verbindungen sofort erkennen lässt.



Ich konnte leicht nachweisen, dass sich das Methylchinaldon mit Jodmethyl schon bei Zimmertemperatur, rasch und vollständig bei 100° zu einem Pseudojodmethylate vereinigt,

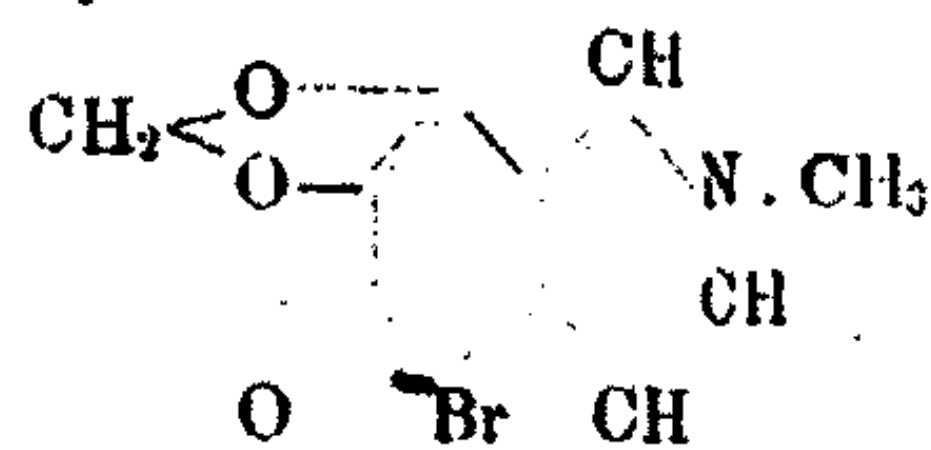


genommen wurde, viel wahrscheinlicher, als die neuerdings von Roser bevorzugte Auffassung des Bromtarkonins als Phenolbetain.

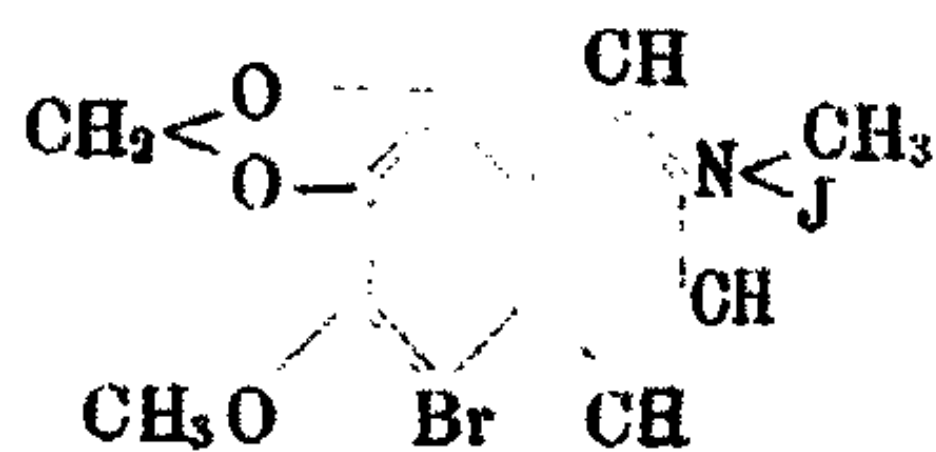


(Die Stellung der Substituenten im Benzolkern wird als unsicher angenommen).

Eine Bindung von Sauerstoff und Stickstoff, wie sie diese Formel annimmt, dürfte schon aus räumlichen Gründen unmöglich sein. Dagegen hat die Addition von Jodmethyl an



unter Bildung von



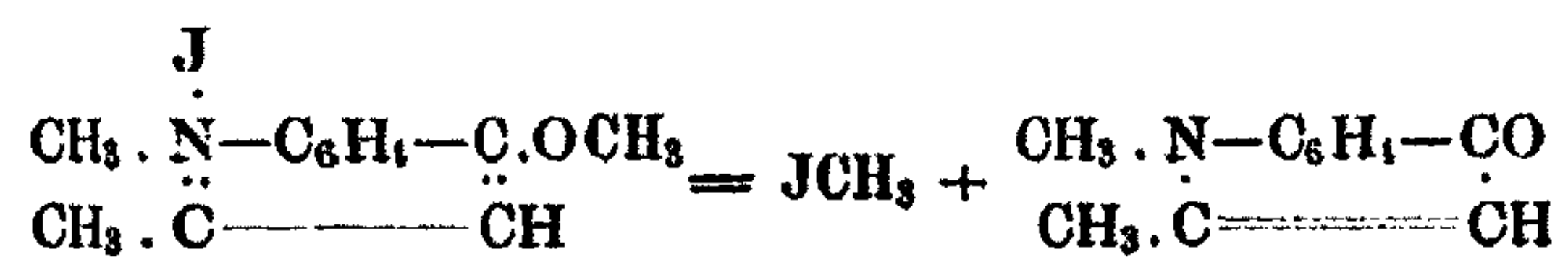
und unter Verschiebung der Valenzverhältnisse beider Kerne nach den beim Antipyrin gemachten Erfahrungen durchaus nichts Auffälliges.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 956.

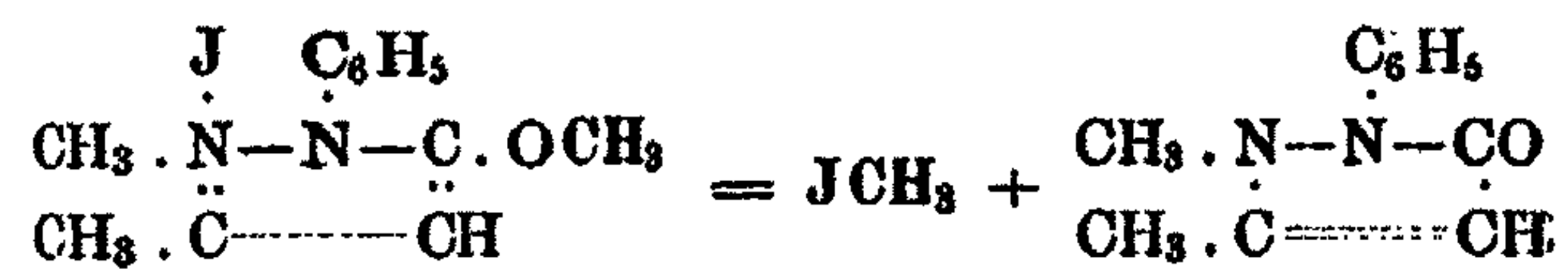


das sich mit dem bereits von M. Conrad und Fr. Eckhard<sup>1)</sup> beschriebenen  $\gamma$ -Methoxychinaldinjodmethylat meiner Erwartung entsprechend identisch erwiesen hat.

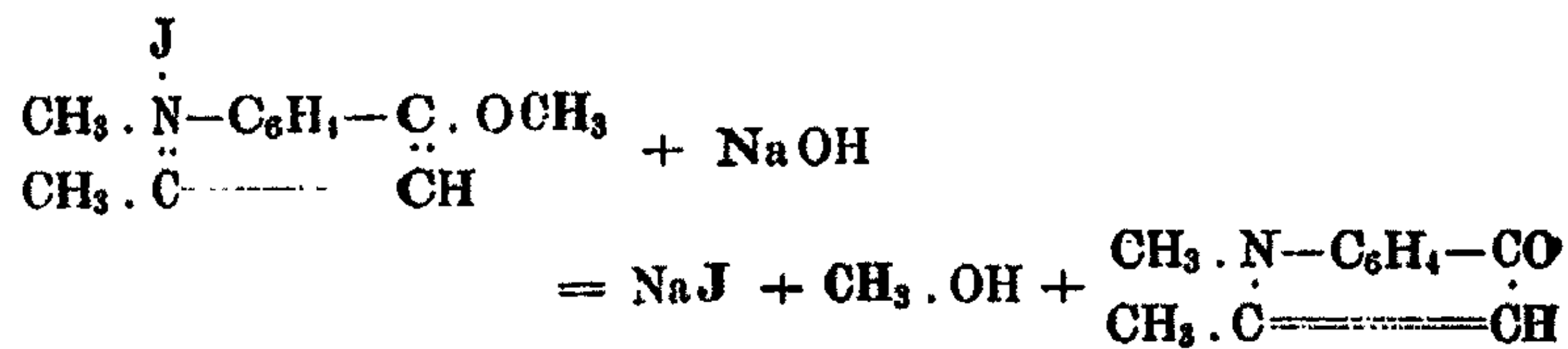
Weiterhin konnte ich feststellen, dass dieses Jodmethylat in seinem Verhalten vollkommen den Antipyrin-*pseudo*-jodalkylaten analog ist. Es zerfällt beim Schmelzen in Jodmethyl und Methylchinaldon



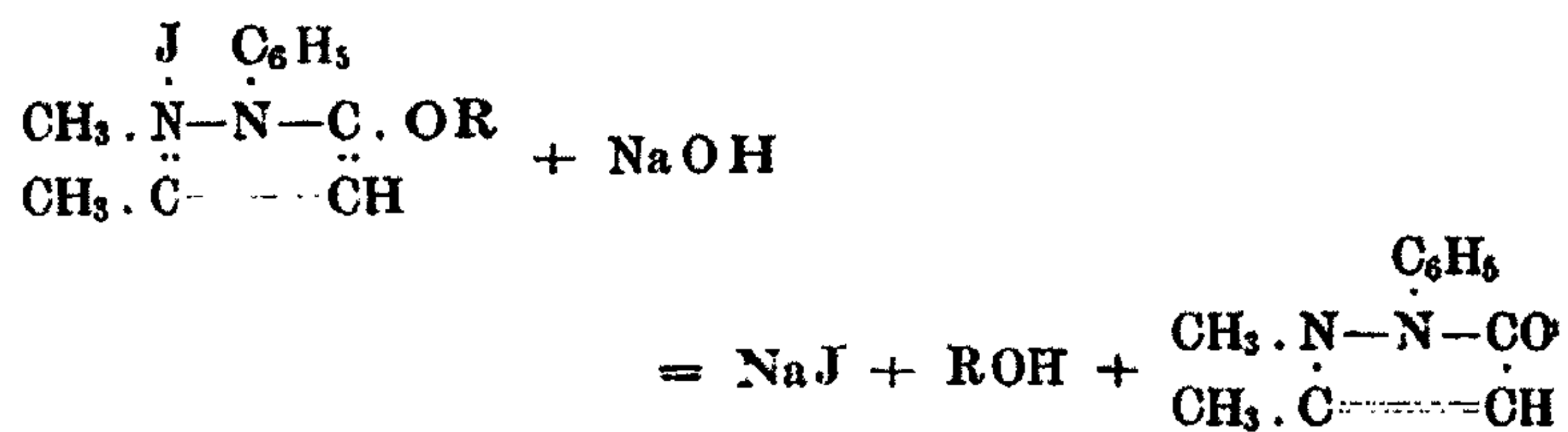
ganz ebenso wie z. B. Antipyrinpseudojodmethylat in Antipyrin und Jodmethyl zerfällt.



Alkalien regenerieren ebenfalls das Methylchinaldon im Sinne der Gleichung:



— eine Reaction, die ebenfalls wieder der Zersetzung der Antipyrin-*pseudo*jodalkylate durch Alkalien analog ist.



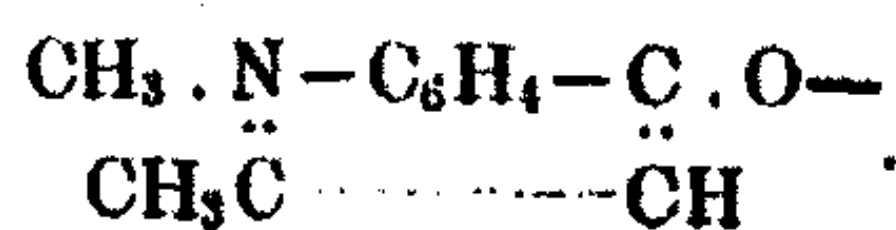
Feuchtes Silberoxyd setzt aus dem Methylchinaldon-*pseudo*jodmethylat die wenig beständige Ammoniumbase in Freiheit, die leicht in Methylalkohol und Methylchinaldon zerfällt.

Diese letzte Reaction, die Bildung von Methylchinaldon durch feuchtes Silberoxyd, ist schon von Conrad und Eckhardt<sup>2)</sup> bei dem Jodmethylate des  $\gamma$ -Methoxychinaldins beobachtet worden.

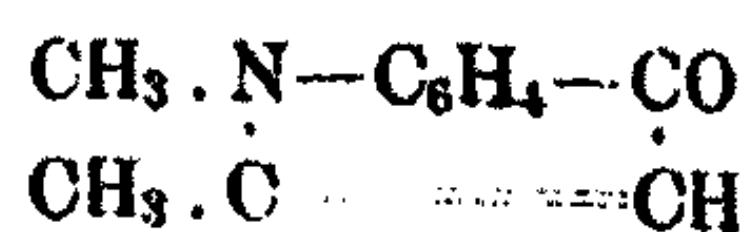
Das Methylchinaldon reagiert demnach mit Jodalkylen wie eine ungesättigte Verbindung der Form:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 76—77.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 77.



Ich denke mir, dass unter einer grösseren Zahl von Molekülen, welche der Formel



entsprechend constituirt sind, in Lösungen der Base immer einzelne (je nach der Temperatur mehr oder weniger) vorhanden sind, welche in Folge von Wärmestössen durch Valenzverschiebung vorübergehend die obige ungesättigte Form angenommen haben. Diese Moleküle sind es, welche sich mit den Spaltungstücken des Jodmethyls zum *Pseudojodmethylat* vereinigen und, da sie stets unter Herstellung des alten Gleichgewichtszustandes nachgebildet werden, schliesslich die Umwandlung des Methylchinaldons in das *Pseudojodmethylat* vermitteln<sup>1)</sup>. (Man vergleiche *Annal.* 298, 1, viertes Capitel S. 34–41).

#### Experimentelles.

##### Methylchinaldon-*pseudo*-jodmethylat.

1 Theil Methylchinaldon wird mit 10 Theilen Jodmethyl 10 Stunden auf 100° erhitzt. Die vom überschüssigen Jodmethyl befreite Reaktionsmasse wird unter Zusatz von etwas schwefliger Säure aus Wasser umkrystallisirt. Es resultiren Nadeln vom Zersetzp. 201° in einer Ausbeute von 96 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO · CH<sub>3</sub>J.

Procente: J 40.82.

Gef. „ „ 39.95.

Man erhält die Verbindung ebenfalls mit quantitativer Ausbeute, wenn man eine kalte Auflösung des Methylchinaldons in viel überschüssigem Jodmethyl einige Wochen bei Zimmertemperatur stehen lässt.

Das gleiche quaternäre Jodid ist von Conrad u. Eckhardt<sup>2)</sup> durch Erhitzen des  $\gamma$ -Methoxychinaldons mit etwas Benzol und der nöthigen Menge Jodmethyl auf 80–100° erhalten worden.

<sup>1)</sup> Eine derartige Vorstellung hat nach meinen neueren Erfahrungen bei den Diacylbornsteinsäureestern durchaus nichts Ungewöhnliches mehr. Ich werde z. B. demnächst a. a. O. zeigen, dass die beiden stereoisomeren, inactiven Ketoformen der Diacylbornsteinsäureester ( $\beta$ - und  $\gamma$ -Ester) in Lösungen oder im geschmolzenen Zustande sich gegenseitig in einander umwandeln, bis schliesslich ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Diese Umwandlung wird vermittelt durch die gewissermaassen fermentartig wirkende Enolform ( $\alpha$ -Ester), die sich aus den in Lösungen oder im geschmolzenen Zustande befindlichen Ketoestern unter Umlagerung fortgesetzt bildet und ihrerseits fortwährend Ketisirung erleidet, also stets in einem gewissen, von den Reaktionsgeschwindigkeiten abhängigen Betrage zugegen ist.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 76.

Ich habe es endlich auch durch Einwirkung von Jodmethyl auf  $\gamma$ -Methoxychinaldin bei Zimmertemperatur in gleicher Weise wie aus Methylchinaldon gewinnen können.

Die auf verschiedenen Wegen dargestellten Präparate schmelzen gleichzeitig bei  $201^{\circ}$  unter Gasentwicklung zu einer rothen Flüssigkeit. Sie krystallisiren aus Wasser in glänzenden Nadelchen, welche sich bei langsamer Abscheidung zu charakteristischen, ährenförmigen Aggregaten vereinigen, wie aus den Abbildungen Fig. 24 bis Fig. 29 ersichtlich ist. Fig. 24, 26 und 28 stellen das Methylchinaldon-*pseudo*-jodmethylat bei schneller (Fig. 24), langsamer (Fig. 26) oder sehr langsamer (Fig. 28) Krystallisation aus Wasser dar. Fig. 25, 27 und 29 zeigen die entsprechenden Krystallisationen des  $\gamma$ -Methoxychinaldinjodmethylates.

Beide Präparate zerfallen beim Schmelzen sowohl, wie auch beim Kochen mit Natronlauge unter Abspaltung von Methylchinaldon. Letzteres wurde stets nach der Extraction mit Essigäther und nach dem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel unter Anwendung von etwas Thierkohle durch den Schmp.  $176^{\circ}$  und durch den Zersetzp. des Pikrates <sup>1)</sup>  $233^{\circ}$  identificirt. Als Nebenproduct konnte bei der Zersetzung durch Schmelzen Jodmethyl, bei der Spaltung durch Natronlauge Methylalkohol nachgewiesen werden.

Es ist nach diesen Ergebnissen zu erwarten, dass alle  $\gamma$ -Chinolone sich gegen Jodalkyle gleich dem Methylchinaldon und Antipyrin verhalten werden.

Das Gleiche gilt wohl auch von den  $\gamma$ -Pyridonen, welche ich in den Kreis dieser Untersuchungen zu ziehen beabsichtige. Die Beobachtung von Conrad u. Eckhardt <sup>2)</sup>, dass das  $\gamma$ -Methoxylutidinjodmethylat bei der Behandlung mit feuchtem Silberoxyd Methyllutidon und Methylalkohol liefert, deutet darauf hin, dass man zwischen Methoxylutidin und Methyllutidon die gleichen Beziehungen auffinden wird, wie sie zwischen  $\gamma$ -Methoxychinaldin und Methylchinaldon einerseits, zwischen 5-Alkoxypyrazolen und Antipyrinen andererseits bestehen.

Das Verhalten der  $\alpha$ -Chinolonester werde ich in der zweitfolgenden Mittheilung erörtern.

Auch bei dieser Untersuchung erfreute ich mich der Unterstützung des Herrn Dr. Paul Rabe.

<sup>1)</sup> Das Pikrat des Methylchinaldons war bisher unbekannt.

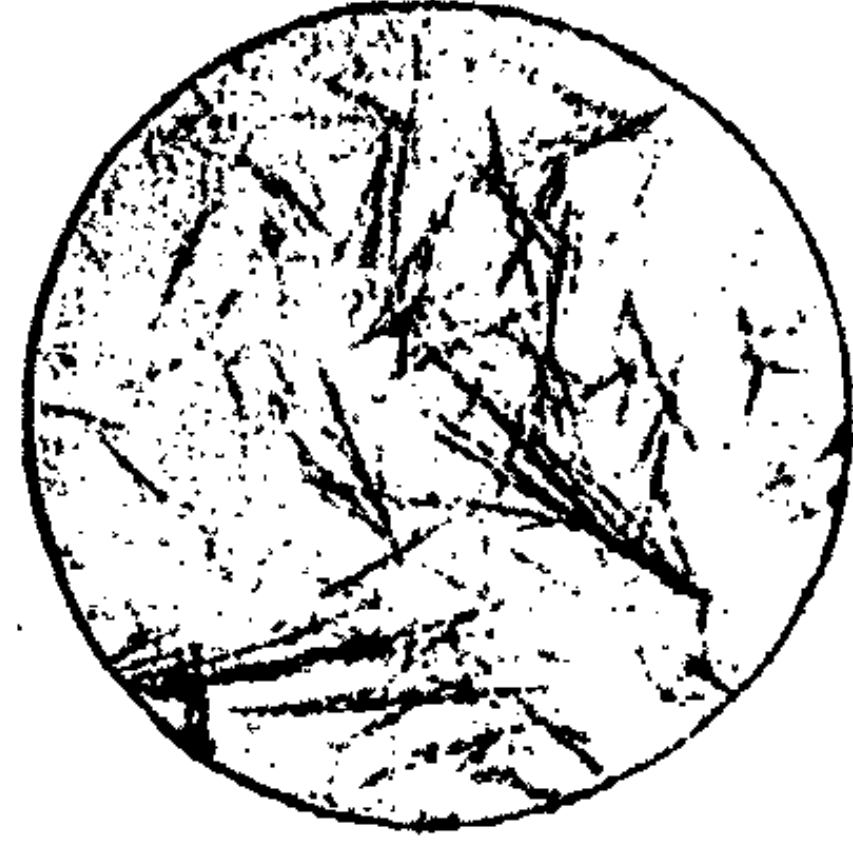
Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ .

Procenta: N 13.93.

Gef. " " 13.72.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 263.





*Fig. 24.*



*Fig. 25.*



*Fig. 26.*



*Fig. 27.*



*Fig. 28.*



*Fig. 29.*

Beilage zu der Mittheilung 167 von L. Knorr.

**168. Ludwig Knorr und Paul Rabe: Ueber ein Additionsproduct des Methylchinaldons mit Benzoylchlorid.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

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

Vor einiger Zeit ist gezeigt worden <sup>1)</sup>, dass Antipyrin ebenso wie Jodalkyle, so auch das Benzoylchlorid zu einer höchst unbeständigen Verbindung zu addiren vermag.

Das Gleiche konnte nunmehr auch für das Methylchinaldon nachgewiesen werden. Die Base vereinigt sich mit Benzoylchlorid schon bei Zimmertemperatur, und das resultirende Additionsproduct ist so unbeständig, dass es auch bei äußerster Sorgfalt nicht vollkommen rein gewonnen werden konnte.

Am besten gewinnt man die Substanz in folgender Weise:

8.7 Th. gut getrocknetes Methylchinaldon werden in 1500 Th. thiophenfreiem, sorgfältig über Natrium getrocknetem Benzol gelöst und 7 Theile frisch destillirtes Benzoylchlorid hinzugefügt. Sofort tritt milchige Trübung ein, und allmählich scheidet sich das Additionsproduct in ganz schwach röthlich gefärbten Nadelchen quantitativ aus. Es wird am nächsten Tage unter möglichstem Ausschlusse der Luftfeuchtigkeit abfiltrirt, mit trockenem Benzol und absolutem Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}NO_2Cl$ .

Procente: C 68.90, H 5.10, Cl 11.32.

Gef. » » 67.0, » 5.4, » 11.1.

Verwendet man nicht sorgfältig getrocknete Materialien, so wird der Gehalt an Kohlenstoff noch beträchtlich tiefer gefunden. So wurden z. B. einmal 65.1, 65.0 pCt. C, 5.7, 5.6 pCt. H und 10.9 pCt. Cl, ein andermal 62.8 pCt. C, 5.3 pCt. H und 10.7 pCt. Cl gefunden.

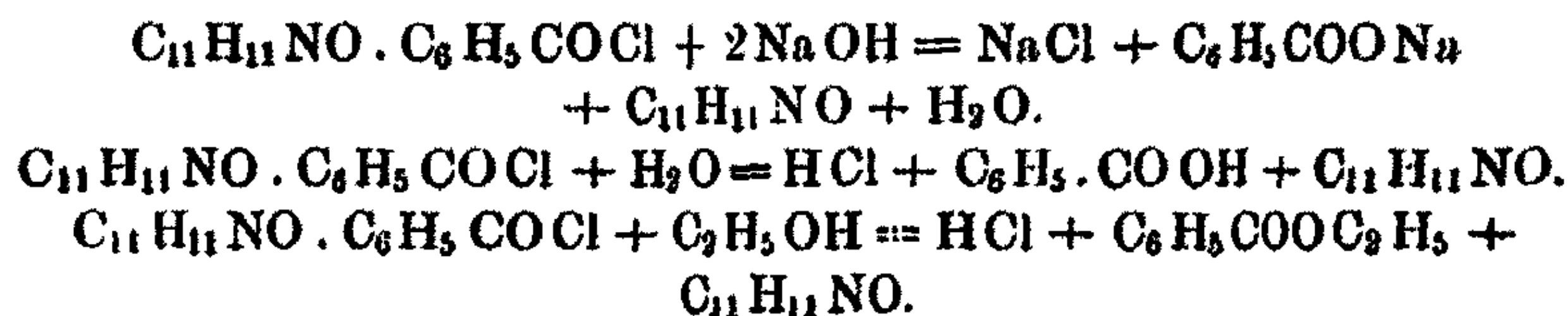
Beim Schmelzen zeigt die Substanz ein merkwürdiges, bis jetzt nicht erklärtes Verhalten. Erhitzt man sie nämlich möglichst rasch, so schmilzt sie bei ca.  $112^{\circ}$  zusammen, wird wieder fest und schmilzt dann zum zweiten Male bei ca.  $158-160^{\circ}$ . Erhitzt man die Substanz dagegen langsam, so sintert sie nur bei  $115-120^{\circ}$  und schmilzt bei  $160-161^{\circ}$ .

Das Additionsproduct gleicht im Verhalten völlig dem Antipyrinchlorbenzoylate<sup>2)</sup>.

Es wird durch Natronlauge momentan, durch kaltes Wasser oder kochenden Alkohol allmählich unter Rückbildung des Methylchinaldons glatt zerlegt im Sinne folgender Gleichungen:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 293, 42-48.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 293, 42-48.

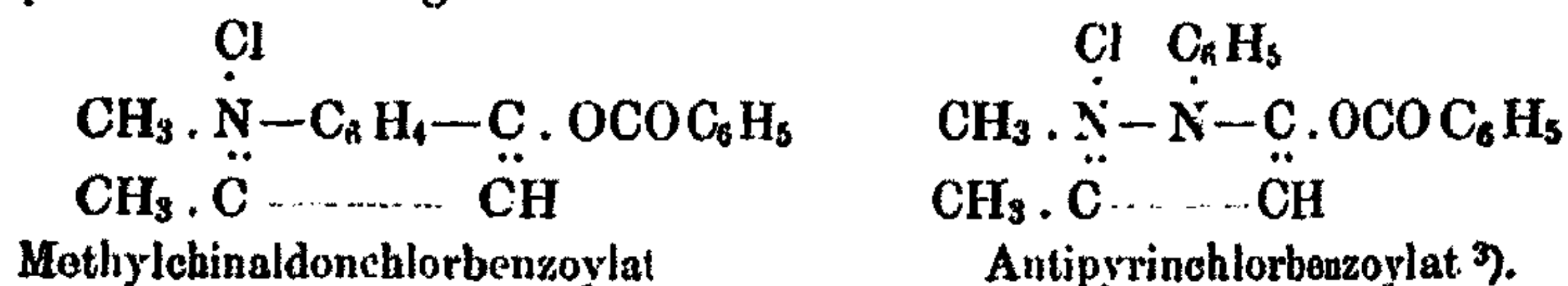


Bei dieser völligen Uebereinstimmung des Methylchinaldonchlorbenzoylats mit dem Antipyrinchlorbenzoylate kann es nicht zweifelhaft sein, dass die Addition des Benzoylchlorids an beide Basen im gleichen Sinne verläuft.

Weiter ist es ebenfalls äusserst wahrscheinlich, dass Benzoylchlorid und Jodmethyl sich in gleicher Weise an diese Basen addiren.

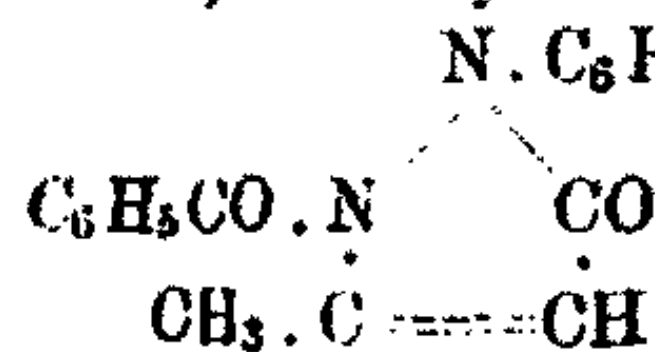
Bezüglich des Antipyrins sind von uns <sup>1)</sup>, sowie von Stolz <sup>1)</sup> gewichtige Argumente für diese Annahme beigebracht worden, mit denen auch die Resultate weiterer, noch nicht veröffentlichter Versuche <sup>2)</sup> im besten Einklange stehen.

Wir halten es demnach für zweifellos, dass den beiden Additionsproducten die folgenden Formeln zukommen:

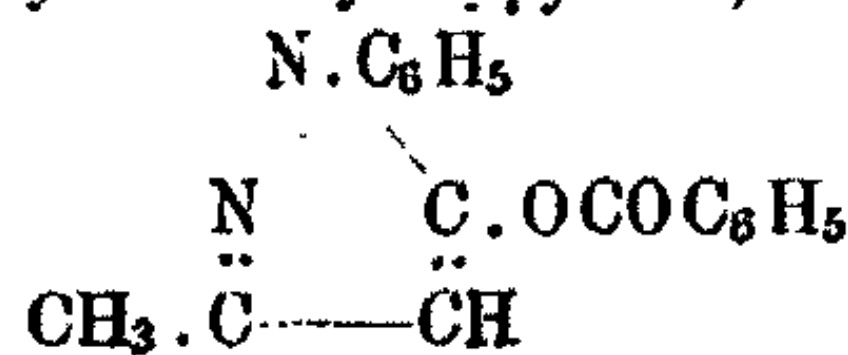


<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 298, 45.    <sup>2)</sup> Rabe, Dissertation. Jena 1895.

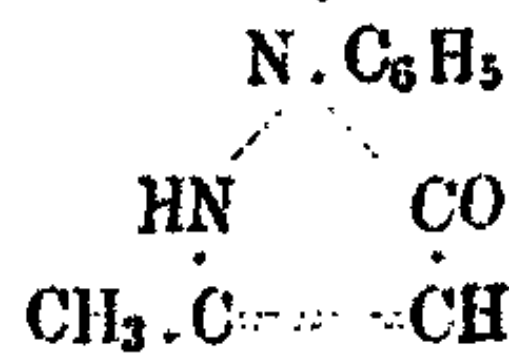
<sup>3)</sup> Da, wie wir früher (Ann. d. Chem. 298, 42—48) nachweisen konnten, Antipyrinchlorbenzoylat und Nef's Benzoylphenylmethylpyrazolon vom Schmp. 75° sich gegenseitig in einander überführen lassen, also den Benzoylrest an gleicher Stelle enthalten, so ist letztere Verbindung nicht, wie Nef (Ann. d. Chem. 266, 125) annahm, 1-Phenyl-2-benzoyl-3-methyl-5-pyrazolon,



sondern 1-Phenyl-3-methyl-5-benzoyloxy-pyrazol,



und es kommt damit Nef's Hauptargument zu Gunsten der von ihm seiner Zeit (Ann. d. Chem. 266, 65 und 124) befürworteten Iminformel



für das 1-Phenyl-3-methylpyrazolon in Wegfall.



169. Ludwig Knorr: Ueber das Verhalten der Sauerstoffester des Carbostryls und  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -lepidins gegen Halogenalkyle.

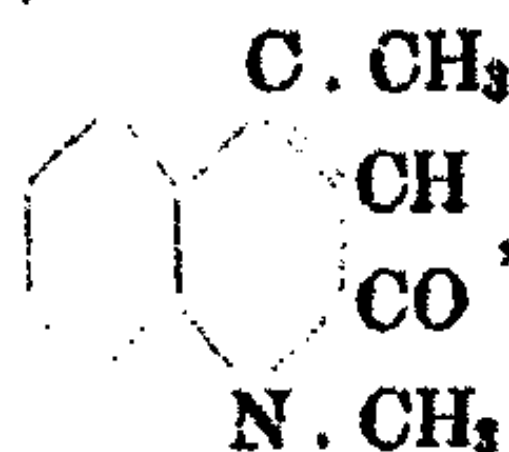
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 1. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

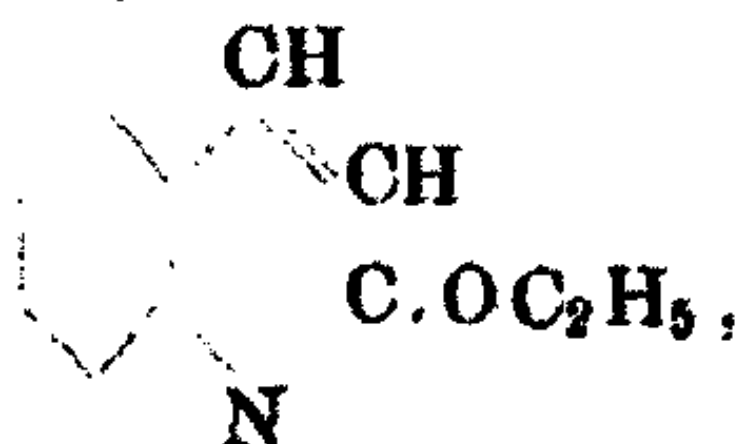
Die beim Methylchinaldon gewonnenen Ergebnisse<sup>1)</sup> machten es wünschenswerth, auch das Verhalten der *Stickstoff- und Sauerstoff-Ester von  $\alpha$  Chinolonen* gegen Halogenalkyle kennen zu lernen.

Untersucht wurden als Vertreter dieser Körperklassen:

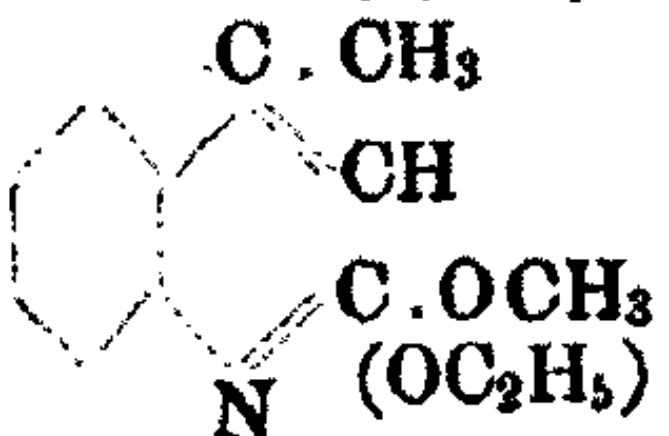
1. das *Methyllepidon*,



2. das  *$\alpha$ -Aethoxychinolin*,



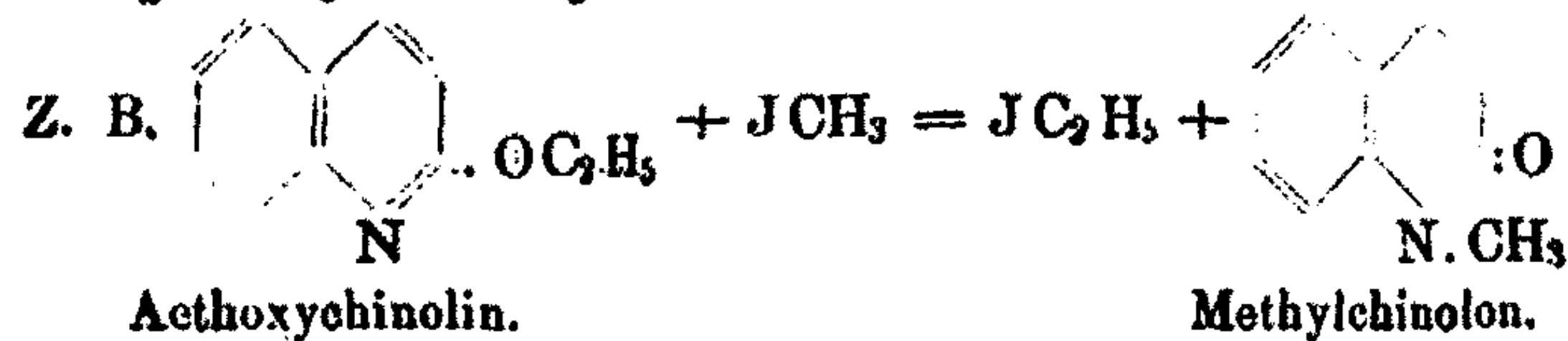
sowie das  *$\alpha$ -Methoxy- und  $\alpha$ -Aethoxy- $\gamma$ -Lepidin*,



Das Resultat der Untersuchung war folgendes:

I. Die *Stickstoffester der  $\alpha$ -Chinolone* bilden weder bei Zimmertemperatur, noch in der Wärme Jodmethylate. Sie verhalten sich also nicht analog den *Stickstoffestern des  $\gamma$ -Chinaldons* und *1-Phenyl-3-methylpyrazolons*, was nicht auffällig ist, da sie ja als wahre Säureamide nur schwach basischen Charakter besitzen.

II. Die *Sauerstoffester der  $\alpha$ -Chinolone* werden durch Jodmethyl langsam schon in der Kälte, rasch und vollständig in der Wärme in die *Stickstoff-Methylester* umgewandelt.



<sup>1)</sup> S. die beiden vorhergehenden Mittheilungen.

## Experimentelles.

## I.

Dass das Methylchinolon mit Jodmethyl ein quaternäres Ammoniumsalz nicht zu bilden vermag, ist schon von Friedländer und Müller<sup>1)</sup> festgestellt worden. Ebenso wenig konnte ich aus dem Methyllepidon durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl bei Zimmertemperatur und bei 70° Jodalkylate gewinnen. Stets blieb die Hauptmasse des Methyllepidons unverändert, in geringer Menge bildeten sich allerdings jodhaltige Nebenproducte, welche aus Mangel an Material bis jetzt nicht genauer untersucht werden konnten, welche aber nach ihren Eigenschaften Perjodide<sup>2)</sup> des Methyllepidons darstellen dürften.

## II.

1. 10 g  $\alpha$ -Aethoxychinolin<sup>3)</sup> wurden mit 30 g Jodmethyl 48 Stunden auf ca. 100° erhitzt. Aus dem Rohrinhalt schied sich eine geringe Menge einer jodhaltigen Substanz vom Zersetzp. ca. 205° in Form gelber Kryställchen ab. Auch diese Verbindung konnte, da sie nur spurenweise auftritt, bis jetzt nicht näher untersucht werden. Es bleibt deshalb fraglich, ob sie vom Aethoxylepidin her stammt, oder einer geringen Verunreinigung desselben ihre Entstehung verdankt.

Das Filtrat dieser Krystalle wurde vom Jodmethyl befreit und mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Destillate konnten nach dem Versetzen mit Alkali durch Aether Spuren unveränderten Aethoxychinolins extrahirt werden, der Destillationsrückstand gab nach dem Versetzen mit starker Natronlauge 7.8 g Methylchinaldon an Aether ab. Die Base wurde aus Ligroin umkrystallisirt in feinen Nadeln vom Schmp. 74°<sup>4)</sup> gewonnen.

Analyse: Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO.

Procente: N 8.80.

Gef. » » 8.86.

Das Quecksilberdoppelsalz der Base stellt bei 190° schmelzende Nadeln<sup>5)</sup> dar.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2011.

<sup>2)</sup> Man vergl. Friedländer und Müller, diese Berichte 20, 2011.

<sup>3)</sup> Zu diesem und den folgenden Versuchen diente ein Aethoxychinolin, welches aus Carbostyryl durch das  $\alpha$ -Chlorchinolin hindurch in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten worden war. Das Präparat ging bei 760 mm Druck constant bei 266° (F. g. i. D) über. In der Litteratur ist der Siedepunkt etwas niedriger angegeben: 255–256° Friedländer und Ostermaier, diese Berichte 15, 335; scharf bei 256° Weinberg, Dissertation, München 1882; gegen 260° Königs und Körner, diese Berichte 16, 2155.

<sup>4)</sup> Friedländer und Müller, diese Berichte 20, 2010, geben 71.5° an.

<sup>5)</sup> Friedländer und Müller, diese Berichte 20, 2011, geben dem Schmp. 189° an.

2. 5 g *Aethoxychinolin* wurden mit 15 g Jodmethyl 12 Stunden auf 60° erhitzt. Auch hier hatten sich einige Kryställchen jener jodhaltigen Verbindung abgeschieden. Aus der Reaktionsmasse konnten weiter 4.7 g unverändertes *Aethoxychinolin* durch Wasserdampf übergetrieben und aus dem Destillationsrückstande 0.25 g *Methylchinolon* vom Schmp. 71–72° durch Aether extrahiert werden.

3. Eine Lösung von 3 g *Aethoxychinolin* in 15 g Jodmethyl schied allmählich bei niedriger Zimmertemperatur die oben erwähnte in gelben Nadelchen krystallisierende jodhaltige Substanz in geringer Menge ab. Nach 10 Wochen wurde von den Krystallen abfiltriert, und aus dem Filtrate konnten in der oben angegebenen Weise 4.6 g unverändertes *Aethoxychinolin* und 0.2 g *Methylchinolon* vom Schmp. 71–73° isoliert werden.

Es war demnach unter den bei Versuch 2 und 3 gewählten Bedingungen nur ein kleiner Theil (ca. 4–5 pCt.) des *Aethoxychinolins* umgelagert worden, während bei 100° (Versuch 1) eine nahezu vollständige Umwandlung erreicht werden konnte.

4. 6.2 g *Aethoxylepidin*<sup>1)</sup> wurden mit 30 g Jodmethyl 48 Stunden auf 100° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde nach dem Abtreiben des Jodalkyls mit Wasserdampf destilliert. Es gingen nur Spuren eines allmählich erstarrenden, nicht weiter untersuchten Oeles über. Aus dem Destillationsrückstande wurden 5.1 g *Methyllepidon* vom Schmp. 130–132° isoliert.

5. Eine Lösung von 2 g *Aethoxylepidin* in 5 g Jodmethyl schied bei ca. 15° nach längerem Stehen allmählich *Methyllepidon* in Kryställchen ab. Nach 6 Wochen waren 0.25 g *Methyllepidon*<sup>2)</sup> vom Schmp. 131–132° ausgefallen. Aus der Mutterlauge konnten noch 0.2 g der Base und ca. 1 g des unveränderten *Aethoxylepidins* vom Schmp. ca. 50° isoliert werden.

Die Versuche 4 und 5 zeigen also, dass auch das *Aethoxylepidin* durch Jodmethyl bei Zimmertemperatur äusserst langsam, bei 100° dagegen rasch und vollständig in *Methyllepidon* umgewandelt wird.

6. 2 g  $\alpha$ -*Methoxylepidin*<sup>3)</sup> wurden mit 10 g Jodmethyl 48 Stunden auf 100° erhitzt. Aus dem vom Jodmethyl befreiten Rohrinhalte konnten durch Wasserdampf wieder Spuren eines erstarrenden Oeles abgeblasen werden. Der Destillationsrückstand enthielt 1.8 g *Methyllepidon*.

Dieses interessante Verhalten der  $\alpha$ -Chinolonsauerstoffester erinnert an die früher beobachtete Ueberführung der 5-Alkoxy-pyrazole<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Knorr, Ann. d. Chem. 286, 102.    <sup>2)</sup> Knorr, Ann. d. Chem. 286, 104.

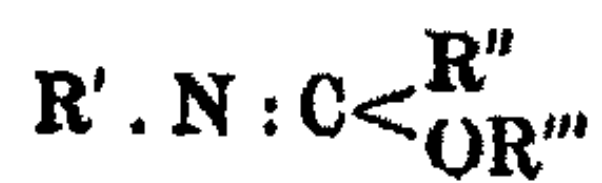
<sup>3)</sup> Knorr, Ann. d. Chem. 286, 100.

<sup>4)</sup> D. R.-P. No. 72824, diese Berichte 28, 712 und 713 und Ann. d. Chem. 298, 1.

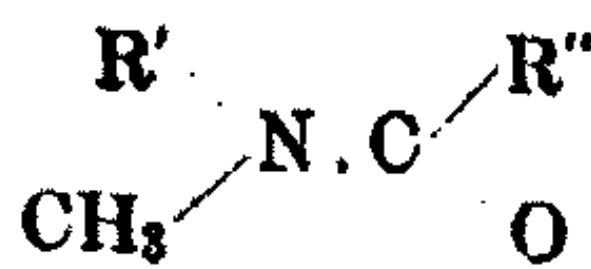




Die  $\alpha$ -Alkoxychinoline stellen *cyclische Imidoäther* dar. Ich hoffe bald weitere Mittheilung machen zu können, ob sich ganz allgemein die Imidoäther



durch Jodmethyl in Amide secundärer Basen



überführen lassen.

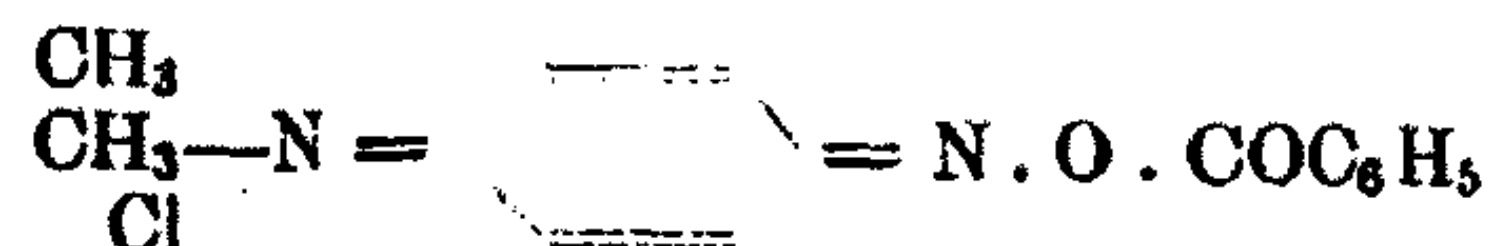
#### 170. Ludwig Knorr: Notiz über die Addition von Jodmethyl an Nitrosodimethylanilin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Jena.]

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

Nach einer Beobachtung von Ehrlich und Cohn<sup>1)</sup> vermag Nitrosodimethylanilin Benzoylchlorid zu addiren. Ich habe vor Kurzem<sup>2)</sup> auf die Aehnlichkeit dieses Additionsproductes mit dem Antipyrinchlorbenzoylate aufmerksam gemacht.

Die Analogie beider Additionsvorgänge macht für das Chlorbenzoylat des Nitrosodimethylanilins die Formel



wahrscheinlich, welche Ehrlich und Cohn schon in Betracht gezogen haben.

Die Einwirkung der Jodalkyle auf Nitrosodimethylanilin scheint auffallender Weise bis jetzt nicht studirt worden zu sein. Der Versuch zeigte, dass die beiden Verbindungen lebhaft mit einander reagiren, so dass man die Vereinigung zweckmässig in Benzol erfolgen lässt.

Eine Lösung von 5 Theilen Nitrosodimethylanilin in 120 Theilen thiophenfreiem Benzol wurde mit 15 Theilen Jodmethyl vermischt. Es schied sich bei Zimmertemperatur allmählich das dunkelgrünlich gefärbte Additionsproduct krystallinisch in quantitativer Menge aus. Die Substanz wurde nach 4 Wochen abfiltrirt, mit absolutem Aether

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1756.

<sup>2)</sup> Knorr und Rabe, Ann. d. Chem. 293, 48.

gewaschen und im Vacuum getrocknet. Die Analyse lässt keinen Zweifel, dass die Vereinigung der Componenten im Sinne der Gleichung



erfolgt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_2O \cdot J$ .

Procente: C 36.99, H 4.45, J 43.49.

Gef. » » 37.98, » 4.41, » 43.45.

Das quaternäre Jodid besitzt keine schönen Eigenschaften. Es schmilzt unter vorhergehendem Sintern bei ca.  $125^\circ$  zu einer zähflüssigen Masse, die sich von ca.  $160^\circ$  ab unter Gasentwicklung (Abspaltung von Jodmethyl) zersetzt.

In Wasser löst sich die Verbindung sehr schwer mit braunrother Farbe. Die Lösung reagirt neutral und giebt mit Silbernitrat versetzt einen Niederschlag von Jodsilber. Durch Entjoden mit Silberoxyd gewinnt man eine alkalisch reagirende Lösung der Ammoniumbase.

Durch kochende Natronlauge wird das Additionsproduct der Hauptsache nach unter Bildung von Nitrosophenol und Dimethylamin zerlegt. Ein Theil der Verbindung wird unter Harzbildung zerstört.

8.7 g der Substanz wurden in 300 cem kochender 2-procentiger Natronlauge in kleinen Portionen eingetragen. Das Kochen wurde solange fortgesetzt, als basisch reagirende Dämpfe übergingen. Aus dem Destillationsrückstande wurden durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether ca. 1.5 g *Nitrosophenol* (Zersetzp.  $134-135^\circ$ ) isolirt.

Die mit den Wasserdämpfen flüchtige Base wurde in Salzsäure aufgefangen und erwies sich als *Dimethylamin*. Erhalten wurden ca. 0.7 g Dimethylaminchlorhydrat. Das aus dem Chlorhydrate dargestellte *Chloroplatinat* wurde aus wässriger Lösung durch Alkohol gefällt. Es zeigte die charakteristische Krystallform.

Analyse der ersten Fällung: Ber. für  $C_4H_{10}N_2Cl_6Pt$ .

Procente: Pt 38.88.

Gef. » » 39.29.

Analyse der zweiten Fällung: Ber. für  $C_4H_{10}N_2Cl_6Pt$ .

Procente: Pt 38.88.

Gef. » » 39.16.

Trimethylamin konnte nur in Spuren nachgewiesen werden.

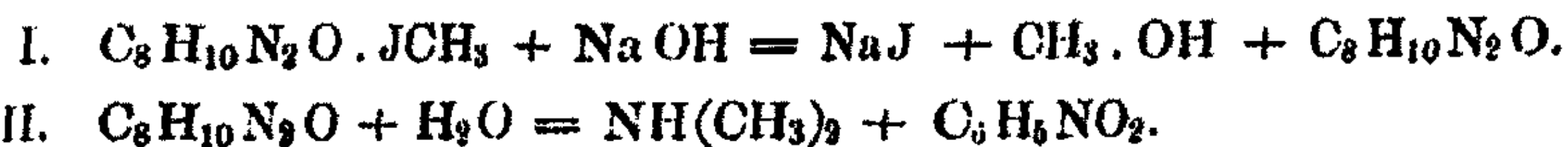
Bekanntlich wird das *Nitrosodimethylanilin* durch kochende Natronlauge in Nitrosophenol und Dimethylamin gespalten<sup>1)</sup>.

Da die gleichen Spaltungsproducte aus dem quaternären Jodide der Base erhalten wurden, so wird man annehmen dürfen, dass aus

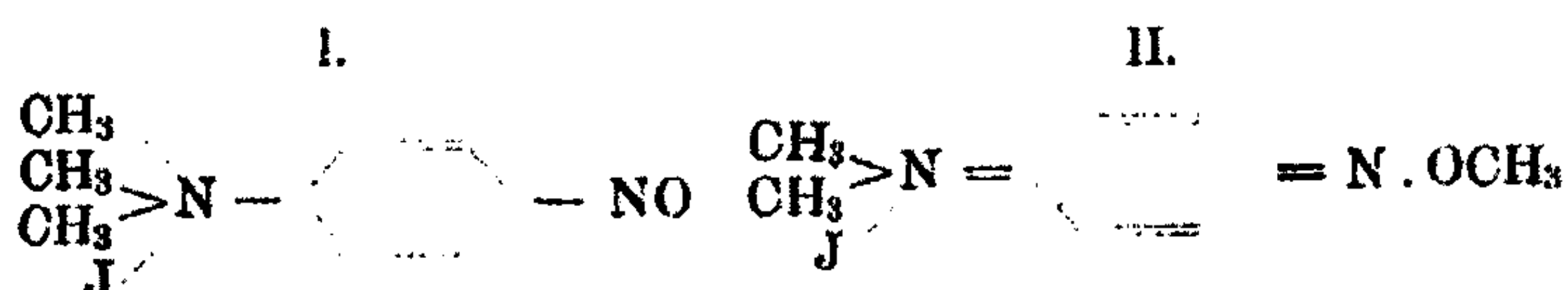
<sup>1)</sup> Baeyer und Caro, diese Berichte 7, 963.



dem Jodide zunächst das Nitrosodimethylanilin regeneriert wird, welches dann in bekannter Weise weitere Zerlegung erfährt.



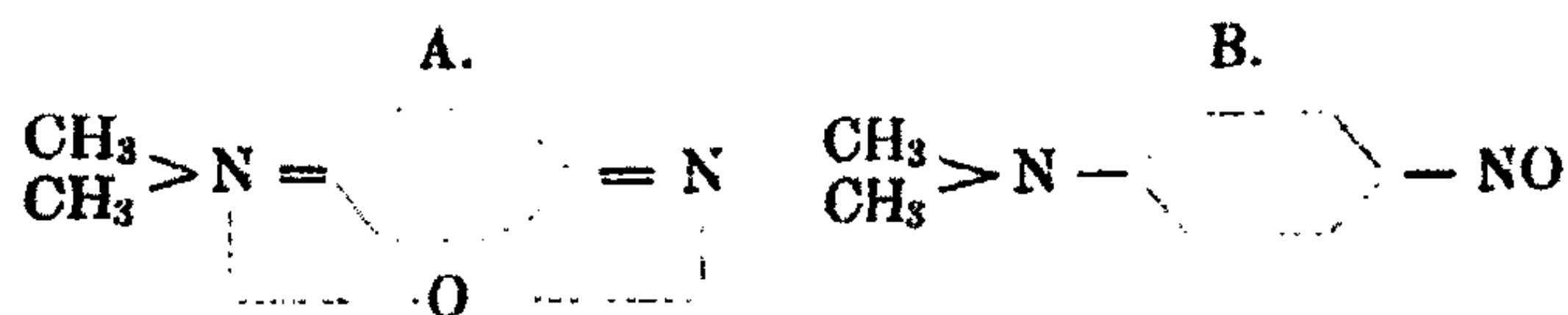
In der ersten Reactionsphase verhält sich das quaternäre Jodid des Nitrosodimethylanilins also vollkommen analog den Pseudojodmethylaten des Antipyrins und Methylechinaldons. Von den beiden für das Additionsproduct in Betracht kommenden Formeln



erklärt nur die Formel II das soeben geschilderte Verhalten gegen Natronlauge. Eine Verbindung von der Formel I würde wohl gegen Natronlauge entweder beständig sein oder, für den Fall der Zersetzung, Trimethylamin abspalten müssen.

Das Additionsproduct von Nitrosodimethylanilin und Jodmethyl stellt sich demnach höchst wahrscheinlich als Nitrosodimethylanilin-pseudojodmethylat neben die Pseudojodmethylate des Antipyrins und Oxychinaldins.

Für die immer noch umstrittene Frage nach der Constitution des Nitrosodimethylanilins ist die Bildung des Pseudojodmethylates nicht von Bedeutung. Denn beide Constitutionsformeln der Base:



erklären gleich gut die Bildung eines Pseudojodmethylates (Formel II oben).

In dem einen Falle würde bei der Addition des Jodmethyls Analogie mit den Griess'schen Phenolbetainen, im anderen Falle Analogie mit dem Antipyrin und Methylechinaldon anzunehmen sein.

Das Verhalten des Pseudojodmethylates gegen Natronlauge spricht mehr zu Gunsten der älteren Formel B.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Man vergleiche das Verhalten der Phenolbetainpseudojodmethylate gegen Alkalien (Ann. d. Chem. 298, 32.)

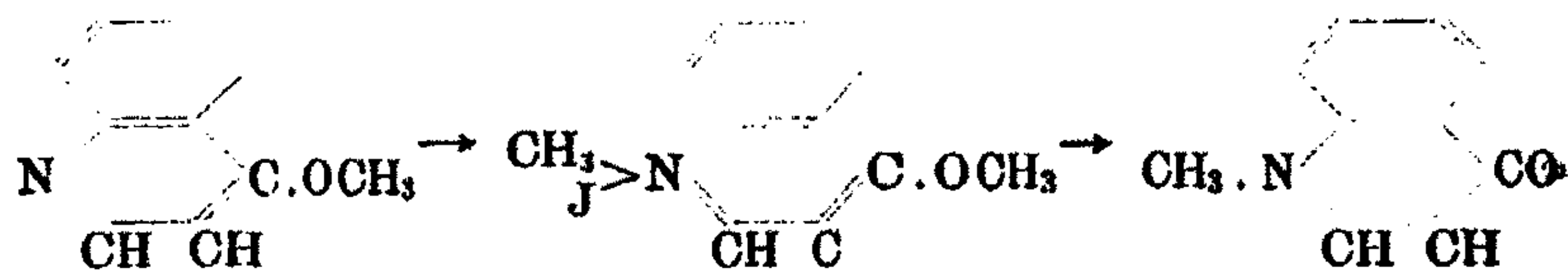


171. Ludwig Knorr und Eduard Fertig: Ueber das Verhalten des  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -methoxychinolins gegen Jodmethyl.

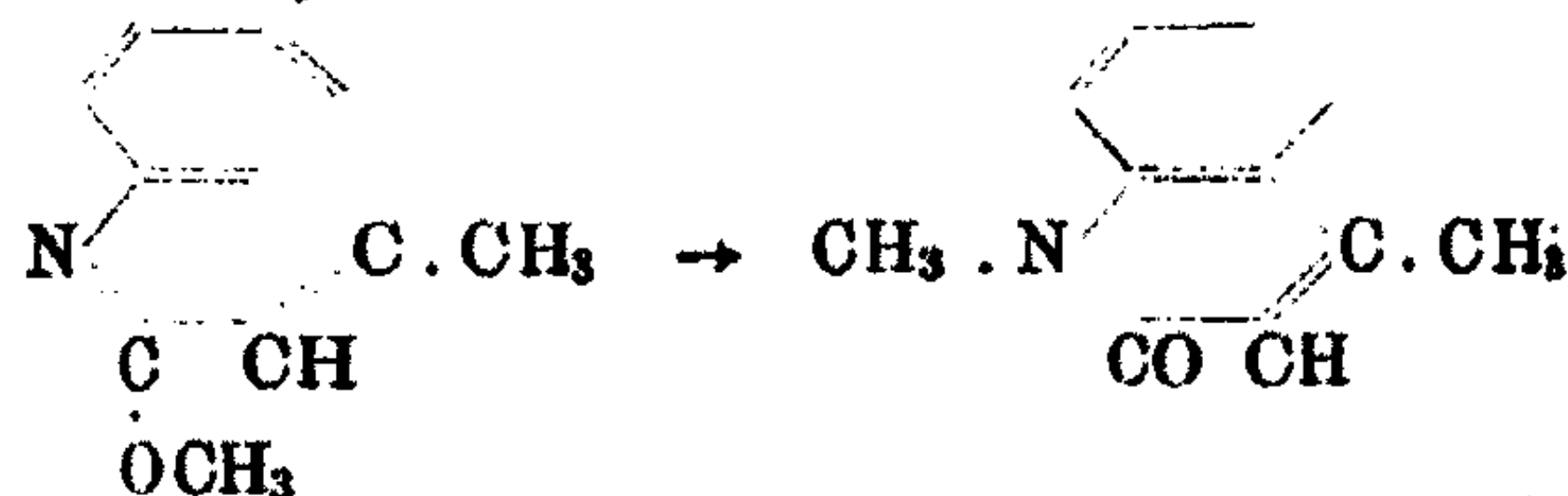
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]  
(Eingegangen am 2. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Der Eine von uns hat soeben <sup>1)</sup> gezeigt, dass die Sauerstoffäther der  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Chinoline sich gegen Jodmethyl principiell gleich, aber graduell verschieden verhalten.

$\gamma$ -Methoxychinolin z. B. bildet mit Jodmethyl ein quaternäres Jodid, das erst über 200° in Jodmethyl und Methylchinaldon zerfällt:



$\alpha$ -Methoxylepidin dagegen wird durch Jodmethyl langsam schon in der Kälte, rasch und glatt in der Wärme direct in das Methyllepidon verwandelt,

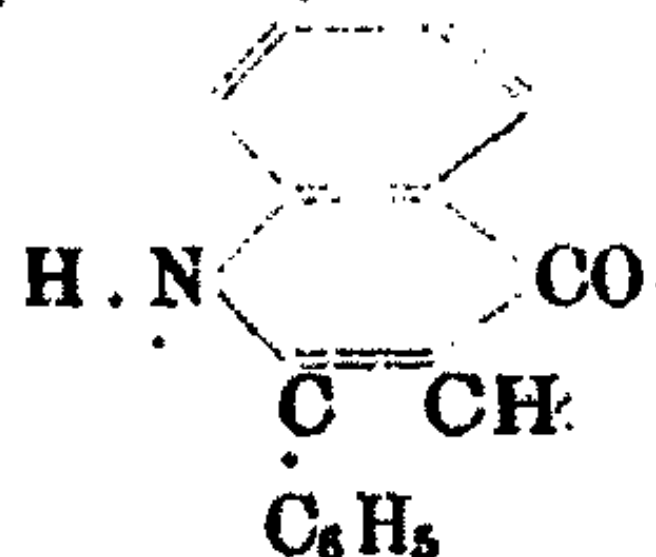


eine Reaction, die der Eine von uns durch die Annahme eines intermediär entstehenden, sehr unbeständigen Jodmethylates zu erklären sucht.

Der Unterschied wird offenbar dadurch hervorgerufen, dass die  $\alpha$ -Chinolone, welche innere Säureamide darstellen, als solche natürlich schwächer basisch sind, als die  $\gamma$ -Chinolone.

Es schien deshalb interessant, das Verhalten solcher  $\gamma$ -Chinolonderivate zu untersuchen, in denen der basische Charakter des  $\gamma$ -Chinolons durch Gruppen mit acidificirenden Eigenschaften vermindert ist.

Ein solches schwächer basisches  $\gamma$ -Chinolon bot sich im  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -chinolon ( $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolin) dar.

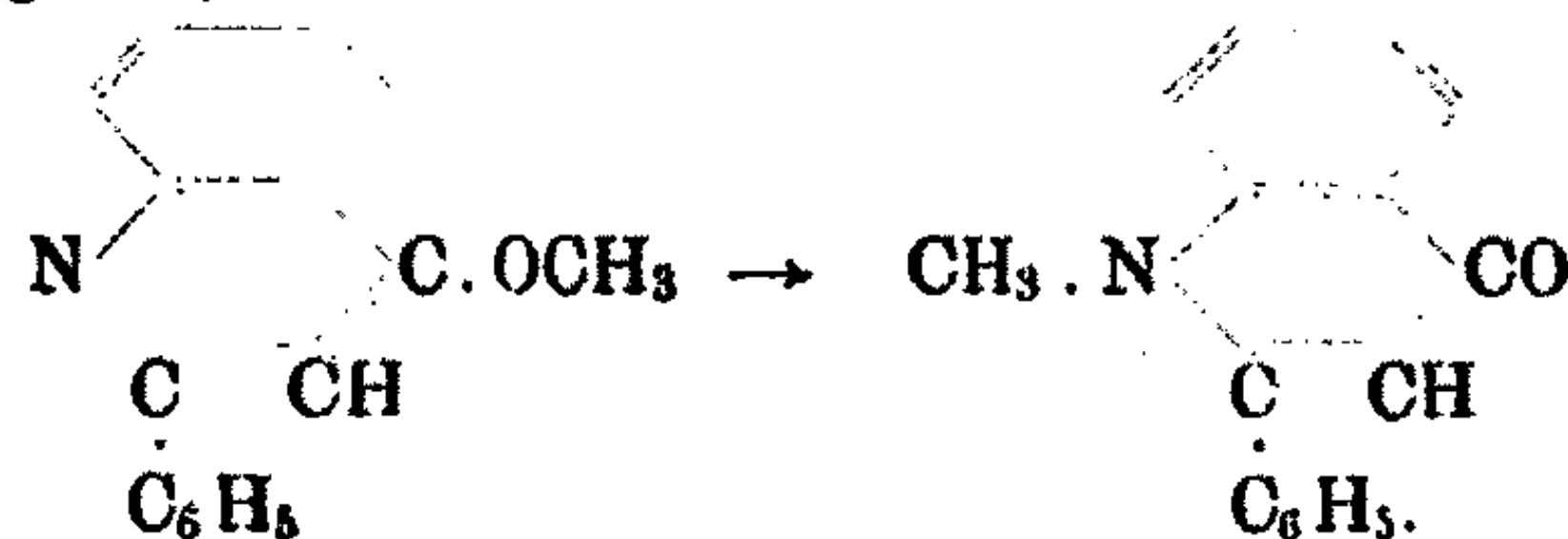


Seinen Sauerstoffmethylester haben wir der Einwirkung von Jodmethyl bei 90° unterworfen.

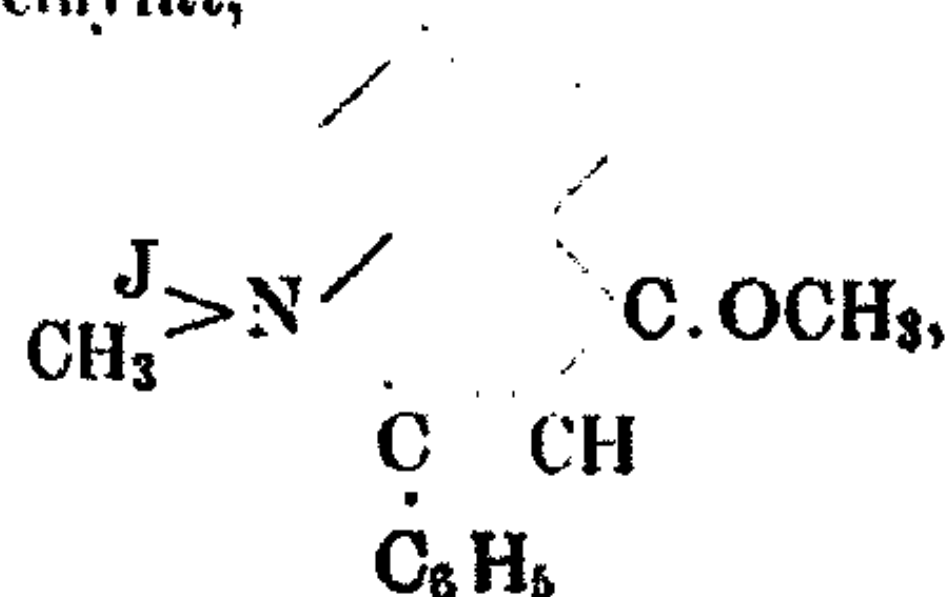
<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 922 und 929.



Es zeigte sich in der That, dass das  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -methoxychinolin unter diesen Bedingungen, unserer Erwartung entsprechend, in seinem Verhalten nicht dem  $\gamma$ -Methoxychinaldin, sondern dem  $\alpha$ -Methoxy-lepidin analog ist, also *direct* in das isomere Methyl- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -chinolon umgewandelt wird.



Ob sich das Jodmethylat,



welches die Umwandlung offenbar vermittelt, ähnlich wie beim 5-Methoxyphenylmethylpyrazol, bei *niedriger Temperatur* fassen lässt, sollen weitere Versuche entscheiden.

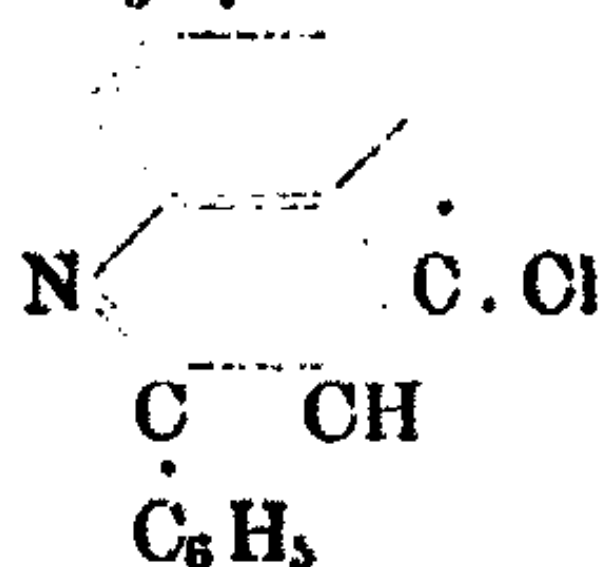
#### Experimentelles.

Zur Gewinnung des  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -methoxychinolins diente das  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -chinolon ( $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolin), welches zum Theil nach der Methode Knorr's aus dem Benzoylessiganilid durch Condensation mit concentrirter Schwefelsäure, zum Theil nach Conrad-Limpach durch Erhitzen des Phenylamidophenylacrylsäureäthylesters dargestellt wurde.

Einige bei dieser Gelegenheit gemachte Beobachtungen, welche die Angaben von Knorr u. Conrad-Limpach ergänzen, sollen in einer späteren Mittheilung von dem Einen von uns beschrieben werden.

Das  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -chinolon wurde in der gewöhnlichen Weise durch Phosphorpentachlorid in das  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -Chlorchinolin und dieses durch Einwirkung von Natriummethylat in das  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -methoxychinolin verwandelt.

#### $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -chlorchinolin.



2 Theile  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -chinolon wurden mit 2.5 Theilen Phosphorpentachlorid gut gemischt und mit Phosphoroxychlorid durchfeuchtet.

Dieses Gemenge wurde im Oelbad 3–4 Stunden bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung auf 130–140° erhitzt. Die Masse war zu einer einheitlichen gelben Flüssigkeit zusammengeschmolzen. Dieser nach dem Erkalten dickflüssige Brei wurde mit Wasser und überschüssiger Natronlauge versetzt. Das ausgeschiedene Oel wurde mit Aether gesammelt. Durch Neutralisieren der alkalischen Mutterlauge konnte kein  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -chinolon zurückgewonnen werden. Aus dem Aether verblieb eine weisse Krystallmasse, die aus Ligroin umkrystallisirt wurde. Schmp. 63–64°. Ausbeute: 91 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{10}NCl$ .

Procente: Cl 14.85, N 5.89.

Gef. » » 14.84, » 5.81.

Das  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -chlorchinolin ist leicht löslich in Ligroin, Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer löslich in Wasser. Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

*$\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -methoxychinolin.*

5 Theile  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -chlorchinolin wurden in absolutem Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 1 Theil Natrium in absolutem Methylalkohol versetzt. Schon in der Kälte schied sich etwas Kochsalz aus. Zur Beendigung der Reaction wurde die Lösung 2 Stunden auf 130–140° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde vom Alkohol befreit und nach dem Uebersättigen mit Natronlauge mit Aether extrahirt. Die Aetherlösung hinterliess das  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -methoxychinolin als ein erstarrendes Oel. Die Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus Ligroin in hübschen Nadeln vom Schmelzpunkt 69–70° gewonnen. Ausbeute ca. 80 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}NO$ .

Procente: C 81.70, H 5.53, N 5.95.

Gef. » » 81.58, » 5.75, » 5.91.

Das  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -methoxychinolin ist leicht löslich in Ligroin, Benzol, Aether, Alkohol und verdünnten Säuren, unlöslich in Wasser und Alkalien.

Es ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.

*n-Methyl- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -chinolon.*

10 g  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -methoxychinolin wurden mit der dreifachen Menge Jodmethyl 10 Stunden auf etwa 90° erhitzt. Nach dem Abtreiben des Jodmethyls hinterblieb das Methyl- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -chinolon in Form eines erstarrenden Oeles. Die Substanz wurde mit schwefliger Säure entfärbt und aus Weingeist umkrystallisirt. Es resultirten 9 g glänzender Blättchen vom Schmp. 85°.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}NO$ .

Procente: C 81.70, H 5.53, N 5.95.

Gef. » » 81.51, » 5.77, » 5.82.

Das Methyl- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -chinolon ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und verdünnten Säuren, schwerer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Es unterscheidet sich von dem  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -methoxychinolin auch dadurch, dass es mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist.

### 172. P. Drude: Ein neuer physikalischer Beitrag zur Constitutionsbestimmung.

(Eingegangen am 6. April.)

Im Folgenden möchte ich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf ein eigenthümliches Verhalten der Substanzen gegenüber sehr schnell wechselnden elektrischen Kräften, sogenannten elektrischen Schwingungen, lenken, welches in hohem Maasse eine constitutive Eigenschaft ist, die dazu geeignet zu sein scheint, in manchen Fällen zur Prüfung auf die Constitution ausser anderen physikalischen Hilfsmitteln mit herangezogen zu werden.

Sehr viele Substanzen haben nämlich die Eigenschaft, die Energie elektrischer Schwingungen, die in ihnen erzeugt werden, zu absorbiren, d. h. in Wärme umzusetzen. Zunächst gehören hierher alle diejenigen, welche keine vollkommenen Isolatoren sind, sondern elektrische Leitfähigkeit besitzen. Dieser Einfluss der Leitfähigkeit ist aber um so geringer, je schueller die elektrischen Schwingungen sind. Bei den von mir angewandten, welche eine Schwingungszahl von 400 Millionen in der Secunde besitzen, ist z. B. die Leitfähigkeit von Wasser, welches der Wasserleitung entnommen ist, noch viel zu klein; um einen Einfluss zu äussern; bei wässrigen Kupfersulfat-Lösungen bewirkt die Leitfähigkeit hier erst merkliche elektrische Absorption, falls die Concentration etwa  $\frac{1}{2}$  pCt. überschreitet. Bei allen organischen Verbindungen, um die es sich im Folgenden hauptsächlich handelt, kommt daher ihre Leitfähigkeit gar nicht in Betracht.

Nun habe ich schon vor einiger Zeit gefunden<sup>1)</sup>, dass jene schnellen elektrischen Schwingungen von Alkoholen trotz ihrer geringen Leitfähigkeit ganz auffallend stark absorbirt werden. So absorbirt z. B. Amylalkohol etwa so stark, wie ein wässriger Electrolyt von 20000 mal grösserer Leitfähigkeit. Diese auffallende

<sup>1)</sup> Vgl. Ber. d. Kgl. sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Cl. 1895, p. 329. Abhandl. ibid. Bd 23, p. 1. 1896; Wied. Ann. 58, p. 1, 1896.



Erscheinung soll anomale elektrische Absorption genannt werden. — Im Gegensatz zu der normalen, nur durch die Leitfähigkeit bedingten Absorption zeigt sich, dass die anomale Absorption mit abnehmender Schwingungszahl abnimmt; ich würde die Erscheinung gar nicht wahrgenommen haben, wenn ich wesentlich langsamere elektrische Schwingungen angewandt hätte. Für noch schnellere Schwingungen, als die von mir benutzten, würde wahrscheinlich die anomale elektrische Absorption noch stärker hervorgetreten sein. Da indess die Beobachtungsmethode dann grössere Schwierigkeiten verursacht, so habe ich mich zunächst darauf beschränkt, zu untersuchen, welche Substanzen bei der genannten Schwingungszahl von circa 400 Millionen in der Secunde anomale elektrische Absorption zeigen.

Man bemerkt sofort, dass diese Erscheinung eine constitutive Eigenschaft der Körper ist, denn sämtliche Alkohole besitzen sie sehr stark, die mit ihnen isomeren Aether aber absolut nicht. Das bisher gewonnene Hauptresultat will ich gleich voranschicken, dass, mit Ausnahme des Wassers, alle hydroxylhaltigen Flüssigkeiten anomale elektrische Absorption besitzen, die hydroxylfreien dagegen im Allgemeinen nicht. Von letzterem Satze scheinen in gewissen Fällen Ausnahmen zu bestehen, die weiter unten angegeben werden sollen. Für feste Körper besteht obige Regel zuweilen, aber vielleicht nicht immer, indem hydroxylhaltige Körper im festen Zustande vielleicht nicht immer absorbiren. Das Nähere hiervon ist weiter unten angegeben. Ich habe übrigens feste Körper noch nicht zahlreich daraufhin geprüft.

Bei der Untersuchung bin ich wesentlich unterstützt worden durch das bereitwilligste Entgegenkommen der Herren Professoren W. Wislicenus in Würzburg, J. Wislicenus in Leipzig, M. Gutzeit in Leipzig, L. Claisen in Aachen, O. Wallach in Göttingen, welche mich auf die gerade chemisch interessanten Körper aufmerksam gemacht und sie mir zur Verfügung gestellt haben. Ich möchte diesen Herren hier meinen aufrichtigen Dank aussprechen; ohne ihre Unterstützung hätte meine Arbeit gerade diejenigen Fragen nicht beantworten können, die für den Chemiker am ehesten vielleicht von einigem Interesse sein können.

Ich hoffe, dass sich auf diesem Wege zu anderen, bewährten physikalischen Methoden ein weiterer Beitrag zur Untersuchung der Tautomerie gewinnen lässt, der den Vortheil bietet, schon mit qualitativer Untersuchung nach einer einfachen Methode binnen wenigen Minuten, ohne eine eigentliche Messung auszuführen, das Resultat zu liefern und auch auf stark concentrirte Lösungen, zum Theil auch auf feste Körper anwendbar ist. Bei der Einfachheit der Methode

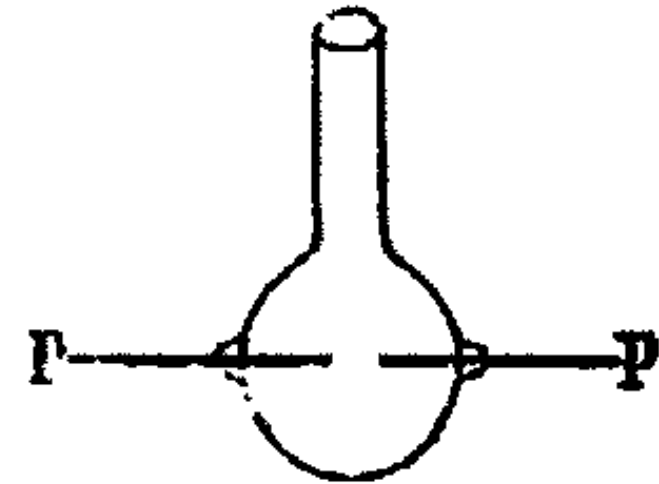
hoffe ich, dass die sich dafür interessirenden Chemiker sie selbst in die Hand nehmen werden, um sie auf mehr Substanzen anzuwenden, als ich es bisher gethan habe.

#### Methode.

Die Methode und den Apparat <sup>1)</sup> will ich hier nur kurz beschreiben, da ich demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie eine ausführlichere Beschreibung zu geben hoffe, um dann zugleich noch andere Resultate, nämlich die Messung der Dielektricitätsconstanten, mitzutheilen.

Die elektrischen Schwingungen werden hergestellt, indem zwischen zwei halbkreisförmig gebogenen Drähten (der Erreger) durch Verbindung mit den Polen eines Inductions-Apparats Funken überschlagen. Die Drähte umspannen eine Kreisfläche von 5 cm Durchmesser. Sie sind nahe umgeben von einer kreisförmig gebogenen Drahtleitung, die in zwei parallele, 25 cm lange, dünne Messingröhren ausläuft, in denen sich posaunenartig zwei durch ein Ebonitstück S am einen Ende verbundene Kupferdrähte verschieben lassen.

An diesem Ende wird auch ein Glaskölbchen mit eingeschmolzenen Platindrähten PP auf die Drähte aufgesetzt, welches die zu untersuchenden Flüssigkeiten aufnimmt. Die Figur stellt das Kölbchen in natürlicher GröÙe dar, es ist nur



$\frac{1}{4}$  cm<sup>3</sup> Substanz erforderlich. Am Anfang der Messingröhren (d. h. nach dem Erreger zu) ist ein zur Erde abgeleiteter Metallbügel B quer über sie gelegt, 15 cm dahinter eine gut luftleer gepumpte Glasröhre. Dieselbe hat die Eigenschaft, ein im dunklen Zimmer gut beobachtbares Leuchten zu zeigen, wenn hinter dem Metallbügel B lebhaft elektrische Schwingungen bestehen. Ob dies nun der Fall ist oder nicht, hängt einmal von der Entfernung des Glaskölbchens von dem Metallbügel B ab, andererseits auch vom Absorptionsvermögen der das Glaskölbchen füllenden Flüssigkeit. Absorbirt diese nicht, so giebt es stets eine bestimmte Lage des Glaskölbchens, bei der die Vacuumröhre gut leuchtet. Absorbirt dagegen die Flüssigkeit, so kann man eine solche Lage nicht finden. Die Vacuumröhre leuchtet entweder gar nicht auf, oder nur wesentlich schlechter bei einer bestimmten Lage des Glaskölbchens. Die Untersuchung besteht also einfach nur darin, dass das mit Flüssigkeit (oder festem Körper) ge-

füllte Kölbchen in bestimmter Entfernung von dem Metallbügel B gehalten wird, bis die Vacuumröhre leuchtet. Die Entfernung des Kölbchens von dem Metallbügel B wird dann gemessen, und die Flüssigkeit, die in dem Kölbchen enthalten ist, wird durch eine kleine Oefnung in der Glasröhre abgelassen. Die Vacuumröhre wird dann wieder gepumpt, und die Untersuchung wird von neuem begonnen.

<sup>1)</sup> Das Wesentliche habe ich schon in den Ber. d. Königl. sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Cl. 1896, Heft V angegeben. Vgl. auch Naturw. Rundschau, 1897, p. 1, 17. Der Apparat ist vom Mechaniker Donner des Leipziger physikalischen Instituts zu beziehen.



füllte Glaskölbchen am Ende auf die verschiebbaren Kupferdrähte aufgesetzt wird, und dann das Ebonitstück S mit der Hand hin- und hergeschoben wird, wobei der Beobachtungsraum zu verdunkeln ist.

Leuchtet die Vacuumröhre bei einer gewissen Lage von S ebenso gut auf, wie wenn ein zweiter Metallbügel B' an einer bestimmten Stelle über die verschiebbaren Kupferdrähte gelegt wird, so absorbiert die Substanz im Glaskölbchen nicht; leuchtet die Röhre nur schlechter, als bei übergelegtem Metallbügel B', so absorbiert die Substanz. Bei starker Absorption leuchtet eventuell die Vacuumröhre überhaupt nicht auf. Man kann die Stärke der Absorption quantitativ ausdrücken, wenn man vergleicht, eine wie stark concentrirte wässrige Lösung eines Elektrolyten, z. B. von Kochsalz, gleiches Leuchten der Vacuumröhre veranlasst, d. h. gleiche Absorption mit der zu untersuchenden Substanz besitzt. Auf die besondere Natur des Elektrolyten kommt es nicht an; dessen Absorption hängt nur von der Leitfähigkeit der Lösung ab.

Zur quantitativen Messung der Absorption ist nun allerdings auch noch die Lage des Glaskölbchens zu berücksichtigen, bei der das mehr oder weniger gute Leuchten der Vacuumröhre eintritt<sup>1)</sup>. Hierauf will ich mich aber hier nicht näher einlassen, da es im Folgenden nicht auf die quantitative Messung ankommt, sondern nur darauf, ob überhaupt merkliche Absorption vorhanden ist oder nicht. Zur Kennzeichnung ihrer Abstufung will ich nur die Worte: »sehr gering, gering, stark, sehr stark« benutzen. »Sehr starke« Absorption bedeutet, dass die Vacuumröhre bei der beschriebenen Versuchsmethode überhaupt nicht leuchtet. Man kann meist ein schwaches Leuchten wieder erhalten, falls man, anstatt eines geraden (2 cm langen) Metallbügels B einen längeren (4–5 cm langen) gebogenen Bügel B über die Messingröhrchen legt. »Starke« Absorption bedeutet, dass bei gradem Metallbügel B die Vacuumröhre nur zum schwachen Leuchten gebracht werden kann. »Geringe« Absorption bedeutet, dass bei gradem B das Leuchten zwar gut ist, aber nur dann, wenn die Erreger-Funken möglichst kräftig sind. »Sehr geringe« Absorption ist nur bei grosser Empfindlichkeit (kleinen Erreger-Funken) überhaupt bemerklich.

<sup>1)</sup> Aus dieser Lage kann man auch durch Vergleich mit Aich-Flüssigkeiten die Dielektricitätsconstante der Flüssigkeit im Glaskolben sofort ablesen. Dies soll an anderer Stelle genauer beschrieben werden. Hier mag nur die Bemerkung von Nutzen sein, dass sehr kleine Werthe der Dielektricitätsconstanten sich dadurch kennzeichnen, dass jene Lage, bei der das mit Flüssigkeit beschickte Glaskölbchen das beste Leuchten der Vacuumröhre veranlasst, sich wenig von der betreffenden Lage unterscheidet, wenn das Glaskölbchen leer, d. h. mit Luft angefüllt, ist.



## Resultate.

Ich gebe im Folgenden die Resultate für sämtliche Substanzen, die ich untersucht habe, an. Ich schicke voran verhältnismässig einfach gebaute Körper, die zur Bestätigung des schon oben ausgesprochenen Gesetzes dienen, und deren Constitution wohl keinen Anlass zur Diskussion giebt. Dieselben wurden von Kahlbaum bezogen und ohne weitere Reinigung untersucht. Es ist übrigens zu bemerken, dass erst starke Verunreinigungen, die etwa 2 pCt. überschreiten, durch Veränderung der Absorption sich bemerklich machen können. Es wurde dies constatirt an Mischungen von Wasser mit Aethylalkohol, Amylalkohol oder Glycerin, von denen namentlich die letzteren sehr stark absorbiren.

Falls weiter nichts bemerkt ist, wurde bei Zimmertemperatur (etwa 19°) beobachtet. Bei allen folgenden Körpern ist die elektrische Leitfähigkeit so gering, dass sie »normale« elektrische Absorption nicht bewirken kann, cf. oben pag. 940. Wenn also elektrische Absorption auftritt, so ist sie anomal.

## Nicht-absorbirende Flüssigkeiten.

Die mit einem \* bezeichneten Körper absorbiren »sehr gering«. Sie sind hier unter den nicht absorbirenden Körpern aufgeführt, weil die Absorption überhaupt nur bei genauer Prüfung bemerklich ist, d. h. wenn die Wirkung des Inductionsapparates in gewisser Weise abgeschwächt ist, indem die Erreger-Funken klein gemacht werden.

Aether: Aethyl-, Amyl-Aether.

Ester. Formiate: Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isobutyl-, Amyl-Formiat.

Acetate: Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- (normal), Isobutyl-, Amyl-, Propionate: Aethyl-Propinat. [Phenyl-Acetat.

Butyrate: Aethyl-Butyrat.

Valerate: Aethyl-Valerat.

Benzoate: Methyl-, Aethyl-<sup>1)</sup>, Isobutyl-, Amyl-\* Benzoat.

Ketone: Aceton<sup>2)</sup>, Methyläthyl-, Diäthyl-, Methylpropyl-, Methylbutyl- (tertiär), Dipropyl-, Methylhexyl-Keton, Acetophenon.

Aldehyde: Acet-, Propyl-, Valer-, Benz-Aldehyd\*.

Benzolderivate: Benzol, Toluol, Xylol (o-, m-, p-), Isopropylbenzol (Cumol).

Halogenhaltige Substanzen: Aethyljodid, Aethylbromid, Acetylchlorid, Kohlenstofftetrachlorid, Chloral, Chloroform, Bromoform.

Andere Körper: Wasser, Schwefelkohlenstoff, Anilin\*, Benzonitril\*, Benzylecyanid\*, Aethylnitrat.

<sup>1)</sup> Der direct untersuchte Körper verhielt sich ebenso, wie der im Laboratorium des Hrn. J. Wislicenus gereinigte.

<sup>2)</sup> Aus der Bisulfitverbindung.

Diese hier angeführten Körper enthalten in der That, abgesehen von Wasser (vgl. dazu die Bemerkungen weiter unten), keine Hydroxyl-Gruppe. Die geringe Absorption des Benzaldehyd wird, wie ich vermüthe, an gewissem Gehalt an Benzoösäure liegen, da sich diese schon von selbst an der Luft bildet.

Absorbirende Flüssigkeiten.

Name	Absorption
<b>Alkohole:</b> Methyl- <sup>1)</sup>	Gering
Aethyl-	Sehr stark
Propyl-	» »
Isopropyl-	» »
Butyl- (normal)	» »
(secundär)	» »
(tertiär)	» »
Isobutyl-	» »
Amyl-	» »
Heptyl-	» »
Allyl-	Gering
Glycerin-	Sehr stark
Benzyl-	» »
<b>Säuren:</b> Ameisen- <sup>2)</sup>	Stark
Essig- <sup>2)</sup>	Gering
Propion-	»
Butter- <sup>2)</sup> (normal)	Sehr gering
Isobutter-	» »
Valerian- (normal)	» »
Isovalerian-	» »
Milchsäure	Sehr stark
Chloralhydrat	Gering
Phenol <sup>4)</sup> (mit H <sub>2</sub> O)	Sehr stark
Phenol <sup>5)</sup> (ohne H <sub>2</sub> O)	Gering
Salicylaldehyd	»
Kreosol	Sehr stark
Aethylphenylketon	Gering
Monobromnaphthalin	»

Die in dieser Tabelle angeführten Körper enthalten mit Ausnahme der beiden letzten sämmtlich die Hydroxylgruppe. Abgesehen von den hochmolekularen Fettsäuren: Buttersäure und Valeriansäure, ist

<sup>1)</sup> Acetonfrei.

<sup>2)</sup> Umkrystallisirt.

<sup>3)</sup> Aus Aethylbutyrat.

<sup>4)</sup> Wenig Wasser zugesetzt, sodass es bei Zimmertemperatur flüssig war.

<sup>5)</sup> Ueber den Schmelzpunkt erhitzt,  $t = 55^{\circ} \text{C}$ .

die Absorption bei allen so beträchtlich, dass der Unterschied ihres Verhaltens gegenüber den nicht absorbirenden Körpern der ersten Tabelle schon bei roher Beobachtung sofort in die Augen springt. Was jene Fettsäuren anbelangt, so scheint mir der Grund ihrer geringen Absorption in dem kleinen Werthe ihrer Dielektricitätsconstanten (2.7 bis 2.5) zu liegen<sup>1)</sup>. So wie nämlich etwas Wasser zugesetzt wird, welches an sich nicht absorbirt, aber die Dielektricitätsconstante bedeutend erhöht, so wächst die Absorption bedeutend. Ein Gemisch von 4 Volum Buttersäure und 1 Volum Wasser hatte »starke« (die Bezeichnung vgl. oben S. 943) Absorption. In der starken Abnahme der Dielektricitätsconstante der Fettsäuren mit wachsendem Molekulargewicht liegt vielleicht auch der Grund für die Erscheinung, dass bei den Fettsäuren die Absorption überhaupt mit wachsendem Molekulargewicht abnimmt, während sie bei den Alkoholen anfänglich bedeutend zunimmt. Bei letzteren nimmt zwar auch die Dielektricitätsconstante mit wachsendem Molekulargewicht ab, aber wesentlich schwächer, als bei den Fettsäuren.

Was die Absorption der Alkohole anbelangt, so hat sich bei quantitativer Messung (durch Vergleich mit wässrigen Kochsalzlösungen) herausgestellt, dass bei den Aufangsgliedern der Reihe der gesättigten Alkohole die Absorption mit wachsendem Molekulargewicht stark zunimmt. Dabei absorbirt Propylalkohol stärker, als Isopropylalkohol; von den Butylalkoholen hat der secundäre die kleinste Absorption, die drei anderen (incl. Isobutylalkohol) haben stärkere, untereinander nicht sehr verschiedene Absorption.

Auffallend ist die geringe Absorption des ungesättigten Allylalkohols.

Was nun die bisherigen Ausnahmen der Regel, dass die Absorption von der Anwesenheit der Hydroxylgruppe bedingt werde, anbelangt, so sind da einerseits Wasser, andererseits Aethylphenylketon und Monobromnaphtalin vorhanden. Besonders auffallend ist, dass Wasser trotz sehr grosser Dielektricitätsconstante (81) und Hydroxylgruppe nicht absorbirt. Wasser zeigt ja in mancher Hinsicht auffallende physikalische Eigenschaften. Röntgen<sup>2)</sup> betrachtet es deshalb als Gemisch zweier verschiedener Arten von Molekülen. Brühl<sup>3)</sup> erklärt die grosse dissociirende Kraft des Wassers durch Annahme der Vierwerthigkeit des Sauerstoffatoms, so dass im Wasser-Molekül zwei ungesättigte Valenzen vorhanden wären. Vielleicht könnte man von letzterer Grundlage aus einen allgemeineren Gesichtspunkt für

<sup>1)</sup> Theoretisch ist plausibel, dass die anomale Absorption bei kleiner Dielektricitätsconstante weniger stark auftreten kann.

<sup>2)</sup> W. C. Röntgen, Wied. Ann. 45, S. 91, 1892.

<sup>3)</sup> J. W. Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. 18, S. 514, 1895.



die hier beobachteten Ausnahmefälle gewinnen. Beim Allylkohol ist die Absorption auffallend klein. Man könnte nun zwar nicht behaupten, dass ungesättigte Verbindungen oder das Auftreten mehrfacher Bindungen stets die Absorption herabsetzen, denn Benzylalkohol hat sehr starke Absorption, man kann vielleicht aber behaupten, dass beim Auftreten mehrerer ungesättigter Valenzen am ehesten Ausnahmen von der Regel zu erwarten sind, dass anomale Absorption stets und nur durch die Hydroxylgruppe verursacht sei.

Man gewinnt dadurch, wenn man sich auf den Brühl'schen Standpunkt hinsichtlich der Constitution des Wassers stellt, eine gemeinsame Zusammenfassung der drei bisher gemachten Ausnahmen (Wasser, Aethylphenylketon, Monobromnaphtalin), wobei allerdings Aethylphenylketon immer noch merkwürdig bleibt, da die Anwesenheit einer Phenyl-Gruppe unsere Regel sonst nicht zu stören scheint.

Dass aber bei Auftreten zahlreicher ungesättigter Valenzen Unregelmässigkeiten vorkommen können, werden wir später noch in anderen Fällen (beim Dibenzoylmethan z. B.) sehen.

#### Verhalten fester Körper.

Es ist bemerkenswerth, dass auch im festen Zustande zum Theil bedeutende anomale Absorption wahrgenommen wird. Trotzdem wird das Verhalten fester Körper ein weniger zuverlässiges Kriterium für Vorhandensein der Hydroxyl-Gruppe sein, als das Verhalten flüssiger Körper, weil, wie weiter unten angegeben wird, manche feste Körper im festen Zustande nicht oder nur sehr wenig absorbiren, während sie es im flüssigen Zustande stark thun, ohne dass man Ursache hätte, eine verschiedene Constitution im flüssigen und im festen Zustande anzunehmen. Vielleicht hängt dies wiederum damit zusammen, dass die Dielektricitätsconstante im festen Zustande oft sehr klein ist. (Vgl. die Bemerkungen oben auf S. 946).

Ich bespreche zunächst nur die Beobachtungen, welche ich an einigen der bisher angeführten Körper gemacht habe.

Benzol absorbirt weder im festen Zustande, noch wenn die Krystalle schmelzen, so dass gleichzeitig auch Flüssigkeit vorhanden ist.

Ameisensäure und Essigsäure absorbiren fest (bei  $t = -5^{\circ}$  z. B.) »sehr stark«, besonders letztere wesentlich beträchtlicher, als im flüssigen Zustande. Bei allmählichem Erwärmen und Schmelzen geht die Absorption continuirlich in die geringeren Werthe bei den Flüssigkeiten über. Feste Ameisensäure hat einen sehr hohen Werth

ihrer Dielektricitätsconstanten (etwa 19), für Eisessig ist sie etwas grösser als 4<sup>1)</sup>.

Chloralhydrat absorbiert fest »gering«. Seine Dielektricitätsconstante ist 3.3. — Flüssig auf  $t = 65^{\circ}$  erhitzt, ist die Absorption ebenfalls gering, ein wenig stärker, als im festen Zustande. Wenn es sich von  $t = 65^{\circ}$  an abkühlt, so dass sich Krystalle abscheiden, so wird die Absorption »stark«. Wenn die ganze Masse erstarrt zu sein scheint, so ist die Absorption zunächst immer noch stark. Erst nach etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde wird die »geringe« Absorption des wirklich festen Zustandes erreicht. Diese Erscheinungen erklären sich so, dass die Absorption des flüssigen Chloralhydrates einen beträchtlichen Temperaturcoefficienten besitzt. Die Absorption nimmt mit wachsender Temperatur ab. Dies Gesetz wird bei fast allen, daraufhin untersuchten Körpern mit wenig Ausnahmen, die aber deshalb um so bemerkenswerther sind (cf. unten), bestätigt. Das feste Chloralhydrat hätte hier also entschieden eine wesentlich kleinere Absorption, als flüssiges Chloralhydrat von gleicher Temperatur.

Phenol bietet ganz ähnliche Erscheinungen, wie Chloralhydrat; sie sind noch leichter zu studiren, da Phenol sich leicht im flüssigen, unterkühlten Zustande erhält. In solchem (bei  $t = 25^{\circ}$  z. B.) absorbiert es »sehr stark«; als fester Körper absorbiert es »gering«, fast sogar »sehr gering«. (Seine Dielektricitätsconstante ist 4.3 im festen Zustande.) Als Flüssigkeit bei  $t = 50-60^{\circ}$  absorbiert es »gering«. Auch bei  $t = 90^{\circ}$  ist noch »geringe« Absorption vorhanden. Diese wird aber bei weiterer Erhitzung<sup>2)</sup> immer kleiner.

Die »starke« Absorption des wenig Wasser enthaltenden Phenols, das bei  $t = 20^{\circ}$  als Flüssigkeit untersucht ist, erklärt sich ebenfalls durch die starke Temperatur-Abhängigkeit der Absorption im flüssigen Zustande<sup>3)</sup>. Aus demselben Grunde absorbiert eine etwa 50-procentige Lösung in Aethyläther (der für sich nicht absorbiert) bei  $t = 20^{\circ}$  »stark«.

#### Abhängigkeit der Absorption von der Temperatur.

Im Allgemeinen nimmt, wie schon vorhin bemerkt wurde, die anomale elektrische Absorption mit wachsender Temperatur ab.

<sup>1)</sup> Thwing (Zeitschr. f. phys. Chem. 14, S. 292, 1894) giebt 2.8 an. — Nach meinen Messungen sind die Thwing'schen Zahlen sehr oft zu corrigiren.

<sup>2)</sup> Wenn es zum Sieden erhitzt war, und sich dann wieder abkühlt, so zeigt es durchaus die früheren Eigenschaften. Ein etwaiger sehr geringer Wassergehalt kann daher als solcher keinen Einfluss geben.

<sup>3)</sup> Ausserdem bewirkt vielleicht auch die Vergrösserung der Dielektricitätsconstante stärkeres Hervortreten der anomalen Absorption (cf. oben S. 946 die Bemerkung bei der Buttersäure).



Ausser bei Chloralhydrat und Phenol möchte ich hier folgende Fälle anführen (complicirtere Körper folgen weiter unten):

Aethylalkohol ändert seine Absorption von  $12^{\circ}$ – $35^{\circ}$  sehr wenig.

Amylalkohol, welcher bei  $t = 20^{\circ}$  »sehr stark« absorbiert, absorbiert bei  $t = 85^{\circ}$  zwischen »stark« und »gering«.

Glycerin, welches bei  $t = 20^{\circ}$  »sehr stark« absorbiert, absorbiert bei  $t = 90^{\circ}$  fast nur »gering«.

Bei Essigsäure nimmt die Absorption mit Temperaturerhöhung nur wenig ab.

Bei einer Mischung von Propionsäure und Wasser, die 14 Gewichtsprocente Wasser enthielt, war etwas stärkere Temperatur-Veränderlichkeit der Absorption wahrzunehmen, als bei reiner Essigsäure.

Nach der Erwärmung wurden die Substanzen wieder im abgekühlten Zustande beobachtet. Es traten dann die ursprünglichen Werthe auf. Dies gilt auch von den weiter unten angeführten Körpern, welche bei verschiedenen Temperaturen untersucht wurden. In keinem Falle war thermische Nachwirkung zu beobachten.

Nachdem im Vorstehenden aus dem Verhalten verhältnissmässig einfach zusammengesetzter Körper das Gesetz mit wenig Ausnahmen bestätigt ist, dass die anomale elektrische Absorption nur von dem Auftreten der Hydroxyl-Gruppe im Molekül abhängt, soll im Folgenden das Verhalten complicirter gebauter Körper untersucht werden, einmal um zu sehen, ob es sich auch hier bei Körpern unzweifelhafter Constitution bewährt, andererseits um einen physikalischen Beitrag zur Wahrscheinlichmachung bestimmter Constitutionsformeln in zweifelhafteren Fällen zu liefern. Wenn die Temperatur nicht angegeben ist, beträgt sie etwa  $19^{\circ}$  C. Zur Kennzeichnung der Herkunft der Substanzen dienen die vorgesetzten Zeichen. Die mit  $\times$  bezeichneten Körper wurden mir von Herrn W. Wislicenus geliefert, die  $\times\times$  von Herrn J. Wislicenus, die  $+$  von Herrn L. Claisen, die  $++$  von Herrn O. Wallach, die  $\circ$  von Herrn M. Guthzeit. Die unbezeichneten Substanzen sind von Kahlbaum bezogen.

$\times$  Phenyllessigsäureäthylester,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ , Sdp.  $226^{\circ}$ , absorbiert nicht, was mit der Formel im Einklang steht.

Phenyllessigsäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$ , Schmp.  $76^{\circ}$ , Sdp.  $262^{\circ}$ , fest ( $t = 20^{\circ}$ ) absorbiert »sehr gering«, flüssig ( $t = 85^{\circ}$ ) absorbiert »sehr gering«, allerdings etwas mehr, als im festen Zustande. Hier kennzeichnet sich also die Anwesenheit der Hydroxyl-Gruppe nicht deutlich durch Absorption. Es kommen hier wahrscheinlich zwei Umstände zusammen, welche die Kleinheit der Absorption im flüssigen Zustande bewirken, einmal die hohe Beobachtungstemperatur, andererseits eine verhältnissmässig kleine Dielektricitätsconstante (4.0). Es

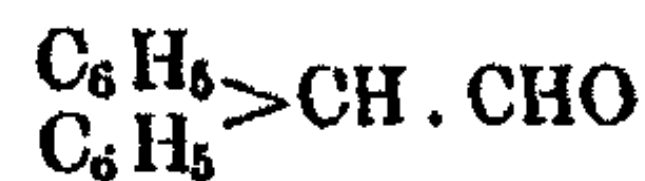


wäre dies zu prüfen, wenn man diesen Körper durch einen nicht allzu beträchtlichen Zusatz einer anderen, nicht absorbirenden Substanz, die womöglich noch die Dielektricitätsconstante der Mischung erhöht, aber keine Constitutions-Veränderungen bewirkt, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig machen könnte. Dann müsste die Absorption stärker sein. Im festen Zustande ist die Dielektricitätsconstante noch kleiner (3.1), als im flüssigen.

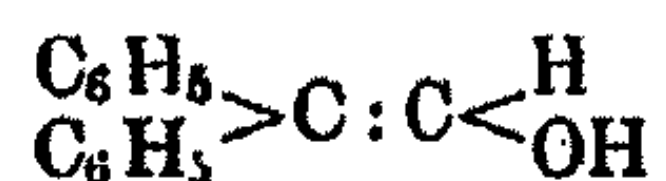
× Lävulinsäureäthylester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , Sdp.  $200^\circ$ , absorbirt nicht, was mit der Formel im Einklang steht.

× Phenylacetaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ , Sdp.  $96^\circ$  bei 23 mm, absorbirt »sehr gering«, fast etwas stärker, als Phenyllessigsäure. Da aber seine Dielektricitätsconstante (4.8) grösser ist, als die der letzteren (4.0) und es als Flüssigkeit bei Zimmertemperatur beobachtet wurde, so würde das Verhalten trotzdem eher auf die angegebene Constitution, als auf eine, die OH-Gruppe enthaltende schliessen lassen. Damit steht die Brühl'sche Prüfung auf Molekularrefraction<sup>1)</sup> im Einklang. — Immerhin kann man hier aus der elektrischen Absorption nicht eine ganz sichere Antwort auf die Constitution erlangen, was vielleicht auch mit der leichten Zersetzlichkeit der Aldehyde zusammenhängt. Das Präparat war auch etwas dickflüssiger, als zur Zeit seiner Herstellung  $\frac{1}{4}$  Jahre vor der Untersuchung.

× Diphenylacetaldehyd, absorbirt »sehr stark«. Ausser der Formel



ist schon die zweite als möglich ins Auge gefasst worden:



Die Absorption würde für letztere sprechen. Nach Ansicht des Hrn. W. Wislicenus ist aber dieser Körper hier ausser Betracht zu lassen, da er sich verändert haben kann. (Er ist einige Monate vorher dargestellt.) Ich führe ihn nur der Vollständigkeit halber an, weil ich keine Beobachtung unterdrücken will.

× Phtalid,  $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$ , Schmp.  $73^\circ$ , fest ( $t = 20^\circ$ ) absorbirt nicht, flüssig ( $t = 80^\circ$ ) absorbirt nicht. Wenn die Flüssigkeit durch Abkühlen allmählich erstarrt, so tritt zunächst ziemlich erhebliche (fast »starke«) Absorption ein. Dieser Fall ist sehr bemerkenswerth. Da wohl kaum an der Richtigkeit der Formel zu zweifeln ist, so lehrt dieser Fall, dass inhomogene Substanzen (Mischung von Flüssigkeit und festem Körper) trotz Abwesenheit der Hydroxyl-

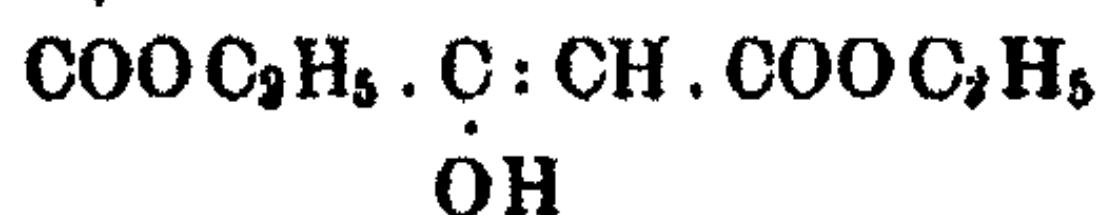
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 291, 220.



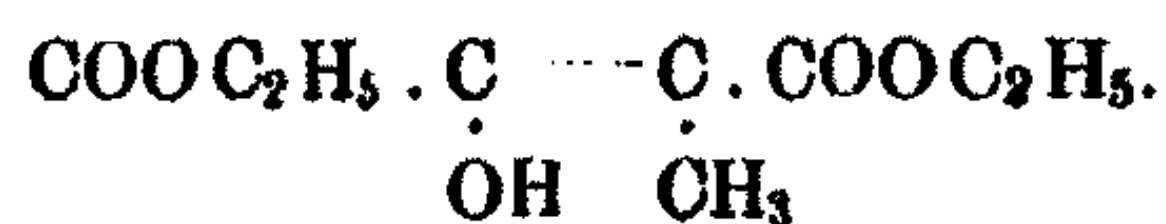
sikalische Methode liefert also dasselbe Resultat wie die Molekular-Refraction<sup>1)</sup> und Molekular-Rotation<sup>2)</sup>.

Malonsäureäthylester, Sdp. 198°, absorbiert nicht, weder bei  $t = 6^\circ$ , noch bei  $t = 22^\circ$ . Dielektricitätsconstante ziemlich gross (7.7). Die Formel  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  ist also als sicher bestätigt anzusehen, im Einklang mit Brühl<sup>3)</sup>.

× Oxallessigsäureäthylester, aus der Kupferverbindung dargestellt. Es wurden zwei destillierte Präparate untersucht, ein nicht destilliertes. Sie verhielten sich alle gleich, die Absorption war von  $t = 10-80^\circ$  »sehr stark«, selbst bei  $90^\circ$  war sie noch »stark«, d. h. ein ganz wenig schwächer, als bei  $80^\circ$ . Dies spricht also im Einklang mit Brühl<sup>4)</sup> und mit chemischen Gründen für die Enolform:



× Oxalpropionsäureäthylester, Sdp. 137–138° bei 23 mm Druck, absorbiert bei  $13^\circ$  »sehr stark«, bei  $80^\circ$  »gering«. Abgekühlt absorbiert er wieder »sehr stark«. Es spricht dies also für die Enolformel:



Die Abhängigkeit der Absorption von der Temperatur ist hier wesentlich stärker, als beim vorigen, auch ist die Absorption bei  $t = 20^\circ$  etwas geringer, als beim vorigen.

Benzoylessigsäureäthylester, frisch im Vacuum destilliert, absorbiert bei  $-4^\circ$  und  $20^\circ$  »sehr stark«. Bei  $65^\circ$  ist die Absorption »sehr gering«, bei  $75^\circ$  verschwindet sie ganz. Durch Abkühlen erhält man die alten Werthe. Diese sehr starke Abhängigkeit der Absorption von der Temperatur, die beim Vergleich mit den anderen hier aufgeführten Körpern auffallend ist, da schon bei  $65^\circ$  die Absorption »sehr gering« ist, während sie noch bei  $20^\circ$  »sehr stark« ist, steht im guten Einklang mit der auf Grund der magnetischen Rotation von Perkin<sup>5)</sup> gewonnenen Ansicht, dass der Körper bei gewöhnlicher Temperatur eine Mischung der Ketoform und der Enolform:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{OH}}{\underset{\cdot}{\text{C}}} : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  ist, und dass mit wachsender Temperatur eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach Seite der Ketoform eintritt. Nach Perkin soll zwar bei  $100^\circ$  noch keine vollständige Ketisation eingetreten

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte 25, p. 366, 1892. — Journ. prakt. Chem. 50, p. 159, 1894.

<sup>2)</sup> W. H. Perkin, Journ. Chem. Soc. 61, p. 808, 1892.

<sup>3)</sup> J. W. Brühl, Journ. prakt. Chem. 50, p. 179, 1892.

<sup>4)</sup> l. c. p. 177.

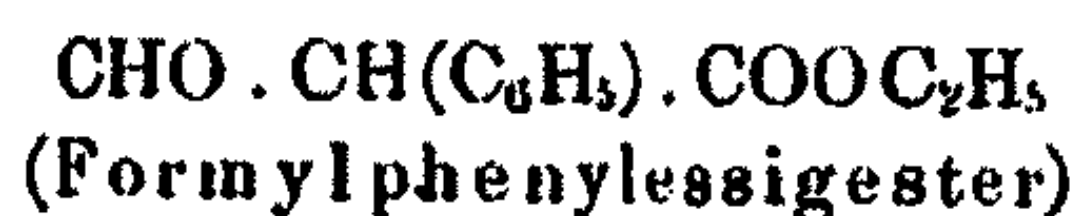
<sup>5)</sup> W. H. Perkin, l. c. p. 831.



sein; dem widerspricht hier das Verschwinden der Absorption bei 75° nicht, denn es ist zu berücksichtigen, dass trotz Anwesenheit der Hydroxylgruppe die Absorption bei höherer Temperatur, wie die anderen hier beobachteten Fälle lehren, im Allgemeinen ziemlich bedeutend kleiner wird. — Zur weiteren Bestätigung der Ansicht, dass es sich hier um ein von der Temperatur abhängiges Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Körpern handelt, kommt hinzu das abnorme Verhalten der Dielektricitätsconstante, da diese beim Erwärmen grösser wird, während sie bei anderen Körpern fast ohne Ausnahme (von denen weiter unten die Rede sein wird) beim Erwärmen abnimmt. Die Abhängigkeit der Dielektricitätsconstante von der Temperatur scheint hier zudem nicht in einer continuirlichen Aenderung in einem Sinne zu bestehen; ich habe dies allerdings noch nicht vollständig und genügend scharf untersucht.

× Inactiver Aepfelsäureäthylester,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , Sdp. 150° »sehr stark«, was der Formel entspricht.

× Oxymethylenphenyllessigsäureäthylester,  $\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , erhält sich, nachdem er bei 75° geschmolzen ist, zunächst einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur flüssig<sup>1)</sup>. Die Absorption ist dann »sehr stark.« Durch Einsäen einiger Krystalle der festen Form erstarrt die Flüssigkeit innerhalb einiger Tage. Schon 1 Tag (30 Stunden) nach dem Schmelzen und Einsäen war die Absorption deutlich kleiner (sie war »stark«), obwohl die Masse zum Theil noch flüssig war. Die Absorption ging allmählich immer mehr zurück, bis sie sich schliesslich nach 6 Tagen, als die Masse ganz erstarrt war, und von da an weiter auf dem Werthe »sehr gering« erhielt. Die Dielektricitätsconstante ändert sich durch die Erstarrung nicht sehr bedeutend; für die flüssige Form ist sie etwa 5, für die starre 3.3. Diese Thatsachen sind in gutem Einklang mit dem aus dem chemischen Verhalten von W. Wislicenus (l. c.) gewonnenen Resultat, dass im flüssigen Zustande nach dem Schmelzen vorwiegend jedenfalls die Enolform, der oben geschriebenen Formel entsprechend, vorhanden ist, die sich aber allmählich beim Erstarren in die Ketoform:



umwandelt. Ob diese Umsetzung eine vollständige ist, will ich nach meinen Beobachtungen nicht mit Sicherheit behaupten, da feste Körper unter Umständen trotz OH-Gruppe vielleicht nicht absorbiren; dafür aber, dass eine Umsetzung in diesem Sinne überhaupt stattfindet, kann man wohl mit einiger Sicherheit die Beobachtung heranziehen,

<sup>1)</sup> Vgl. W. Wislicenus, Annalen 291, p. 147 (1896).

dass die Absorption schon dann wesentlich kleiner wurde, wenn die Masse noch nicht völlig erstarrt war.

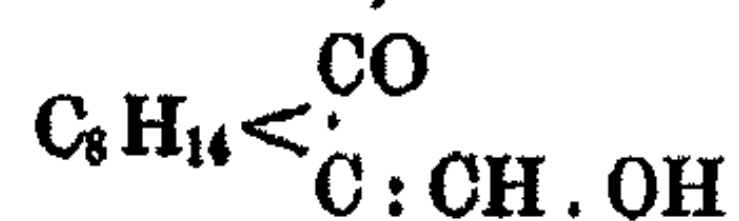


Sdp. 199°–200°. absorbiert bei 6° fast »sehr stark«, bei 20° »stark«, bei 90° »gering«. Die Absorption würde also der Formel entsprechen.



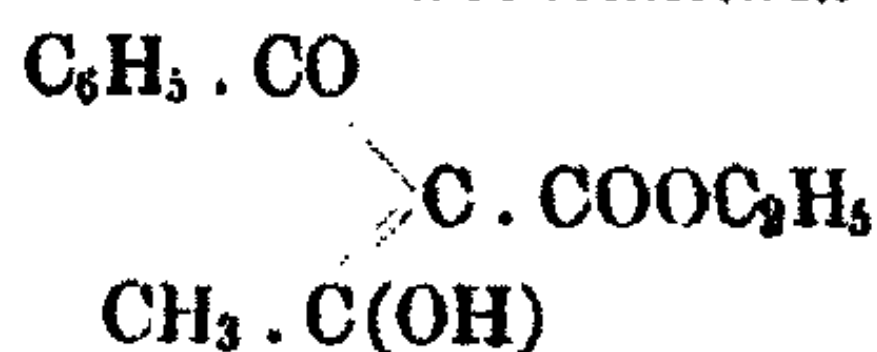
absorbiert bei 6° »stark«, bei 19° »stark« (etwas weniger, als bei 6°), bei 90° »gering«. Die Absorption würde also der Formel entsprechen.

+ Oxymethylen-Campher, Schmp. 81°–82°. Sofort nach Öffnen der Glasröhre untersucht. Absorbiert flüssig bei 97°: »gering«, beim Abkühlen, wenn noch nicht ganz starr geworden: »sehr stark«, erstarrt: »gering«. Nach Claisen<sup>1)</sup> ist die Formel:



höchst wahrscheinlich. Die elektrische Absorption spricht ebenfalls für eine OH-Gruppe. Dass die nicht ganz erstarrte Masse »sehr stark« absorbiert, mag sowohl an der Inhomogenität (vgl. oben pag. 950–951 die Bemerkungen beim Phtalid), als auch an der Veränderlichkeit der Absorption der flüssigen Phase mit der Temperatur liegen. Nach Brühl<sup>2)</sup> soll die Molekular-Refraction keine sichere Entscheidung für die Constitution geben.

+ Benzoylacetessigsäureäthylester, absorbiert von 14° bis 80° »sehr stark«. Bei 90° ist die Absorption fast nur »stark«. Dies Verhalten entspricht der wahrscheinlichen Formel:



+ Benzoylacetone, Schmp. 60°, absorbiert nicht im festen Zustande, flüssig bei 45° »gering«, bei 80° »sehr gering«. Auf Grund der Molekular-Rotation schliesst Perkin<sup>3)</sup>, dass der Körper bei 63° wesentlich die Enolform

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , mit einer Beimengung von 30 pCt. der Diäenolform ist. Nach den hier erlangten Resultaten, nach denen die Absorption verhältnissmässig klein ist, könnte man eine Beimengung der Ketoform:



für wahrscheinlich halten.

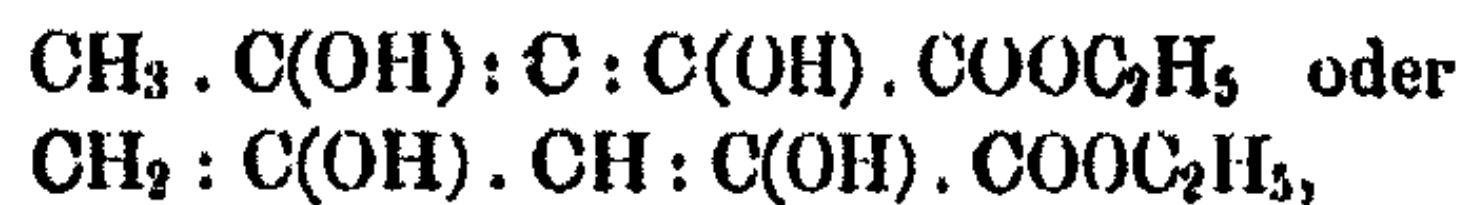
<sup>1)</sup> Annalen Chem. u. Pharm. 281, p. 334.

<sup>2)</sup> J. W. Brühl, Journ. f. prakt. Chem. 50, p. 211.

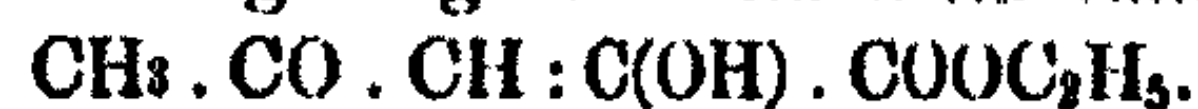
<sup>3)</sup> W. H. Perkin, l. c. 832.



+ Acetonoxaläthylester, Schmp. 18°, Sdp. 214°, nur als Flüssigkeit untersucht, absorbirt bei 6° fast »sehr stark«, bei 20° »stark«, bei 65° und 85° »gering«. Beim Abkühlen ergaben sich die alten Werthe. Brühl<sup>1)</sup> und Perkin<sup>2)</sup> sprechen sich für die Diënolform aus:

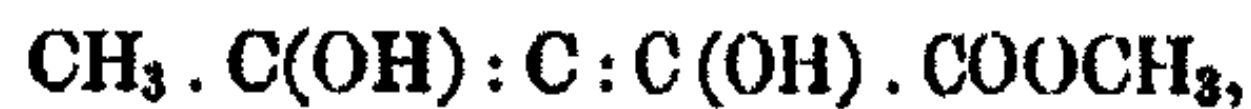


Perkin schliesst aus der Molekularrotation, dass bei höherer Temperatur theilweise Umlagerung in die Enolform eintritt:

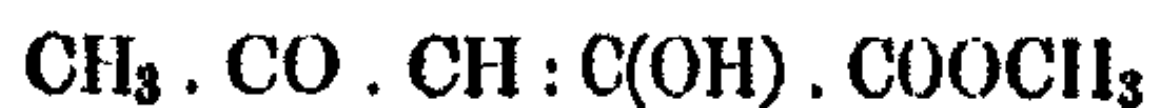


Die hier gewonnenen Resultate lassen ebenfalls auf die Existenz von Hydroxyl schliessen; ob aber die Enolform, oder die Diënolform vorhanden ist, kann ich ohne quantitative Vergleichung mit mehreren, ähnlich zusammengesetzten Körpern nicht sagen.

+ Acetonoxalmethylester, Schmp. 63°, absorbirt fest bei 6° nicht, flüssig bei 67° »gering«, (fast »stark«), bei 80° »gering«. Das Vorhandensein von Hydroxyl wäre hiernach wahrscheinlich. Perkin<sup>3)</sup> spricht sich für die Diënolform aus



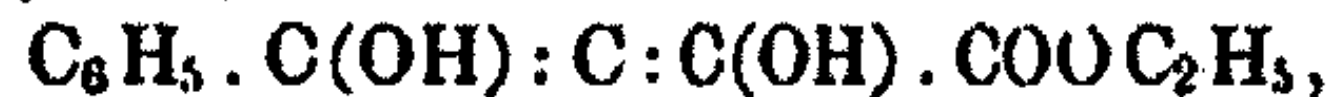
nach den Versuchen hier wäre die Enolform:



natürlich auch möglich.

Dass der Körper im festen Zustande nicht absorbirt, kann vielleicht an dem Zurücktreten der Absorption wegen Kleinheit der Dielektricitätsconstante liegen, ohne dass eine Umlagerung in die Ketoform eintritt. Vom chemischen Standpunkte lässt sich über Letzteres zur Zeit nichts aussagen (nach brieflicher Mittheilung von Hrn. Claisen).

+ Acetophenonoxaläthylester, Schmp. 43°, absorbirt flüssig bei 46° »sehr stark«, bei 80° »stark«. Wenn man den Körper als unterkühlte Flüssigkeit bei 10° untersucht, so absorbirt er »sehr stark«, im festen Zustande aber »sehr wenig«. Im Einklang mit Perkin (l. c. p. 833), der die Diënolform aufstellt:



ist nach diesen Versuchen auf Hydroxyl zu schliessen. Es wäre auch die Enolform:



nicht ausgeschlossen. — Betreffs der sehr geringen Absorption im festen Zustande vergl. die Bemerkungen beim vorigen Körper.

+ Acetophenonoxalmethylester, Schmp. 62°, absorbirt nicht im festen Zustande, im flüssigen Zustande unterkühlt absorbirt

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, l. c. p. 203.    <sup>2)</sup> W. H. Perkin, l. c. p. 821.

<sup>3)</sup> W. H. Perkin, l. c. p. 822.



er »sehr stark«, bei 70° noch fast »sehr stark«, bei 90° »stark«.

Man muss also auf Hydroxyl schliessen, d. h. entweder auf

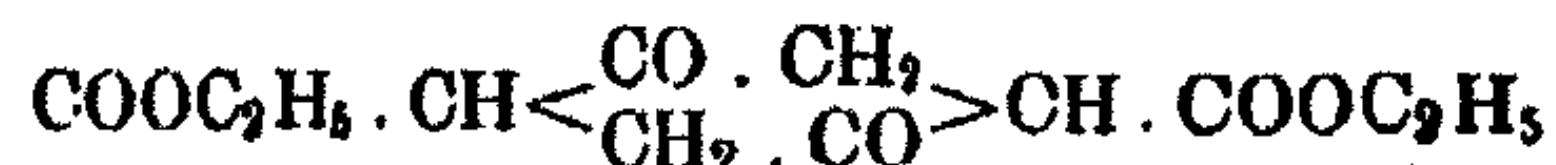


oder auf

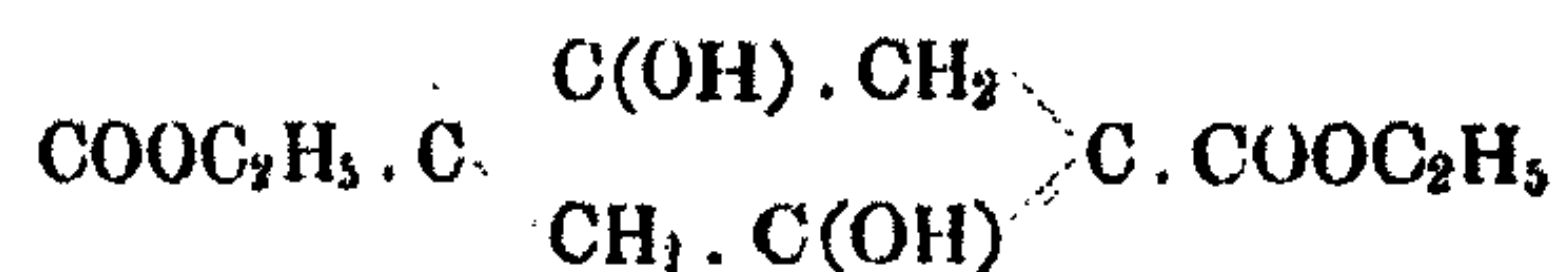


Perkin (l. c. p. 833) schliesst auf letztere Formel.

× Succinylobernsteinsäurediäthylester, Schmp. 126 bis 127°, absorbiert weder im festen, noch flüssigen (noch unterkühlten) Zustande. Man würde hiernach auf die Formel

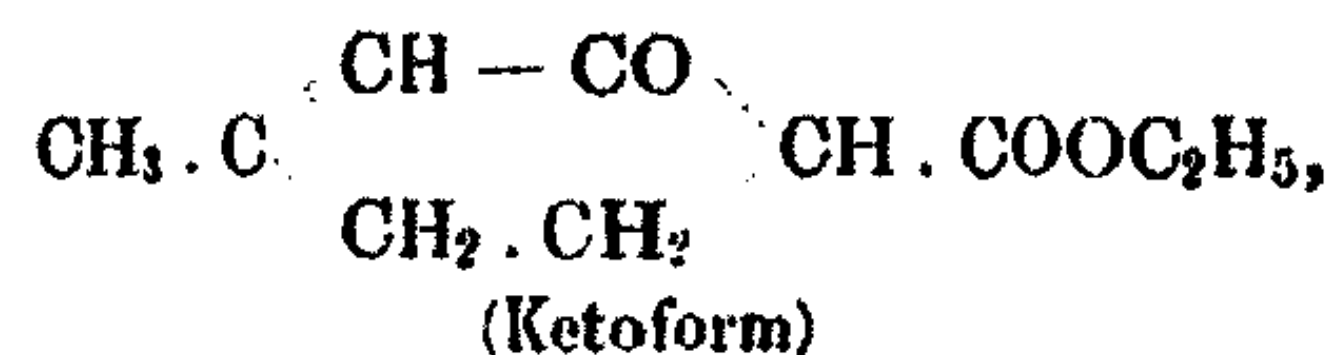


zu schliessen haben. Da aber seine Dielektricitätsconstante recht klein ist (genau habe ich sie nicht bestimmt), so würde ein vielleicht nicht allzu starker Antheil von

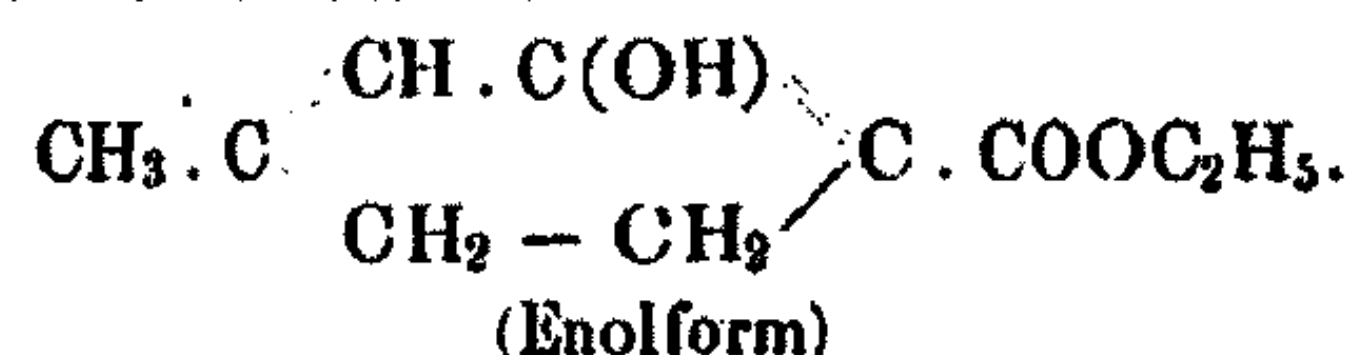


deshalb noch nicht mit völliger Sicherheit ausgeschlossen sein.

×× Hugemann'sche Ester (diese Berichte 26, p. 881 u. ff.). Bei ihnen hat J. A. Callenbach (Dissertation Leipzig 1895; diese Berichte 80, 639) wahrscheinlich gemacht, dass sie tautomere Verbindungen sind, und zwar die nicht acide Modification:



dagegen die acide Modification:



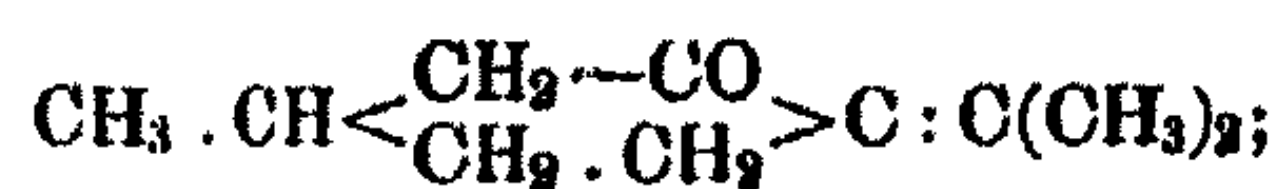
Letztere, die sich mit Eisenchlorid sofort färbt, absorbierte »sehr stark«, erstere, die sich nur langsam mit Eisenchlorid färbt, absorbierte »stark« bis »gering«. Der Unterschied in der Absorption beider Körper war aber sehr bedeutend; es ist dies also ein guter Beleg dafür, dass zwei flüssige tautomere Verbindungen durch diese Methode deutlich zu unterscheiden sind. Die noch ziemlich beträchtliche Absorption der ersten Form erklärt sich durch Beimengung der Enolform, die nach Ansicht des Hrn. J. Wislicenus wohl noch vorhanden war.

++ Safrol,  $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{O} [3] \\ \text{O} [4] \end{array} \text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , absorbiert nicht.

++ Isosafrol,  $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{O} [3] \\ \text{O} [4] \end{array} \text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , absorbiert nicht.

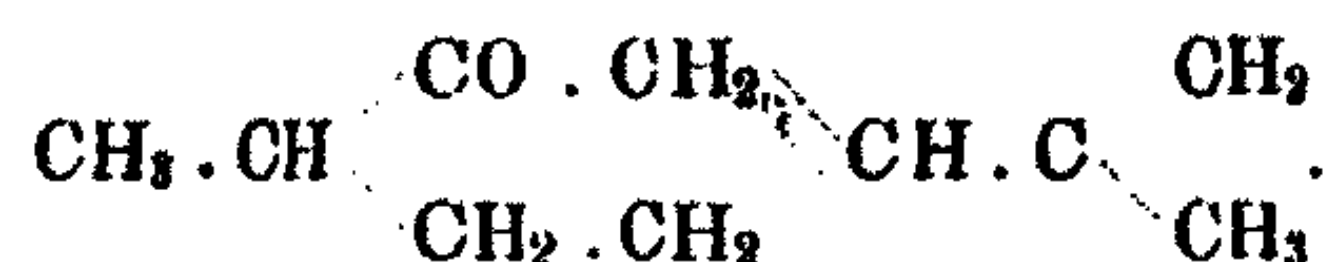
Während bei den bisher behandelten Körpern (mit den oben pag. 946 genannten 3 Ausnahmen) die elektrische Absorption nur vom Vorhandensein der Hydroxylgruppe bedingt zu sein scheint, sodass man wenigstens durch diese Annahme nicht in Widerspruch mit der aus chemischen oder anderen physikalischen Gründen gewonnenen Auffassung geräth, möchte ich im Folgenden ausser einigen Bestätigungen auch Ausnahmen von unserem Gesetz anführen. Es ist ja vielleicht möglich, dass einige dieser Ausnahmen durch weitere chemische und physikalische Forschung fortfallen, andererseits wird aber auch diese Methode, wie jede, ihre Lücken besitzen, und es ist zunächst ja besonders wichtig, auch solche Ausnahmefälle vollständig aufzuführen.

++ Pulegon absorbiert »sehr wenig«. Es wäre dies kein Widerspruch mit der Formel:



ich führe den Körper hier nur wegen des Zusammenhanges mit den folgenden an.

++ Bihydrocarvon. Hr. Wallach hält dasselbe für ein Keton von etwa folgender Formel:



Es absorbiert »sehr wenig«.

++ Terpeneol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ , absorbiert

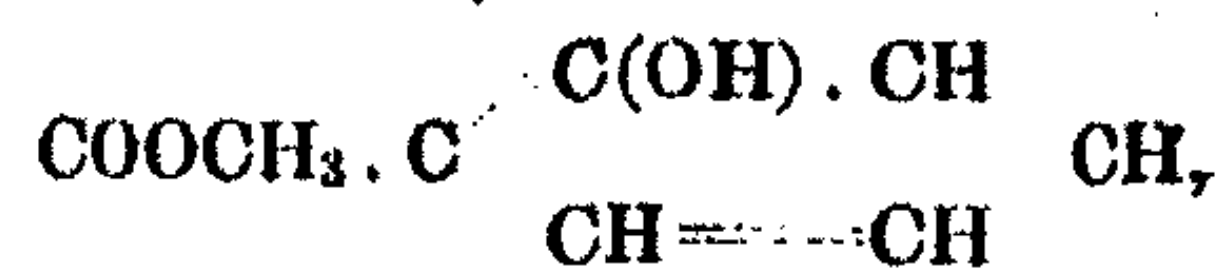
ebenfalls »sehr wenig«. Dies ist daher als Ausnahmefall hier angeführt, dass trotz Hydroxylgruppe die Absorption nicht stärker ist, insbesondere verglichen mit den beiden vorigen Körpern.

++ Carvenon, ein mit dem Pulegon isomerer Campher, absorbiert »stark«. Nach Ansicht des Hrn. Wallach ist Carvenon möglicherweise ein Alkohol, vielleicht ist auch ein Gemenge zweier tautomerer Formen nicht ganz ausgeschlossen.

Nach der Molekularrefraction würde Carvenon ein Alkohol sein<sup>1)</sup>, Bihydrocarvon ein Keton, Pulegon zwischen Alkohol und Keton stehen. Mit diesen Resultaten wäre ja unsere Methode nicht gerade im Widerspruch, immerhin sind diese Körper auffällig, weil nicht das Terpeneol, dessen Alkoholnatur wohl am meisten sichergestellt ist, starke Absorption besitzt, sondern Carvenon.

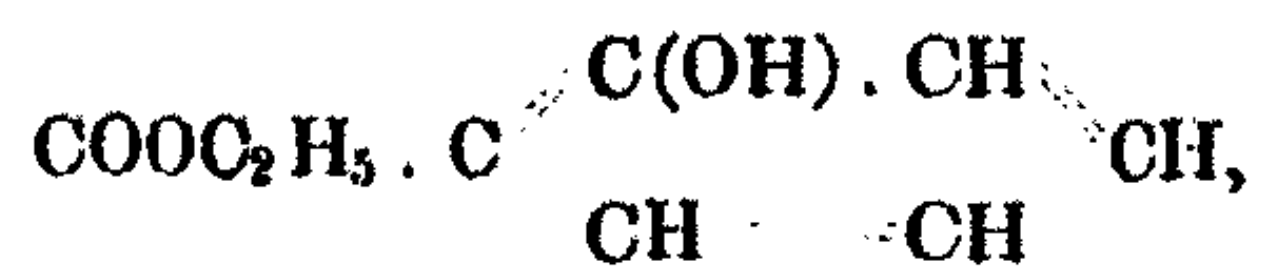
<sup>1)</sup> Vgl. O. Wallach, diese Berichte 28, 1963.

×× Salicylsäuremethylester,



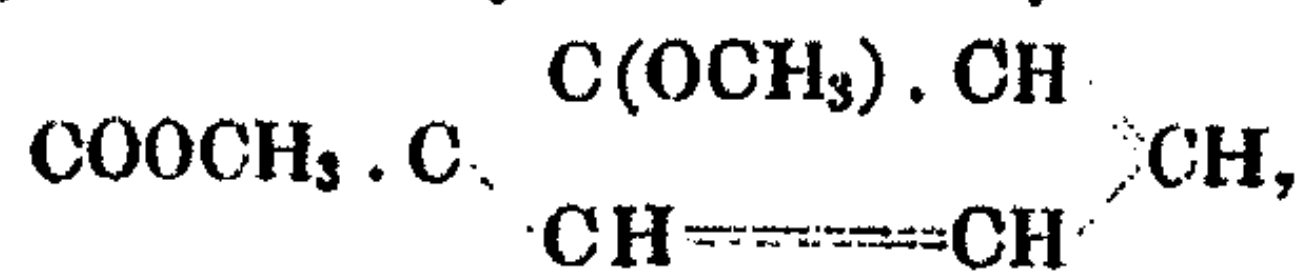
absorbirt »stark«.

×× Salicylsäureäthylester,



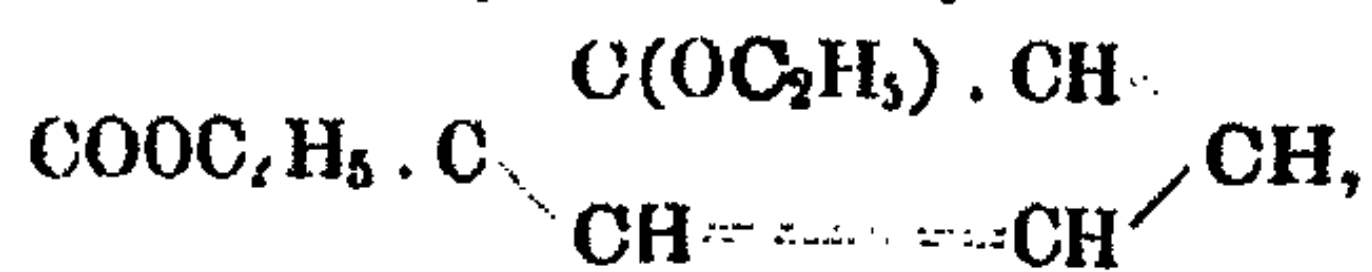
absorbirt »stark«.

×× Methyläthersalicylsäuremethylester,



absorbirt »stark«.

×× Aethyläthersalicylsäureäthylester,



absorbirt »stark«.

Das Auffällige dieser Körper liegt darin, dass durch Ersatz des Hydroxyl-Wasserstoffs durch Methyl oder Aethyl die »starke« Absorption nicht verschwindet, oder mindestens wesentlich zurückgeht. Die Absorption war aber bei allen 4 Körpern nahezu dieselbe.

+ Acetylaceton, Sdp. 139°, absorbirt bei 6° »sehr wenig«, bei 20° und 75° nicht. Man sollte hiernach auf die Formel schliessen:



während Brühl (l. c. p. 189) auf Grund der Molekularrefraction sich für die Diënolform entschliesst:



und Perkin (l. c. p. 816) bei 17° die Form



nahezu vollständig erreicht glaubt, die sich bei höherer Temperatur in die Ketoform umsetzen soll. — Aus chemischen Gründen sollten sich Acetylaceton und Benzoylaceton analog verhalten. Letzteres absorbirt ja nun zwar sehr wenig (cf. oben), immerhin absorbirt es jedenfalls mehr, als Acetylaceton, während man aus chemischen Gründen weit eher bei dem letzteren Umlagerung in die Enolform annimmt, als bei dem Benzoylaceton.

××, + Dibenzoylmethan, zwei Präparate, von Hrn. Claisen und J. Wislicenus mir geliefert, gaben das gleiche Resultat. Sie absorbirten im festen Zustande sehr wenig, flüssig bei 90° »stark«. Im abgekühlten, (etwas unterkühlten) flüssigen Zustande wird die Absorption »sehr stark.«



Es ist dies<sup>1)</sup> die eine Form, welche von wässrigen Alkalien leicht gelöst und durch Eisenchlorid sofort gefärbt wird. Diese würde also der Formel entsprechen



Ein Isomeres dazu stellte Loewenheim<sup>2)</sup> bei J. Wislicenus durch Behandeln von Benzylidenacetophenondibromür mit alkoholischer Kalilösung dar. Dasselbe wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, und ist unlöslich in Alkalien. Nach J. Wislicenus<sup>3)</sup> ist letztere Verbindung das wirkliche Dibenzoylmethan, entsprechend der Formel:



Dieser Körper absorbierte im festen Zustande nicht, im geschmolzenen aber mindestens ebenso stark, wie der vorige, eher sogar etwas stärker. Hier kennzeichnet diese Methode die beiden tautomeren Modificationen also nicht durch ein verschiedenes Verhalten; man könnte vielleicht eine Erklärung in den vielen Doppelbindungen (s. pag. 947) suchen; es ist aber dann auffallend, dass Diphenylmethan (cf. oben pag. 951) nicht absorbiert.

Zimmtsäureäthylester  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{COOC}_2\text{H}_5$ , Sdp. 271°, absorbiert von 6—30° »stark«, bei 80° »gering«. Trotz fehlender Hydroxyl-Gruppe ist hier also Absorption vorhanden. Nach Brühl<sup>4)</sup> hat dieser Körper auch nicht die normale Molekularrefraction; als Grund dafür sieht Brühl die Verknüpfung von Aethylen- und Phenyl-Gruppe an.

× Benzalmalonsäurediäthylester,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ .

Sdp. 198° bei 13 mm Druck, absorbiert bei 6° »gering«, bei 19° »stark«, bei 40° »sehr stark«, bei 90° »stark«. Durch Abkühlen stellen sich sofort die alten Werthe wieder her. Dies ist nun ein sehr merkwürdiges Verhalten, da dies das erste Beispiel eines Körpers ist, dessen Absorption im flüssigen Zustande bei 6° wesentlich kleiner, als bei 19° ist. Dazu kommt noch, dass die Dielektricitätsconstante bei 10° wesentlich kleiner, als bei 35° ist. Alles dies würde für eine Zersetzung sprechen, derart, dass in der Kälte nur eine nicht hydroxylhaltige Form vorhanden ist, in der Wärme eine hydroxylhaltige beigemischt wäre. Aber dies ist aus chemischen Gründen wohl ausgeschlossen. Es würde vielleicht interessant sein, auch bei anderen physikalischen Eigenschaften dieses Körpers die Abhängigkeit von der Temperatur zu studiren.

<sup>1)</sup> Vgl. A. v. Baeyer und Perkin, diese Berichte 16, 2134. L. Claisen, diese Berichte 20, 655.

<sup>2)</sup> Dissertation Leipzig 1890.

<sup>3)</sup> J. Wislicenus, Ber. der Kgl. sächs. Ges. der Wiss., math.-phys. Cl. 1897, Sitzung vom 1. März.

<sup>4)</sup> J. W. Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 411, 1896.

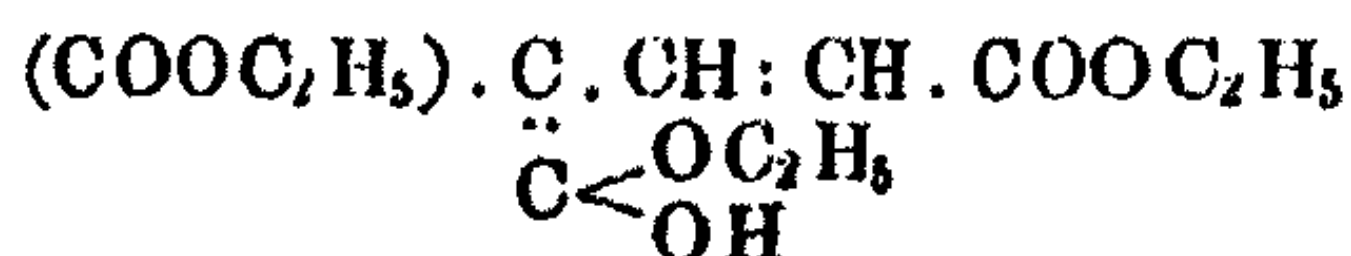
× Aconitsäuretriäthylester, Sdp. 171° bei 14 mm Druck,  
 $(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$   
 $\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$

absorbirt bei 6° »sehr stark«, bei 35° »stark« (fast »sehr stark«), bei 90° »gering«. Abgekühlt, ergeben sich die alten Werthe. Die Dielektricitätsconstante ist bei 6° kleiner, als bei 35°, bei 70° etwas kleiner als bei 35°, aber immer noch grösser, als bei 6°. Dies deutet vielleicht wiederum auf Umlagerungen, die allerdings wohl auch aus chemischen Gründen nicht erklärlich sind. — Wir werden im Folgenden sehen, dass mehrere Körper, welche die Carbäthoxyl-Gruppe  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  dreimal oder viermal enthalten, absorbiren, ohne dass die bisherige chemische Ansicht ihnen Hydroxyl zuschreibt.

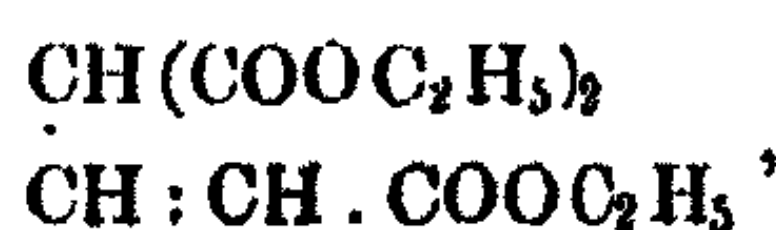
○ Aethenyltricarbonsäureester,  
 $(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ ,

absorbirt bei 19° »stark«.

○ Isaconitsäureester, frisch destillirt, absorbirt »stark«. — Ein vor fast 2 Jahren destillirtes Präparat absorbirte auch noch »stark«, aber merklich weniger, als das vorige. — Ein 5 Jahre altes Präparat (Sdp. 179—180° bei 13 mm Druck) absorbirte »sehr wenig«. Zugleich sind die Dielektricitätsconstanten dieser drei Präparate verschieden, sie werden mit zunehmendem Alter stetig kleiner. Diese Thatsachen würden sehr für eine mir von Hrn. Guthzeit privatim mitgetheilte Ansicht sprechen, dass das frisch destillirte Präparat die Formel hat:



dass dagegen das 5 Jahre alte Präparat, welches mit Eisenchlorid selbst in alkoholischer Lösung keine Spur Färbung gab, sich völlig umgelagert hat in:



während das 2 Jahre alte Präparat ein Gemisch beider Formen ist.

Diese Körper würden deshalb nicht zu den Ausnahmen von unserem Gesetz betreffs der elektrischen Absorption zählen, sie sind aber wegen des Zusammenhanges mit den beiden vorigen Körpern hier angeführt, denen man bisher aus chemischen Gründen keine OH-Gruppe zugeschrieben hat.

○ Isallylentetracarbonsäureester,  
 $(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 > \text{C} < \text{COOC}_2\text{H}_5$   
 $(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 > \text{C} < \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,

absorbirt bei 19° fast »sehr stark«.

○ Dicarboxylglutarsäureester,  $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$ ,

absorbirt bei 19° »stark«, etwas mehr, als Aethenyltricarbonsäureester.

Dieser Körper besitzt zwei sehr bewegliche Wasserstoff-Atome. Wenn auch, wie das Beispiel des Acetessigesters (vgl. pag. 951) und besonders des Malonsäureesters (S. 952) lehrt, die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms an sich nicht Absorption bewirkt, so sollte man glauben, dass sie es doch hier thut durch wirkliche theilweise Umänderung des Körpers in eine Hydroxyl-haltige Form, obgleich auch hier aus chemischen Gründen diese Ansicht durchaus nicht gestützt wird. Wenn nämlich die beweglichen Wasserstoffatome durch Methyl, Aethyl oder Benzyl ersetzt werden, so wird die Absorption wesentlich kleiner oder verschwindet fast ganz.

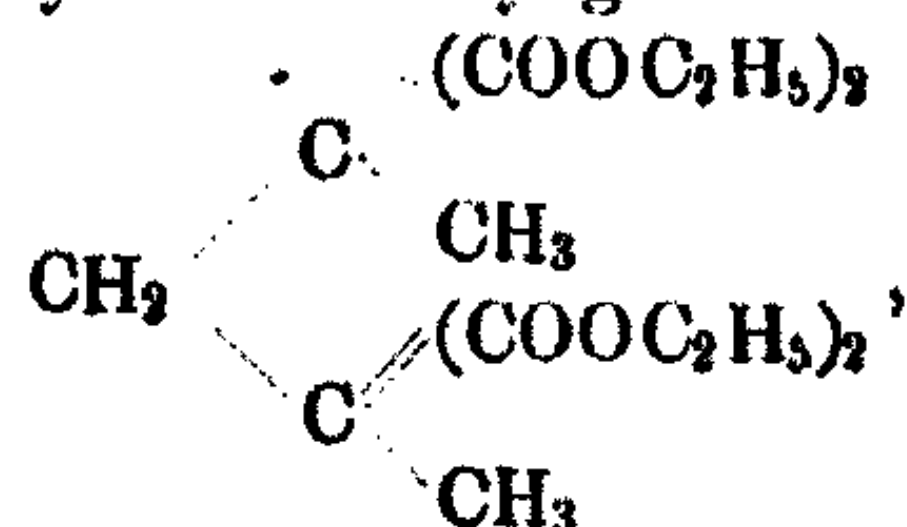
Folgender Körper enthält noch ein bewegliches Wasserstoffatom:

○ Aethyldicarboxylglutarsäureester,  $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{C} & \text{(COOC}_2\text{H}_5)_2 \\ & \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C} & \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$

Er absorbirt etwa ebenso stark, wie der vorige Körper.

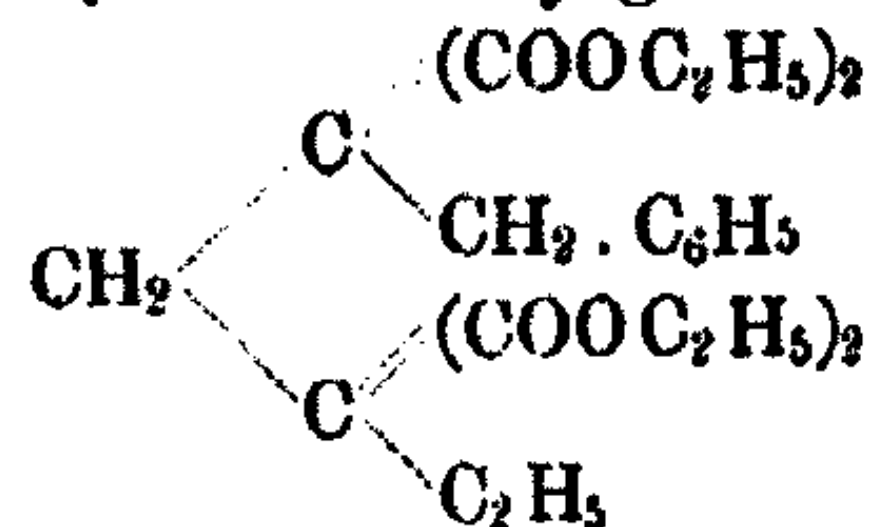
In folgenden 3 Körpern ist aber auch das zweite bewegliche Wasserstoffatom ersetzt:

○ Dimethyldicarboxylglutarsäureester,



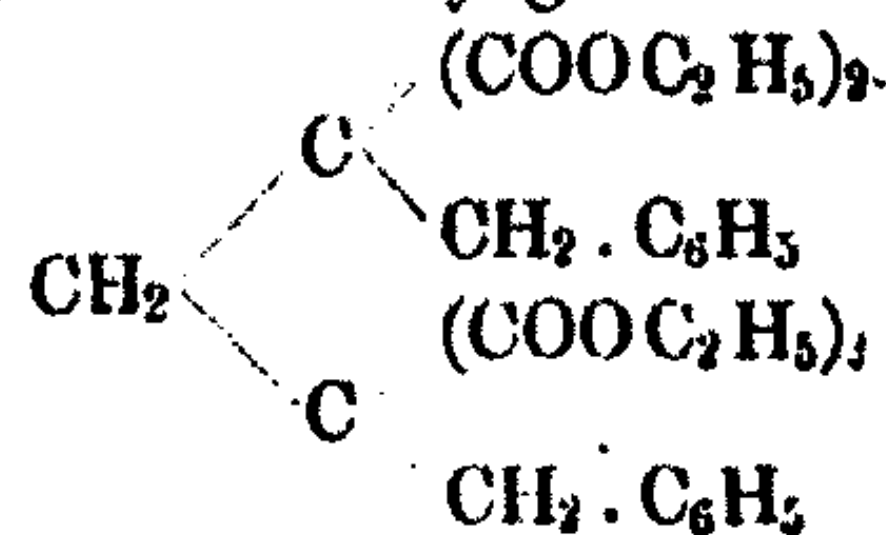
Er absorbirt »gering«.

○ Benzyläthyldicarboxylglutarsäureester,



Er absorbirt »sehr wenig«.

○ Dibenzyl dicarboxylglutarsäureester,

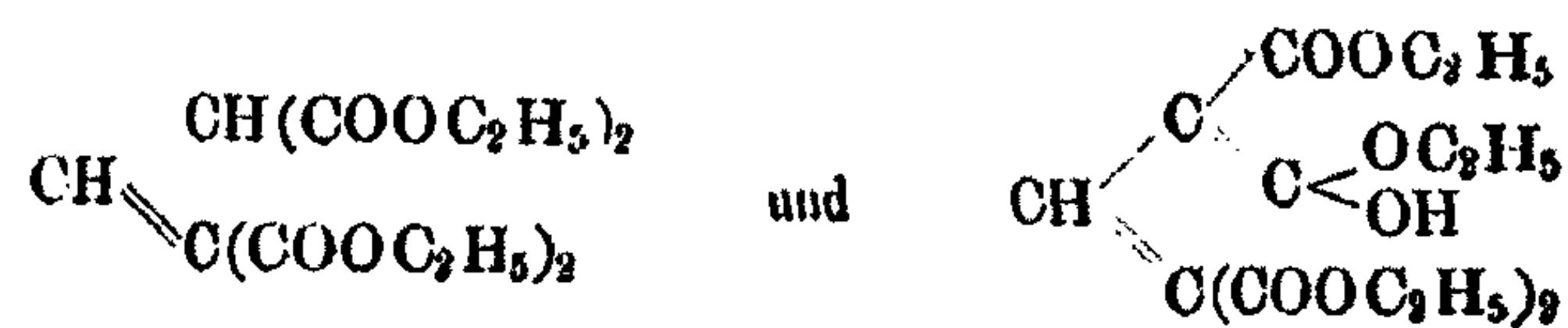


Er absorbirt »sehr wenig«.



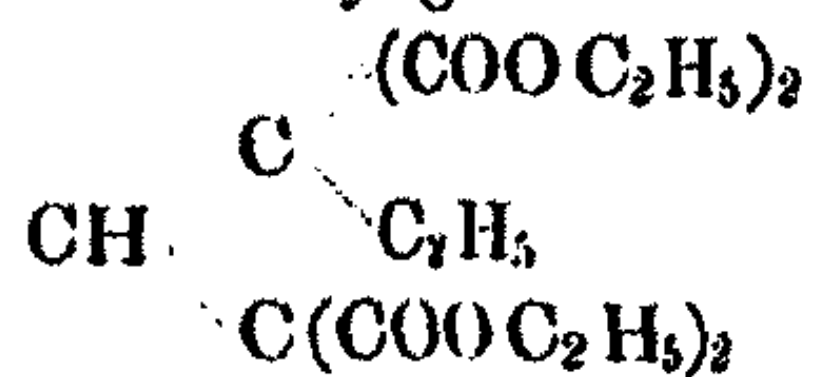
Der folgende Körper würde ebenfalls keine Ausnahme von unserem Gesetz sein, da auch aus chemischen Gründen<sup>1)</sup> ein Gehalt an Hydroxyl wahrscheinlich ist:

O, X Dicarboxylglutaconsäureester, nach Annahme von Guthzeit ein Gemisch der beiden Isomeren:



Er absorbiert bei 50° und 19° fast »sehr stark«, bei 70° fast »gering«. Da er von allen hier genannten Körpern, welche die Carbäthoxyl-Gruppe 4 mal enthalten, am stärksten absorbiert, so spricht das sehr für die Annahme, dass er wirklich OH enthält. Dies wird noch um so wahrscheinlicher, weil durch Ersatz des beweglichen Wasserstoffatoms durch Aethyl die Absorption ganz bedeutend kleiner wird. Denn:

O Aethyldicarboxylglutaconsäureester,



absorbiert bei 19° »gering«. Dass dieser Körper aber »gering« und nicht »sehr gering« oder gar nicht absorbiert, obwohl er kein Hydroxyl enthalten kann (gerade wie der Dimethyldicarboxylglutarsäureester und der Isallylentetracarbonsäureester), zeigt, dass bei diesen hochmolekularen Körpern unser Gesetz mit Vorsicht zu handhaben ist, und dass man nicht aus dem Verhalten eines einzigen Repräsentanten der Gruppe einen Schluss mit Sicherheit ziehen kann, sondern besser aus dem Vergleich mit mehreren ähnlich gebauten Körpern. Dieses Verfahren wird ja auch bei der magnetischen Molekular-Rotation durchaus angebracht. Es ist natürlich angenehmer, wenn man diese Complication nicht nöthig hat; bei einfacher zusammengesetzten Körpern scheint sie in der That für die elektrische Absorption nicht nöthig zu sein.

#### Verhalten von Lösungen.

Dass auch in Lösungen, wenn sie stark genug concentrirt sind, die Hydroxyl-Gruppe sich durch anomale elektrische Absorption zu erkennen giebt, habe ich schon oben angedeutet. Ich möchte hier kurz meine Versuche mit Mischungen und Lösungen zusammenstellen.

<sup>1)</sup> Vergl. M. Guthzeit, diese Berichte 22, p. 1418. — Betreffs der Auffälligkeit der Eisenchlorid-Isoaction, vergl. M. Guthzeit und O. Dressel, diese Berichte 22, p. 1415. W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 291, 174, Anm. 38.

Phenol mit Wasser, oder mit Aether, vgl. oben S. 948 beim Phenol.

Buttersäure mit Wasser vgl. oben S. 946.

Propionsäure mit Wasser verhielt sich ähnlich, d. h. die Mischungen zeigten, wenn sie nicht zu wenig (über 25%) Propionsäure enthielten, stärkere Absorption, als reine Propionsäure.

Methylalkohol mit Wasser, ergab auch »geringe«, zum Theil »sehr geringe« Absorption.

Aceton und Benzol gemischt absorbirten nicht.

Aceton und Wasser gemischt (z. B. zu gleichen Gewichtstheilen) besitzen eine ganz geringe, soeben merkbare Absorption. Bei ihrer Kleinheit braucht sie noch keine Hydroxyl-Bildung anzudeuten, immerhin wäre es vielleicht interessant, derartige Mischungen auf ihre chemische Zusammensetzung genau zu prüfen.

Acetaldehyd und Wasser gemischt, haben schon eine deutlichere Absorption. Eine Mischung zu gleichen Volumtheilen absorbirt »gering«, während die Componenten einzeln garnicht absorbiren. Es bestätigt dies also die Ansichten von Ramsay und Young<sup>1)</sup>, sowie von Perkin<sup>2)</sup> über theilweise Bildung von  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot (\text{OH})_2$  in der Mischung.

Succinylbernsteinsäureester in Acetophenon gelöst (gesättigte Lösung) absorbirt nicht. Vgl. oben S. 956.

Rohrzucker in Wasser (40-procentige und 65-procentige Lösung) besitzen deutlich anomale Absorption.

Gelatine in Wasser (4 g einer Gelatine-Tafel in 100 g Wasser bzw. 8.5 g Gelatine in 100 g Wasser; Erstarrung der letzteren Lösung bei etwa 28°) besitzen keine anomale Absorption.

#### Verhalten stickstoffhaltiger Körper.

Schon oben pag. 944 sind Anilin, Benzonitril, Benzylcyanid als sehr wenig absorbirend bezeichnet worden. Eine entschieden stärkere Absorption besitzt

Cyanessigsäureäthylester,  $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  (Sdp. 207°), welcher »gering« bis »stark« absorbirt. Wenn bei diesem Körper die Existenz von OH wirklich ausgeschlossen ist, so bewirkt also vielleicht die CN-Gruppe anomale Absorption; aber diese würde sich dann, wenigstens bei den bisher benutzten elektrischen Schwingungen, nicht so deutlich, wie die OH-Gruppe, zu erkennen geben, da Benzonitril und Benzylcyanid, die ebenfalls CN enthalten, wesentlich weniger absorbiren.

<sup>1)</sup> Ramsay u. Young, Philos. Trans. of the Roy. Soc. of London, Part I, S. 117; 1886.

<sup>2)</sup> W. H. Perkin, Journ. of the chem. Soc. 51, S. 816, 1887.

X Benzaldoxim  $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot (OH)$ , Sdp.  $117^\circ$  bei 14 mm Druck, absorbiert »gering« bis »stark«. Auch die am Stickstoff sitzende Hydroxyl-Gruppe bewirkt Absorption.

× Oxymethylenbenzylcyanid  $CN \cdot C(C_6H_5):CH(OH)$ , Schmp.  $165^\circ$ , absorbiert geschmolzen »sehr stark«, ebenso beim Abkühlen, wenn sich schon Krystalle abscheiden. Wenn es ganz erstarrt ist, absorbiert es nicht, obwohl seine Dielektricitätsconstante nicht bedeutend kleiner, als im flüssigen Zustande ist. W. Wislicenus<sup>1)</sup> glaubt aus chemischen Gründen dem Körper auch im festen Zustande OH beilegen zu müssen. Denkbar wäre ja, dass die CN-Gruppe, welche auf die Absorption vielleicht auch Einfluss hat (vergl. Cyanessigester) die Erscheinungen complicirt, andererseits ist aber auch denkbar, dass im festen Zustande unser Gesetz hinsichtlich der Absorption selbst bei nicht zu kleiner Dielektricitätsconstante öfter Ausnahmen erleidet. Immerhin erscheint die mangelnde Absorption dieses Körpers im festen Zustande vorläufig noch als auffallendes Resultat.

Nitrobenzol  $C_6H_5 \cdot NO_2$  absorbiert »gering«.

Mit dem Voranstehenden habe ich alle Substanzen besprochen, die ich bisher untersucht habe. Die quantitativen Bestimmungen der Absorption, die ich bei vielen der Körper gemacht habe, gebe ich absichtlich nicht näher hier an, weil zur Erkennung der Hydroxylgruppe nur ein qualitatives Beobachten ausreicht. In dieser Beziehung glaube ich, dass die Methode einfacher, als die der Molekularrefraction und besonders der Molekularrotation ist. Freilich können durch quantitative Messung speciellere Fragen, wie z. B. nach der Anzahl der Hydroxylgruppen, gelöst werden, wie es ja bei den beiden, so verdienstvollen, optischen Methoden gelungen ist. Ueberhaupt will ich betonen, dass ich letztere durch meine Methode, die ja vorläufig nur eine Art Reagenz auf die OH-Gruppe allein ist, selbst bei diesen specielleren Aufgaben nicht als ersetzt hinstellen möchte, sondern dass sie nur in manchen Fällen einen weiteren physikalischen Beitrag zur Constitutionsbestimmung liefern kann, den man sich in ein paar Minuten mit Hilfe des Apparates verschaffen kann.

Ich möchte auch betonen, dass ich die Antwort auf die Constitution mit Hilfe der hier dargelegten Methode durchaus nicht als unfehlbar hinstellen möchte, darüber habe ich mich in den oben genannten Ausnahmefällen schon ausgesprochen. Besonders bei complicirt zusammengesetzten Körpern wird man die Antwort nicht so sehr auf das Verhalten eines einzigen Repräsentanten der Gruppe, sondern mehr auf den Vergleich mit mehreren derselben zu stützen suchen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 291, 200.



Ich habe in meiner Darstellung gewiss nicht genügend betont und auseinandergesetzt, weshalb man aus dem chemischen Verhalten der einen oder anderen Formel den Vorzug giebt. Hierfür, ebenso für etwaige Unvollständigkeit in den Citaten, bitte ich mich mit meiner mangelnden chemischen Sachkenntnis zu entschuldigen. Ich möchte durch das Vorstehende nur das Interesse der Chemiker erregen, wofern sie sich von der Methode in einigen Fällen Nutzen versprechen sollten, und möchte die Chemiker zur weiteren Ausbildung und Anwendung der Methode auffordern; denn sie sind dazu berufener, als der Physiker.

**178. J. Zaleski: Ueber das Nichtvorkommen des Argons im Blutfarbstoffe.**

[Aus dem chemischen Laboratorium des Instituts für experimentelle Medicin in Petersburg.]

(Mitgetheilt in der Sitzung vom 12. April von Hrn. A. Bistrzycki.)

Bekanntlich haben schon die Entdecker des Argons die Unfähigkeit dieses Elementes, in chemische Reactionen einzutreten, als sein charakteristisches Merkmal hervorgehoben. Die seitherigen Untersuchungen haben diese Thatsache im Grossen und Ganzen bestätigt; denn abgesehen von der Beobachtung, dass das Argon von einigen Metallen, wie z. B. von Kupfer und von Kupferoxyd (Rayleigh, Ramsay, Schlösing jr.), von Magnesium- und Platin-Drähten in Geissler'schen Röhren (Troost, Ouvrard, Nasini und andere) mehr oder weniger absorbirt wird, sowie der Beobachtung von Roberts-Austen<sup>1)</sup>, dass die aus der Bessemerbirne entweichende Luft fast gar kein Argon enthalte, sind alle Bemühungen, Argon mit anderen Elementen zu combiniren, erfolglos geblieben. Als Bestandtheil einer organischen Verbindung ist Argon ebenfalls nicht gefunden worden. G. Macdonald und A. Kellas<sup>2)</sup> konnten im Stickstoffe, welchen sie nach der Dumas'schen Methode aus Erbsen und Mais dargestellt hatten, keine Spur von Argon nachweisen. Bezüglich des Vorkommens von Argon wurde constatirt, dass, ausser in Luft und Wasser, auch in den Gasen einiger Mineralquellen, ferner in dem aus Cleveit und Meteoriten gewonnenen Gasen, endlich im Grubengase und in den aus verschiedenen Erdböden erhaltenen Gasen Argon vorkommt.

A. Kellas<sup>3)</sup> verglich den Argongehalt der eingeathmeten und der ausgeathmeten Luft. Im Stickstoffe der letzteren fand er 1.210 pCt.,

<sup>1)</sup> Chem. News. 71, 62.    <sup>2)</sup> ibid. 71, 169.

<sup>3)</sup> ibid. 72, 308.

in dem der eingeathmeten 1.186 pCt. Argon. P. Regnard und Th. Schlösing jr.<sup>1)</sup> haben vor Kurzem die Mengen des Argons in den Blutgasen bestimmt. Sie fanden im Liter Blut 0.4 ccm Argon. Diese Menge ist doppelt so gross, als sie hätte sein sollen, wenn die Quantität des Argons im Blute nur von seiner Löslichkeit im Wasser abhängen würde. Die Ursache, dass sowohl das Blut, als auch die ausgeathmete Luft mehr Argon enthalten, kann entweder physikalischer oder chemischer Natur sein. Im zweiten Falle wäre es das Nächstliegende, zu denken, dass das Argon eine lockere Verbindung mit dem Hämoglobin eingehe. Wahrscheinlicher ist es jedoch, dass wir es hier mit anderen Absorptionsverhältnissen zu thun haben. Bestimmungen des Argons in den Gasen der Organe und des Harns dürften uns voraussichtlich Aufklärung hierüber verschaffen.

Mit Rücksicht auf die Publication von P. Regnard und Schlösing jr. ist es von Interesse, dass, wie ich constatirt habe, der Blutfarbstoff in seinem Molekül kein Argon enthält.

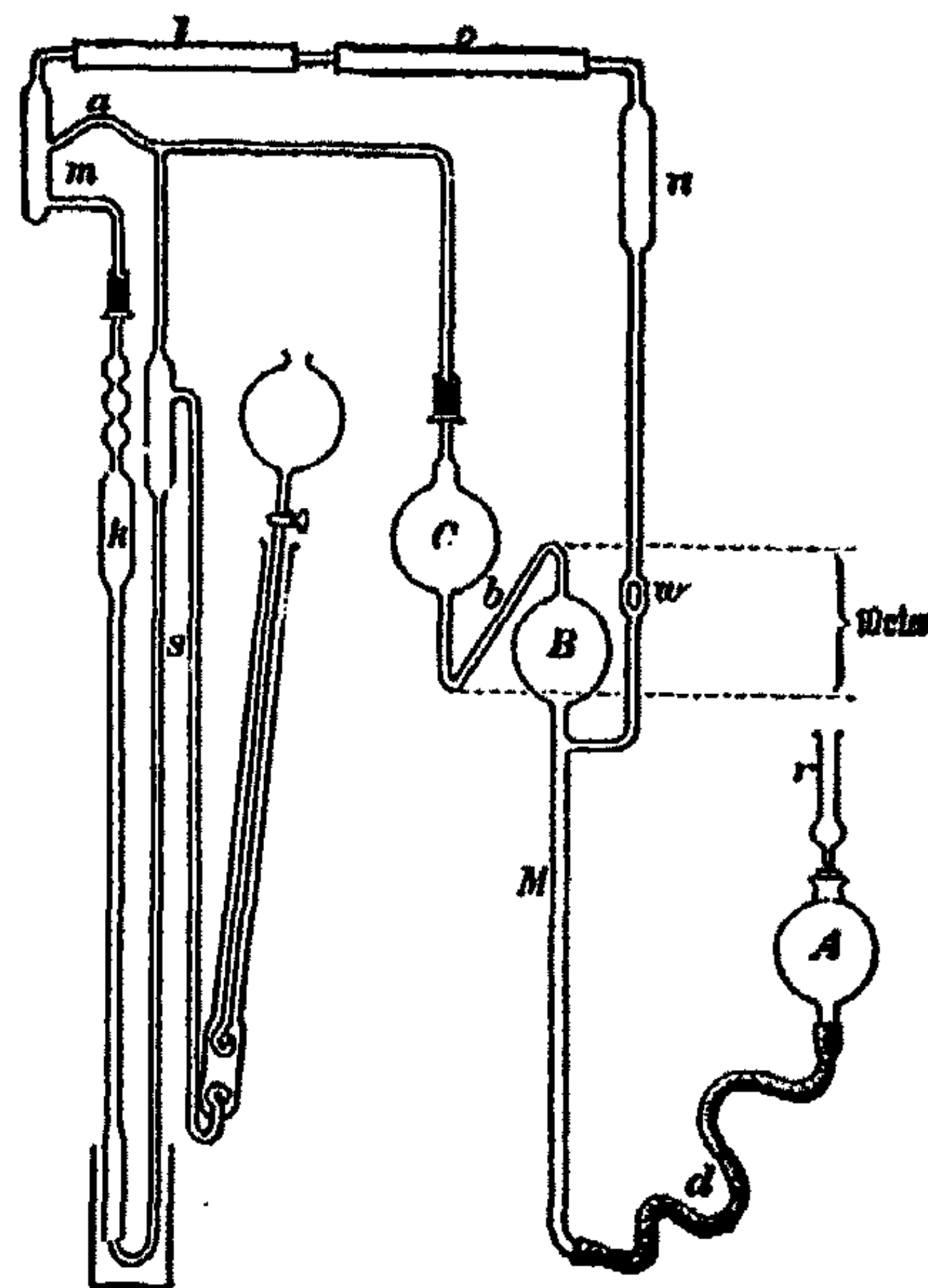
Vor etwa zwei Jahren hat Dr. Cloëtta im Laboratorium von Schmiedeberg in Strassburg durch Extraction der getrockneten Blutkörperchen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol Häminkrystalle dargestellt und analysirt und dabei einen fast um 2 pCt. niedrigeren Stickstoffgehalt gefunden, als ihn die von Nencki und Sieber aufgestellte Häminformel verlangt. Cloëtta bestimmte den Stickstoff in reinen Häminpräparaten, mit Ausnahme von zwei wenig stimmenden Analysen, nach der Methode von Kjeldahl. Professor Nencki theilte mir mit, dass er den richtigen Stickstoffgehalt in den verschiedenen Hämin- und Hämatoporphyrin-Präparaten nur nach der Dumas'schen Methode bei innigem Mischen der Substanz mit viel pulvrigem Kupferoxyd und anhaltendem Glühen erhalten konnte. Stickstoffbestimmungen durch Glühen mit Natronkalk gaben ihm um 1—2 pCt. niedrigere Zahlen, was er dem dabei stets in grosser Menge entstehenden Pyrrol zugeschrieben hatte. Ich selbst habe bei einer vergleichenden Bestimmung in demselben Häminpräparate nach Dumas 8.44 und 8.40 pCt., nach Kjeldahl nur 7.82 pCt. Stickstoff erhalten. Obgleich seither durch die in diesen Berichten vor Kurzem publicirten Untersuchungen von Bialobrzeski<sup>2)</sup> und von Küster<sup>3)</sup> die Hämin- und Hämatin-Formel von Nencki und Sieber bestätigt und die Ursache der differenten Resultate Cloëtta's aufgeklärt wurde, so war es doch von Wichtigkeit, zu ermitteln, wodurch die Differenz in dem volumetrisch und dem als Ammoniak bestimmten Stickstoff des Hämins bedingt war. Es war möglich, wenn auch wenig wahrscheinlich, dass der durch Verbrennung mit Kupfer-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 124, 302.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2842.

<sup>3)</sup> Ibid. 30, 105.

oxyd erhaltene Stickstoff Argon enthalte. Ich habe daher eine grössere Menge Stickstoff durch Verbrennung des Blutfarbstoffes mit Kupferoxyd dargestellt und, nachdem das Gas durch längeres Stehen über Aetzkali trocken und kohlensäurefrei geworden war, den Stickstoff durch Magnesium oder Lithium absorbiert und den zurückgebliebenen Gasrest auf Argon geprüft.

Bei der Ausführung meiner Bestimmungen benutzte ich den sinnreichen Apparat von Schlösing jr. <sup>1)</sup>, und um die nöthige Uebung zu erlangen, habe ich zunächst einige Bestimmungen des Argons in atmosphärischer Luft ausgeführt. Dabei habe ich an dem Schlösing'schen Apparate einige Modificationen angebracht, die für die rasche Darstellung des Argons nicht unwesentlich sind und in neben-



stehender Zeichnung veranschaulicht werden. Mittels der Sprengel'schen Pumpe wird das Gas aus *k* nach dem mit ausgekochter Schwefelsäure beschickten Trockenröhrchen *m* übergeführt. Die Röhre *l* ist mit Magnesium oder Lithium, die Röhre *o* mit Kupferoxyd gefüllt. Das Gas passirt dann das mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte Trockenröhrchen *n*. Bei *w* ist ein Ventil angebracht. An den Schlösing'schen Apparat ist eine Glasröhre *M* angeschlossen, welche zwei kugelförmige, vermittelt einer gebogenen

Capillarröhre *b* — Diameter 1 mm — communicirende Erweiterungen *B* und *C* zu je 100 ccm Inhalt hat. Das untere Ende der Röhre *M* ist mittels eines dickwandigen Kautschuckschlauches *d* mit dem Ballon *A* verbunden. Der letztere ist, um das Quecksilber trocken zu halten, mit dem Chlorcalciumrohr *r* versehen. Beim Heben des mit Quecksilber gefüllten Ballons *A* wird das Gas aus *B* in *C* getrieben. Beim Senken des Ballons *A* dringt aber das Gas von *n* in *B* nach, weil Zurücktreten des Gases von *C* nach *B* durch den Quecksilberverschluss unmöglich gemacht wird.

Durch Heben und Senken des Ballons *B* wird das Gas continuirlich über das glühende Magnesium und Kupferoxyd geleitet.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 121, 525.



Dabei ist es rathsam, den Ballon *B* nur dann mit Quecksilber voll zu füllen, wenn das im Apparate eingeschlossene Gas unter einem Drucke von weniger als 10 cm steht. Ist die Absorption des Stickstoffes zu Ende, so wird die Röhre bei *a* zugeschmolzen und das zurückgebliebene Gas mittels der oben beschriebenen Vorrichtung in *C* gesammelt, worauf es durch die Sprengel'sche Pumpe im Volumeter aufgefangen wird. — Metallisches Lithium absorbiert den Stickstoff viel schneller, als Magnesium, und seine Darstellung durch Elektrolyse bietet keine Schwierigkeiten. Aus diesem Grunde habe ich meistens Lithium angewendet. Das nach Absorption des Stickstoffes erhaltene Argon enthält noch Wasserstoff, welchen man entweder durch Zusatz von Sauerstoff und nachherige Verpuffung, oder bequemer durch Passirenlassen des Gasgemisches durch die mit Kupferoxyd gefüllte und erhitzte Röhre *o* beseitigt<sup>1)</sup>.

Die mit dem restirenden Gase gefüllten Geissler'schen Röhren mit Magnesiumelektroden gaben zuerst das Stickstoffspectrum. Nachdem aber die Röhre einige Stunden den Entladungen einer grossen Bobine bei 4 Ampères Stromstärke ausgesetzt war, verwischte sich allmählich das Spectrum vom Stickstoff und an seiner Stelle trat das rothe Argon-Spectrum auf, welches beim Einschalten der Leydener Flasche und Verstärkung des Stromes in das blaue überging. Dabei bildete sich an den Elektroden ein Metallspiegel.

Bei dem ersten Versuche mit Stickstoff aus Blutfarbstoff verwendete ich 7 g Häminkrystalle, woraus ich circa 700 ccm Gas erhalten habe; ich fügte noch dazu den Stickstoff, den ich aus 10 g krystallisirten Hämoglobins dargestellt hatte, so dass ich im Ganzen ca. 1.5 l Gas zur Verfügung hatte. Den Stickstoff absorbierte ich hier durch metallisches Lithium, jedoch ohne das Rohr mit Kupferoxyd einzuschalten, weshalb das restirende Gas auch Wasserstoff enthielt. In ein Geissler'sches Rohr mit Magnesiumelektroden übergefüllt, hatte das Gas eine Spannung von 5 mm. Spectroskopisch war ein gemischtes Spectrum von Stickstoff und Wasserstoff sichtbar. Nach Verlauf einiger Stunden bei fortdauernden Entladungen verschwanden die für Stickstoff charakteristischen Linien und blieb nur das Wasserstoffspectrum zurück.

Im zweiten Versuche nahm ich in Arbeit 20 g Häminkrystalle und 4 g Hämatin, woraus ich circa 2 L Gas erhielt. Die Absorption des Stickstoffes geschah nur mittels Magnesium. Der Wasserstoff wurde jedoch durch Einschalten der mit Kupferoxyd gefüllten Röhre *o* beseitigt. Am Ende der Operation erhielt ich nur 2 ccm Gas. Die damit gefüllte Geissler'sche Röhre zeigte zuerst ein deutliches Spectrum von Stickstoff. Nach einigen Stunden aber wurde der

<sup>1)</sup> Vgl. M. Bamberger, Monatsb. f. Chemie, 17, 604.

Stickstoff von den Elektroden absorbiert, und die Röhre begann zu fluorescieren. Im Spectroskop wurden undeutliche Linien sichtbar (Wasserstoff?). Argon liess sich aber auch in diesem Versuche nicht nachweisen. Bei entsprechender Verarbeitung von 500—700 ccm Stickstoff aus atmosphärischer Luft habe ich stets ein deutliches Spectrum von Argon erhalten. Dass der Stickstoff aus Blutfarbstoff kein Argon enthält, erkennt man übrigens schon daran, dass bei fortwährendem Ueberleiten des Stickstoffes über das erhitzte Magnesium oder Lithium das Gasvolumen bis auf einen ganz geringen Rest sich fortwährend vermindert, während bei gleicher Behandlung des Luftstickstoffes das Gasvolumen nach einiger Zeit unverändert bleibt. Es war daher von vorne herein zu erwarten, dass bei der Spectraluntersuchung das restirende Gas aus Blutfarbstoff sich als frei von Argon erweisen werde.

174. Richard Meyer und Alfred Conzetti: Ueber  
3. 6-Dioxyxanthon.

(Eingegang. am 21. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Vor etwa zwei Jahren wurden einige Versuche über das Verhalten des Fluoresceinchlorids in der Alkalischmelze kurz erwähnt<sup>1)</sup>, welche unternommen waren, um die Stellung der Hydroxylgruppen im Fluorescein endgültig festzustellen. Da die Frage inzwischen im hiesigen Laboratorium auf anderem Wege zum Abschlusse gebracht wurde,<sup>2)</sup> so sind die Versuche zunächst nicht weiter verfolgt worden. Eine schon damals gemachte Beobachtung gab aber Veranlassung, sie von einem andern Gesichtspunkte aus wieder aufzunehmen.

Bei der Alkalischmelze des Fluoresceinchlorids war, neben den in grösserer Menge auftretenden Carbonsäuren, eine in feinen gelben Nadelchen krystallisirende Substanz von phenolartigem Charakter erhalten worden. Diese konnte ihrer Entstehungsweise nach kaum etwas anderes sein, als ein symmetrisches Di-*o*-di-*p*-tetraoxybenzophenon. Von einem solchen Körper war anzunehmen, dass er unter Wasserabspaltung in 3. 6-Dioxyxanthon übergehen würde; diese Verbindung aber erregte unser Interesse besonders wegen der von ihr zu erwartenden Fluorescenzerscheinungen.

Ein Vorversuch bestätigte diese Voraussetzung. Die gelben, in verdünntem Alkali mit hellgelber Farbe löslichen Nadeln verwandeln sich durch blosses Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in einen neuen Körper, dessen farblose Alkalilösung eine äusserst zarte violettblaue

<sup>1)</sup> R. Meyer, diese Berichte 28, 428.    <sup>2)</sup> R. und H. Meyer, ibid. 28, 1576; 29, 2623.



Fluorescenz besitzt. Hiernach schien es der Mühe werth, die Alkalischemelze des Fluoresceinchlorids genauer zu studiren; nach einigen orientirenden Versuchen blieb man schliesslich bei dem folgenden Verfahren stehen.

In einem im Oelbade erwärmten Kupferkessel wurden 150 g Aetznatron in wenig Wasser gelöst; in diese wurden dann allmählich je 40 g Fluoresceinchlorid eingetragen, welche vorher, behufs besserer Benetzung durch die concentrirte Lauge, mit etwas Alkohol verrührt waren. Allmählich löste sich das Chlorid, und eine Probe zeigte, in Wasser gebracht, schwache Fluoresceinreaction. Man setzte das Erhitzen fort, bis diese verschwunden war und die Lösung der Probe in viel Wasser gelbbraune Farbe angenommen hatte. Das Thermometer im Oelbade stieg hierbei auf 270—280°, in der Schmelze auf 230 bis 240°. Die Operation nahm etwa 2—3 Stunden in Anspruch.

Die Masse wurde nun in Wasser gelöst, die dunkelbraune alkalische Lösung von etwas unverändertem Chlorid durch Glaswolle abfiltrirt und mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch ein harziger Niederschlag entstand. Ohne zu filtriren wurde nun die Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, welcher den Niederschlag aufnahm. Nachdem der grössere Theil des Aethers abdestillirt war, wurde die concentrirte ätherische Lösung mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung geschüttelt. Diese Lösung (A) nahm die Carbonsäuren auf, während im Aether (B) die bei der Reaction gebildeten Phenole blieben.

Die Lösung A wurde angesäuert und mit Wasserdampf destillirt, wobei eine gewisse Menge Benzoësäure überging, welche in der üblichen Weise charakterisirt wurde. Schmelzpunkt 120—121°. — Aus der im Destillirkolben zurückgebliebenen Lösung schieden sich dann beim Erkalten dicke prismatische Krystalle aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und leicht als Dioxybenzoylbenzoësäure erkannt werden konnten. Den Schmelzpunkt fanden wir, entsprechend A. v. Baeyer's Angabe<sup>1)</sup>, bei ungefähr 200°. Beim Erhitzen ging die Säure in Fluorescein über, während Phtalsäureanhydrid sublimirte.

Die ätherische Lösung B wurde durch Destillation vom Aether befreit und der Rückstand mit kochendem Wasser aufgenommen; beim Erkalten schied sich dann der grösste Theil des Tetraoxybenzophenons krystallinisch aus. — Die wässrige Mutterlauge enthielt beträchtliche Mengen von Resorcin. Sie wurde wieder mit Aether extrahirt, der Aether abgedampft und der Rückstand der Destillation unterworfen. Hierbei ging reines Resorcin über und konnte durch seine bekannten Eigenschaften leicht identificirt werden. In der Retorte blieb ein Rückstand, welcher eine kleine Menge Dioxyanthron enthielt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 183, 24.



Das rohe Tetraoxybenzophenon wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Es bildet dann die schon erwähnten gelben Nadelchen; sie schmelzen bei 193—195° unter beginnender Wasserabspaltung. In kaltem Wasser ist der Körper schwer löslich; die wässrige oder alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung.

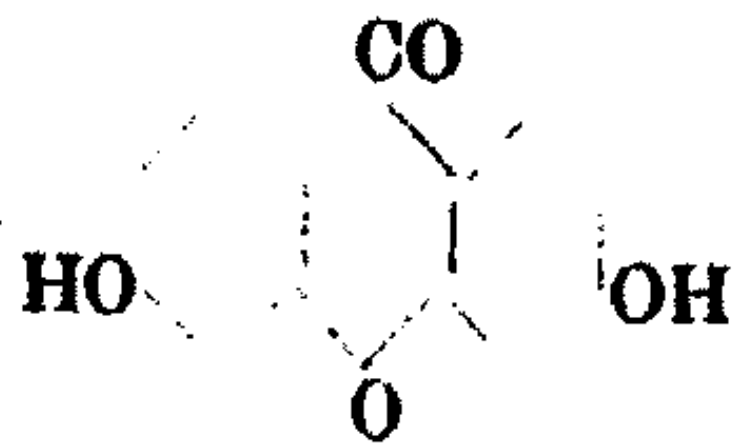
In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelber Farbe; wird diese Lösung gelinde erwärmt, so wird sie in einem gewissen Momente plötzlich farblos; Verdünnen mit Wasser ruft dann keine Fällung hervor, auf Zusatz von Alkali aber tritt eine schwache blaviolette Fluorescenz auf. Anscheinend erfolgt demnach bei der Einwirkung der Schwefelsäure Wasserabspaltung und gleichzeitig Sulfirung. Auch die Anwendung anderer Condensationsmittel führte nicht zu dem gesuchten Dioxyxanthon; wohl aber konnte es durch 1—2stündiges Erhitzen des Tetraoxybenzophenons auf 220 bis 230° im Oelbade erhalten werden. Nach dem Erkalten wurde aus der festgewordenen Masse durch Aether noch etwas unverändertes Tetraoxybenzophenon ausgezogen. Das zurückbleibende Dioxyxanthon wurde dann durch Alkali in Lösung übergeführt und aus der intensiv blaviolett fluorescirenden, filtrirten Lösung durch Ansäuern wieder abgeschieden. Diese Operation wurde nochmals wiederholt, darauf der Körper in Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und durch vorsichtigen Wasserzusatz wieder abgeschieden. Er wurde so in feinen Nadelchen erhalten, welche bei nochmaligem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol nahezu farblos wurden. Zwischen 300—350° zersetzt er sich, ohne zu schmelzen. Frisch gefällt ist er in Aether leicht löslich, schwer dagegen im getrockneten Zustande.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_8O_4$ .

Procente: C 68.42, H 3.50.

Gef. » » 68.23, » 3.86.

Nach seiner Bildung kann dem Körper nur die folgende Constitutionsformel zukommen:



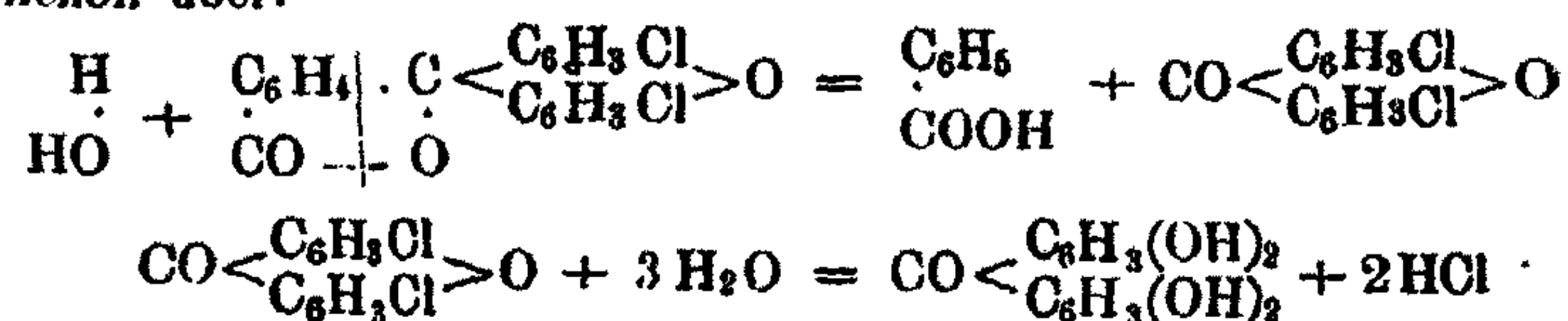
Offenbar haben dieselbe Verbindung schon 1885 A. Bistrzycki und St. v. Kostanecki<sup>1)</sup> in Händen gehabt; sie entsteht in sehr kleiner Menge, neben dem als Hauptproduct auftretenden 1.6-Dioxyxanthon, bei der Destillation der  $\beta$ -Resorcylsäure mit Essigsäureanhydrid. Die Genannten konnten zwar keine zur Analyse hinreichende

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1987.

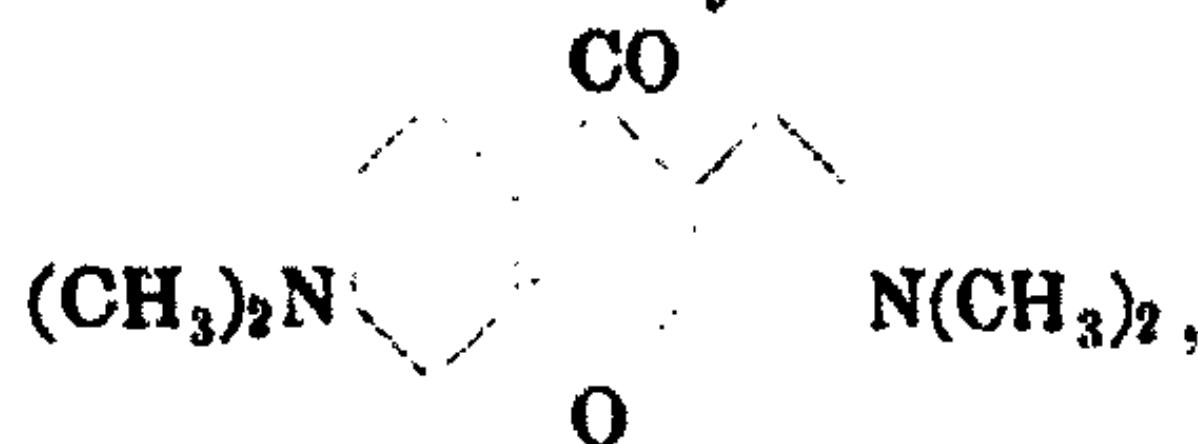
Menge erhalten, doch lassen ihre Angaben über die Identität beider Körper kaum einen Zweifel. Auch zeigte unser Präparat die von Bistrzycki und v. Kostanecki angegebene Reaction: die alkalische Lösung verlor beim Behandeln mit Natriumamalgam schnell die blaue Fluorescenz, nahm eine dunkelgelbe Farbe an und gab dann auf Zusatz von Wasser eine sehr intensiv moosgrüne Fluorescenz. Vermuthlich entsteht hierbei 3.6-Dioxyxanthrol.

Die Ausbeute an Tetraoxybenzophenon war bei den beschriebenen Versuchen nur eine geringe — höchstens 10 pCt. des angewandten Chlorids —, sodass wiederholte Schmelzen ausgeführt werden mussten, um die nöthige Menge Material zu gewinnen. Es wurde deshalb noch ein Versuch gemacht, den Körper durch Natronschmelze aus dem Fluoresceïn zu erhalten. Aber als Reactionsproducte resultirten in diesem Falle — ebenso wie bei den entsprechenden Versuchen von A. Baeyer<sup>1)</sup> und C. Graebe<sup>2)</sup> — nur Dioxybenzoylbenzoësäure und Resorcin, während Tetraoxybenzophenon ebenso wenig nachzuweisen war wie Benzoësäure.

In Rücksicht auf die im ersten Stadium der Chloridschmelze vorübergehend auftretende Fluoresceïnreaction ist daher der Vorgang folgendermaassen aufzufassen: der Haupttheil des Chlorids wird zunächst durch die Wirkung des Alkalis in Fluoresceïn verwandelt, und dieses zerfällt dann weiter in der längst bekannten Weise in Dioxybenzoylbenzoësäure und Resorcin. Ein kleinerer Teil wird dagegen in demselben Sinne gespalten wie das Fluoran<sup>3)</sup>: es zerfällt in Benzoësäure und Dichlorxanthon; letzteres geht dann unter Wasseraufnahme und gleichzeitigem Ersatz der Chloratome durch Hydroxyl in Tetraoxybenzophenon über:



Das 3.6-Dioxyxanthon entspricht in seiner Constitution dem kürzlich von J. Biehringer im hiesigen Laboratorium durch Oxydation des Pyronins erhaltenen Tetramethyldiamidoxanthon<sup>4)</sup>



dessen alkoholische Lösung genau dieselbe violette Fluorescenz zeigt,

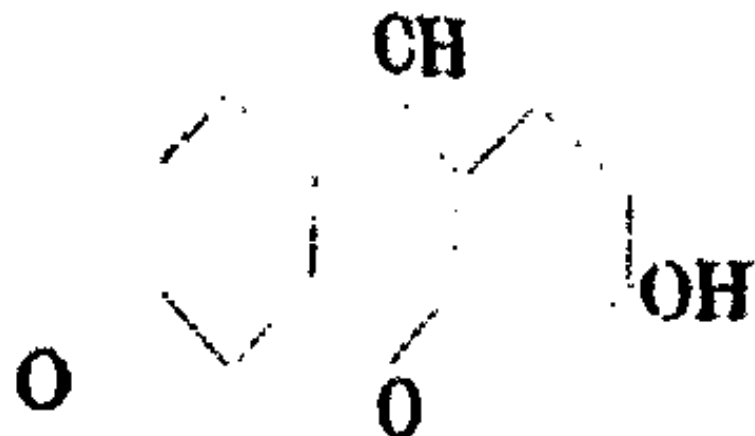
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 183, 23.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 254, 302.

<sup>3)</sup> R. Meyer, diese Berichte 28, 431.

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. 54, 235.

wie die alkalischen Lösungen des 3.6-Dioxyxanthons. Es wird wohl möglich sein, die eine Verbindung in die andere überzuführen.

Ausserdem steht das 3.6-Dioxyxanthon in einer gewissen Beziehung zu dem »Formaldehydoxyfluoron« von R. Möhlau und P. Koch<sup>1)</sup>



Doch schliesst sich dieser Körper — offenbar in Folge seiner chinoiden Structur — in der Fluorescenz und ganz besonders in der Farbe seiner Alkalilösungen weit mehr dem Fluoresceïn, als dem 3.6-Dioxyxanthon an.

Die Eigenschaften des 3.6-Dioxyxanthons erscheinen bemerkenswerth im Vergleich mit denen der übrigen Mono- und Dioxy-Xanthone. Die meisten derselben sind gelb gefärbt und geben gefärbte Alkalilösungen ohne Fluorescenz (bezw. gelbe schwerlösliche Natriumsalze.) Nur das 3-Oxyxanthon, welches eine Hydroxylgruppe in derselben Stellung enthält wie das 3.6-Dioxyxanthon, löst sich ähnlich diesem in Natronlauge farblos und mit bläulicher Fluorescenz; doch ist die letztere viel schwächer, als diejenige der 3.6-Lösung.

Diese Thatsachen erinnern lebhaft an die in der Fluoranreihe gemachten Erfahrungen<sup>2)</sup>; sie beweisen von Neuem den bestimmenden Einfluss, welchen die Isomerie auf die Fluorescenzerscheinungen ausübt. Wir sind damit beschäftigt, weiteres Material zur Beurtheilung dieser Frage zu gewinnen; auch soll das 3.6-Dioxyxanthon noch näher untersucht werden; Versuche, es womöglich in besserer Ausbeute synthetisch zu erhalten, sind bereits in Angriff genommen.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Labor. für analyt. und techn. Chemie.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2887. Vgl. auch die »Hydroxyfluorocarbonsäure« von J. T. Hewitt, ibid. 20, 2824.

<sup>2)</sup> R. und H. Meyer, diese Berichte 20, 2630.



175. W. Markownikoff: Ueber einige neue Bestandtheile der kaukasischen Naphta.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Kingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber).

In einer vor einigen Jahren publicirten Untersuchung<sup>1)</sup> bin ich zu dem Schlusse gekommen, dass die unter 60° siedenden Bestandtheile der kaukasischen Naphta (aus dem Balachanythale) ausschliesslich aus Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe bestehen. Durch die wichtige Anzeige, die das spec. Gewicht giebt, wurde ich, zufälliger Weise, bei der Untersuchung eines Musters des Benzins zu einer anderen Anschauung geführt. Die Bestimmungen der spec. Gewichte verschiedener Fractionen haben mir dieses Mal andere Werthe gegeben, die aus folgender Tabelle leicht zu ersehen sind<sup>2)</sup>).

Sdp. 97°—99°	97°—95°	95°—93°	93°—91°	91°—89°	89°—87°*	87°—85°*
Spec. Gew. <sup>15°</sup> <sub>15°</sub> 0.753	0.741	0.738	0.730	0.726	0.729	0.735
85°—83°*	83°—81°*	81°—79°	79°—77°	77°—75°	75°—73°	73°—71°
0.754	0.759	0.755	0.749	0.742	0.745	0.731
72°—70°**	70°—68°	68°—66°	66°—64°	64°—62°	62°—60°	60°—58°*
0.712	0.692	0.680	0.673	0.668	0.666	0.668
58°—56°*	56°—54°*	54°—52°*	52°—50°*	50°—48°*	48°—46°*	46°—44°
0.677	0.688	0.700	0.716	0.718	0.704	0.677
44°—42°	42°—40°	40°—38°	38°—36°	36°—34°	34°—32°	32°—30° <sup>3)</sup>
0.663	(zu wenig)	0.646	0.643	0.638	0.633	0.629

Die ausführliche Besprechung dieser Tabelle an einem anderen Ort aufschiebend, bemerke ich jetzt nur Folgendes: mit dem Sinken der Siedetemperatur sinkt auch allmählich das spec. Gewicht, aber nur bis zu einem gewissen Grade, wo das spec. Gewicht wieder zu steigen anfängt, wie es die mit \* bezeichneten Fractionen zeigen. Ausserdem sind noch mit \*\* bezeichnete Stellen zu bemerken, wo ein plötzliches Fallen eintritt. Die erste grosse Steigungsperiode beobachtet man von 87°—81°, die zweite von 58°—48°, und hier ist noch zu bemerken,

<sup>1)</sup> Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. 1890, 23.

<sup>2)</sup> Für die in kleinen Intervallen siedenden Proben, z. B. von 90°—105°, wurde die Erscheinung schon früher bemerkt, aber fast ausser Acht gelassen.

<sup>3)</sup> Alle Bestimmungen wurden mit der Westphal'schen Waage gemacht; der Unterschied von 1° für die nebenstehenden Fractionen 70°—72°, 71°—73°, rührt von den auf 1° unrichtigen Angaben des Thermometers her, was erst nach vollendetem Fractioniren erkannt wurde.

dass zwischen den Fractionen 58°—48° und 48°—46° das spec. Gewicht plötzlich um die Grösse 0.014 gefallen ist. — Vergleicht man die spec. Gewichte der bekannten Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe mit den spec. Gewichten der bei der entsprechenden Temperatur siedenden Fractionen, so findet man, dass die spec. Gewichte bei Naphtakohlenwasserstoffen manchmal bedeutend höher sind, was nur durch die Beimischung von cyclischen Kohlenwasserstoffen zu erklären ist. So hat z. B. normales Hexan, Sdp. 68.4°—68.8°,  $D_{17}^{17} = 0.6630$ , und die Fraction 68°—70° spec. Gewicht 0.692; normales Pentan siedet bei 37°,  $D_{17}^{17} = 0.6263$ , das spec. Gewicht der Fraction 36°—38° ist 0.643 u. s. w. Nun ist es bekannt, dass in den Fractionen 68°—73° Methylpentamethylen vorhanden ist, und dieser Tabelle nach kann man behaupten, dass dieser Kohlenwasserstoff hauptsächlich in den Fractionen von 71°—75° aufgehäuft ist. Es ist augenscheinlich, dass die Fractionen 79°—81°, 81°—83°, 83°—85° auch einen cyclischen Kohlenwasserstoff enthalten, vielleicht einen der Trimethyltetramethylene oder Tetramethyltrimethylen.

Wir richteten unsere Aufmerksamkeit erst auf die Fractionen 48°—50° und 50°—51°, in welchen das, bei etwa 50°—51° ( $D_{20.5}^{20.5} = 0.751$ ) siedende Cyclopentan vorausgesetzt werden konnte. Die bis jetzt ausgeführten Untersuchungen haben das völlig bestätigt.

Beim Nitriren erhielt Stud. Kaschirin aus diesen Fractionen hauptsächlich ein secundäres Nitroproduct, welches bei der Reduction ein Amin gab. Um dasselbe mit Amidocyclopentan zu vergleichen, bereiteten wir dieses letztere nach Wislicenus' Angaben und haben gefunden, dass es ein sehr charakteristisches Benzoylderivat giebt. Die Verbindung krystallisirt aus warmem Alkohol in prächtig ausgebildeten, durchsichtigen Quadrattäfelchen mit dem Schmelzpunkte 157.5—158.5°. Ebensolche Krystalle haben wir aus einer Benzoylverbindung unseresamins ausgeschieden, Schmp. 156—158°. Zu demselben Schlusse führte uns auch die Untersuchung der in grosser Quantität beim Nitriren gebildeten krystallinischen Säuren. Sie bestanden fast ausschliesslich aus Glutarsäure.

Beim Krystallisiren aus Wasser bildete die Säure grosse Quadrattafeln, die bei 96.5°—97° schmolzen und bei der Analyse ihres Silbersalzes richtige Zahlen gaben.

Ber. Procente: C 17.34, H 1.78, Ag 62.43.  
Gef. » » 17.25, » 1.76, » 62.45.

Die ausschliessliche Bildung der Glutarsäure zeigt, dass der cyclische Theil unserer Ausgangskohlenwasserstoffe hauptsächlich aus Pentamethylen bestand. Beim Nitriren des Naphtakohlenwasserstoffes, welcher hauptsächlich aus Hexamethylen bestand, erhielten wir auch



in vorwiegender Menge die entsprechende zweibasische Säure, Adipinsäure.

Es ist daraus zu schliessen, dass die cyclischen Kohlenwasserstoffe, die keine Seitenkette enthalten, bei der Oxydation mit Salpetersäure in die entsprechende zweibasische Säure übergehen.

Die Oxydationsprocesse der cyclischen Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten hoffen wir durch die Untersuchungen der daraus entstehenden Säuren aufzuklären. Wir können schon jetzt hinzufügen, dass die Oxydation auch mit starker Salpetersäure ausgeführt werden kann.

Um das Vorhandensein der substituirten Tetramethylene in Naphtakohlenwasserstoffen nachzuweisen, sind auch die Untersuchungen der Fractionen von 35—45° im Gange.

Da keines von den bisher bekannten, von 90.5°—98° siedenden isomeren Octanen ein so hohes spec. Gewicht besitzt, wie es unsere entsprechenden Fractionen hatten, so nahm Stud. Laskowsky die Fraction 91°—93° in Arbeit. Seine Untersuchungen haben gezeigt, dass wir es hier mit einem Kohlenwasserstoff  $C_7H_{14}$ , der die Seitenkette enthält, zu thun hatten.

Es bildete sich beim Nitriren ein tertiäres Nitroproduct mit dem Sdp. 98°—99° (B = 40 mm); die Analyse gab die Zahlen, welche der Formel  $C_7H_{13}NO_2$  entsprechen.

Ber. Procente: C 58.73, H 9.9, N 9.97.  
Gef. » » 59.13, » 8.90, » 9.90, 9.89.

Nebenbei entstehen in kleinerer Menge auch secundäre Nitroproducte.

Das tertiäre Amin siedet bei 131°—132°,  $D_{20}^{20} = 0.8299$ ,  $D_{20}^{20} = 0.8122$ ; der entsprechende tertiäre Alkohol, der aus dem Aminsatz mit Natriumnitrit dargestellt wurde, siedete bei 144—145°,  $D_{20}^{20} = 0.8806$ . Er zeigte auch in der Kälte keine Neigung zur Krystallisation. Ein Versuch, aus  $C_7H_{13}J$  vermittelst des Zinkkupferpaares einen Kohlenwasserstoff zu erhalten, glückte uns nicht.

Bei der Darstellung des Alkohols wurde als Nebenproduct ein ungesättigter Kohlenwasserstoff erhalten, dessen Zusammensetzung keine andere sein dürfte, als  $C_7H_{12}$ . Die kleine Menge dieses Körpers (etwa 2 g), die wir besaßen, wurde 13 Stunden mit starker Jodwasserstoffsäure auf 220° erhitzt. Der auf diese Weise erhaltene Kohlenwasserstoff ging beim Dephlegmiren hauptsächlich bei 88—93° über. Die sich dabei vorfindenden Polymerisationsproducte siedeten von 94°—130° und 130°—240°. Beim nochmaligen Fractioniren erhielten wir sehr wenig bei 88—91°, und der Haupttheil siedete von 91—93° (B = 745 mm) sein spec. Gewicht war  $D_{20}^{20} = 0.7399$ ;  $D_{20}^{20} = 0.7232$ ; (berechnet)  $D_{20}^{20} = 0.7231$ . Die Bestimmung der Dampfdichte gab 3.45; berechnet für



$C_7H_{14}$  3.39. Die bei  $\frac{90^\circ}{4}$  für das spec. Gewicht gefundene Zahl ist bedeutend niedriger, als die von Zelinsky und Rudsky für ihr synthetisches Dimethylpentamethylen gefundene<sup>1)</sup>.

Diese Chemiker betrachten ihren Kohlenwasserstoff als ein vollständig reines Product, welches das spec. Gew.  $D_4^{30} = 0.7543$  hat. Sie haben ihre Substanz durch zweimaliges Fractioniren aus einem Product ausgeschieden, das durch Erhitzen des Alkohols  $C_7H_{13}.OH$  mit Jodwasserstoff bei  $220^\circ$  erhalten war und von unbekannter Temperatur bis  $250^\circ$  siedete. Das Vorhandensein eines niedriger, als  $92^\circ$  siedenden Theiles ist ein genügender Fingerzeig für das Entstehen von Spaltungs- oder von Isomerisations-Producten.

Die Aufklärung der Natur des von Laskowsky untersuchten Kohlenwasserstoffes ist weiteren Forschungen vorbehalten.

Moskau,  $\frac{2}{14}$  April 1897.

#### 176. Carl Bülow und Eugen Mann: Ueber das *o*-Nitro-*p*-phenylendiamin.

[Zweite Mittheilung; aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]  
(Eing. am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer vorläufigen Mittheilung über das Verhalten des *o*-Nitro-*p*-phenylendiamins gegen Nitrit machte Bülow<sup>2)</sup> darauf aufmerksam, dass sich in saurer, wässriger Lösung nur eine der beiden Amidogruppen diazotiren lässt. Erst nachdem die entstandene Diazoverbindung mit combinationsfähigen Körpern »gekuppelt« worden ist, wird auch die zweite reactionsfähig gegen salpetrige Säure. Dieses besondere Verhalten wurde dem Einfluss der Nitrogruppe zugeschrieben, da die nicht nitrierte Base unter denselben Umständen sich wesentlich anders verhält.

Wir haben uns jetzt etwas eingehender mit dem genannten Nitrodiamin beschäftigt und sind dabei zu den folgenden Ergebnissen gekommen:

Die Base bildet, gleichwie das Gottlieb'sche<sup>3)</sup> *p*-Nitro-*o*-phenylendiamin, mit verdünnter Salzsäure ein sehr beständiges einsäuriges, mit concentrirter Säure ein unbeständiges zweisäuriges Chlorhydrat, welches, bei  $110$ – $120^\circ$  getrocknet, allmählich  $HCl$  verliert und in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 403. Sie fanden bei dem ersten Fractioniren bis  $92^\circ$  (0.3 g), bei  $92^\circ$ – $94^\circ$  (3 g), bei  $94^\circ$ – $100^\circ$  (0.5) u. s. w.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2284.    <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 85, 17.

das erstere übergeht. Aus beiden bildet sich, auch wenn man in ihre alkoholische Lösung trockenes  $N_2O_3$  einleitet, ganz glatt nur die Diazo-, nicht die Tetrazo-Verbindung, und zwar selbst dann, wenn überschüssige freie Salzsäure in reichlicher Menge vorhanden ist.

Während sich nach den Angaben von Hinsberg und Udransky<sup>1)</sup> beim freien *p*-Phenylendiamin beide Amidogruppen nach der Schotten-Baumann'schen Methode benzoyliren lassen, gelingt das nicht beim Nitro-*p*-phenylendiamin: es entsteht ein Nitromonobenzoyl-*p*-phenylendiamin, und zwar dasselbe, welches sich bildet aus dem Nitrodi-benzoyl-*p*-phenylendiamin durch Verseifen mit alkoholischem Kali. Aehnlich wirken Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf eine wässrige Lösung der Base und ihrer Salze. Man erhält, auch bei Gegenwart von freiem Alkali, immer nur ein monoacetyliertes Product. Es ist identisch mit demjenigen, welches nach den verschiedensten Methoden aus dem Biedermann-Ledoux'schen<sup>2)</sup> Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamin durch Abspaltung einer Acetylgruppe erhalten werden kann. Dieser Diacetylkörper bildete sich aus dem Monoacetylproduct selbst dann nicht, als letzteres mit der 10-fachen Menge Eisessig mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht wurde. Man erhält ihn aber aus dem Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Man kann ihn ferner nicht erhalten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf wässrige oder alkalische Lösungen des Monoacetylkörpers, und ebensowenig ist es gelungen, aus diesem mit Hilfe der Schotten-Baumann'schen Methode ein Nitroacetylbenzoyl-*p*-phenylendiamin darzustellen. Letzteres kann nur aus dem symmetrischen Acetylbenzoyl-*p*-phenylendiamin durch Nitriren in schwefelsaurer Lösung gewonnen werden. Verseift man es, so entsteht als erstes Product wiederum dasselbe Nitromonobenzoyl-*p*-phenylendiamin (Schmelzpunkt  $236^\circ$ ), das man durch Benzoylirung aus dem Nitro-*p*-phenylendiamin erhält. Es tritt also beim Nitriren die Nitrogruppe zur  $NH.CO.C_6H_5$ -Gruppe in dieselbe Stellung, wie die Benzoylgruppe zur  $NO_2$ -Gruppe beim Benzoyliren der Nitrobase.

Die Abspaltung der einen Acetylgruppe des Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamins geht, im Gegensatz zur Loslösung der zweiten, ausserordentlich leicht vor sich. Ganz verdünnte alkalische und kohlensaure Laugen, Aetzbaryt, Kalkwasser, ja selbst Ammoniakflüssigkeit wirken verseifend. Das entstehende Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamin ist eine schwache Base, von der Salze noch nicht dargestellt wurden; sie lässt sich aber leicht in eine sehr haltbare Diazo-Verbindung verwandeln. Kuppelt man diese mit  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure R, so erhält man nach dem Verseifen eine Verbindung, welche

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 254, 254.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 7, 1533.



stellungsisomer ist mit derjenigen, die entsteht aus der Diazoverbindung der Base und demselben Copulanden. Die feststehende Acetylgruppe wird demnach von jener Amidogruppe gehalten, die von Nitrit am leichtesten angegriffen wird, also die grösste Basicität besitzt.

Löst man Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamin in kalter concentrirter Salzsäure, so scheidet es sich zunächst nach mehrstündigem Stehen bei 0° wieder krystallinisch aus, dann beginnt langsam Verseifung. Filtrirt man, bevor Alles wieder in Lösung gegangen ist, verdünnt und fügt soviel Alkali hinzu, bis nur noch wenig freie Säure vorhanden ist, so scheidet sich nach einiger Zeit ein rother, krystallinischer, bei 161° schmelzender Körper aus, der aus gleichen Molekeln Nitrodiacetyl- und Nitromonacetyl-*p*-phenylendiamin besteht. Die geringste Spur von Alkali spaltet ihn, und aus der Lösung scheidet sich das bei 189° schmelzende Monoacetylproduct ab. Wird die Verseifung des Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamins mit concentrirter Salzsäure bei 15–18° vorgenommen, so spalten sich beide Acetylgruppen ab, und es scheidet sich das zweisäurige Salz in hellgelben derben Krystallkrusten aus.

Reducirt man in geeigneter Weise den Nitrodiacetylkörper, so entsteht das *p*-Diacetyltriimidobenzol, welches durch Behandeln mit Nitrit in saurer Lösung in das von Mögenburg<sup>1)</sup> auf andere Weise gewonnene Diacetylamidobenzolazimid



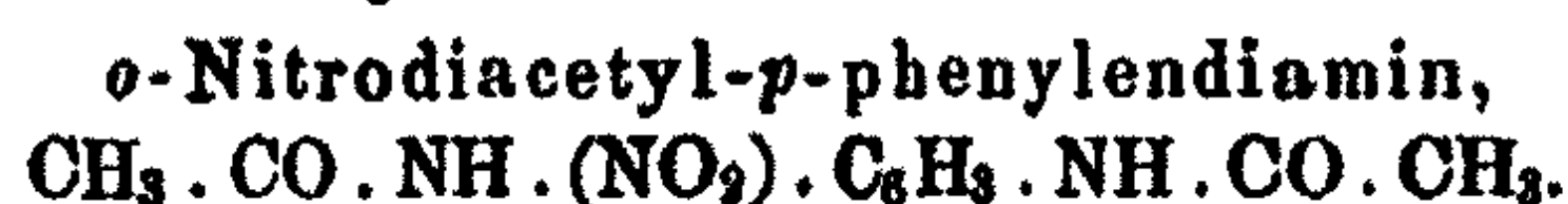
übergeht. Es verliert selbst in essigsaurer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur die am Azimid haftende  $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ -Gruppe, wobei sich das saure, charakteristische Metallsalze bildende Monoacetylamidobenzolazimid



abscheidet.

Ueber das Reductionsproduct des Nitromonacetyl-*p*-phenylendiamins wird besonders berichtet.

#### Experimenteller Theil.



Biedermann und Ledoux stellten den Körper dar durch Nitriren von Diacetyl-*p*-phenylendiamin in eisessigsaurer Lösung. Der

<sup>1)</sup> Inang.-Dissertation, Marburg 1895.



Nachtheil dieser Methode liegt vor Allem in der Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel. An Stelle dessen gebrauchten wir vorthailhaft concentrirte Schwefelsäure. Die Nitrirung wird mit der genau berechneten Menge  $\text{HNO}_3$  vorgenommen. Man löst einen Theil *p*-Diacetyl-*p*-phenylendiamin in 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure bei einer  $25^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur auf, indem man Sorge trägt, dass kein Zusammenballen beim Eintragen in die Säure stattfindet. Die Temperatur soll dabei nicht unter  $15^\circ$  sinken, weil sonst die Lösung zu langsam vor sich geht. Hat man nach dem Lösen durch Kältemischung die Temperatur auf  $-5^\circ$  erniedrigt, so lässt man langsam unter kräftigem Rühren ein abgekühltes Gemisch von  $\frac{1}{2}$  Theil Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 (= 65.3 pCt.  $\text{HNO}_3$ ) mit einem Theil concentrirter Schwefelsäure einlaufen. Die Operation wird am besten in einem dünnwandigen, eisernen, nicht emaillirten Gefäss vorgenommen. Eine herausgenommene Probe soll, mit Nitrit versetzt und zu einer alkalischen  $\beta$ -Naphthollösung hinzugefügt, keine oder nur ganz schwache Rotfärbung geben. Man lässt nach dem Eintragen des Nitrirgemisches noch zwei Stunden lang stehen und giesst dann auf Eis, wobei sich das *o*-Nitrodiaacetyl-*p*-phenylendiamin in feinen hellgelben Nadeln abscheidet. Man entfernt den grössten Theil der freien Säure durch Coliren und Waschen, rührt abermals mit viel Wasser an und stumpft den letzten Rest der Säure bis zur neutralen Reaction mit Soda ab, da andernfalls beim Trocknen leicht Abspaltung der Acetylgruppen stattfindet. Zur Reinigung wird aus heissem Wasser umkrystallisirt: centimeterlange, gelbe Nadeln, Schmelzpunkt  $185^\circ \text{C}$ .

Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , wurde von Biedermann u. Ledoux a. a. O. als Nitro-*p*-phenylendiamin beschrieben. Ladenburg<sup>1)</sup> klärte den Irrthum auf. Er erhielt das Mononitroproduct in ziemlich guter Ausbeute durch kurzes Erwärmen der Diacetylverbindung mit Kalilauge. Kleemann<sup>2)</sup> beobachtete, dass schon in der Kälte durch Einwirkung von concentrirter Kalilauge (1:2) auf Nitrodiaacetyl-*p*-phenylendiamin die in ortho-Stellung befindliche Acetylgruppe mit grösster Leichtigkeit abgespalten wird, während der in meta-Stellung befindliche Acetamidrest unter den gleichen Bedingungen sich nicht verändert. Da nach diesen Methoden immer entweder etwas Ausgangsmaterial unangegriffen bleibt, oder aber ein anderer Theil bis zum Diamin verseift wird, so haben wir die glatte Abspaltung mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit versucht. Man übergiesst fein gepulvertes Nitrodiaacetyl-*p*-phenylendiamin mit der 20-fachen Menge Ammoniakflüssigkeit und lässt bei  $10-15^\circ$  so lange unter häufigem Schütteln stehen, bis es ganz in Lösung gegangen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 147.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 10, 339.

ist, und sich an seiner Stelle die roth gefärbte Monoacetylverbindung absetzt.

Dann entfernt man mittels der Saugpumpe den grössten Theil des Ammoniaks und lässt zum weiteren Auskrystallisiren stehen. Das abfiltrirte und aus Wasser umkrystallisirte Product ist reines Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamin, dessen Schmelzpunkt bei 189° liegt. Die Angabe Biedermanns, wonach selbst Digeriren mit alkoholischem Ammoniak bei 250—300° nicht verseifend auf Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamin einwirken soll, bedarf also wohl der Correctur. — Schneller und in ebenso glatter Weise gelangt man zum Resultat, wenn man 1 Theil Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamin mit 2 Theilen Aetzbaryt in der 30-fachen Menge Wasser löst und 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Dann wird der Baryt durch Einleiten von CO<sub>2</sub> ausgefällt; beim Erkalten krystallisirt aus dem Filtrat das Monoacetylproduct in glänzenden rothen Blättchen aus. Es ist leicht löslich in Alkohol und kann aus ihm, wenn die Lösung concentrirt ist, durch Wasser zur Abscheidung gebracht werden. Zusatz von wenig Natronlauge beschleunigt sie. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.

Procente: N 21.54.

Gef. » » 21.88.

Ganz ähnlich wirken kohlen saure Alkalien oder Kalkwasser; man erhält auch hier reine Präparate neben ganz wenig Nitro-*p*-phenylendiamin. Letzteres wird in den Mutterlaugen leicht erkannt durch Ueberführung in das beim Nitro-*p*-phenylendiamin näher beschriebene [Nitro-*p*-phenylendiamin-azo] β-Naphtoldisulfosaure Natron OH.

Anstatt vom Diacetylproduct auszugehen und zu verseifen, kann man auch das Nitro-*p*-phenylendiamin acetyliren. Kocht man 1 Theil Base mit 10 Theilen Eisessig 2 Stunden lang am Rückflusskühler, so bildet sich ganz ausschliesslich die bei 189° schmelzende Monoacetylverbindung; man erhält auf diese Weise den Diacetylkörper überhaupt nicht. Die zweite Amidogruppe ist also durch die Nitrogruppe gegen die Einwirkung von Eisessig vollkommen geschützt; Essigsäureanhydrid wirkt indessen auch hier diacetylirend: Man erhält beim Kochen von 1 Theil Base mit 5 Theilen Anhydrid das gelbe, bei 185° schmelzende Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamin. — Endlich führt noch ein dritter Weg in fast quantitativer Ausbeute zum Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamin: Man schüttelt eine Lösung von 1 Theil Base, oder ihres salzsauren Salzes, in 50 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Die Monoacetylierung ist in wenigen Minuten beendet und das entstandene Product von grosser Reinheit. Diacetylierung wurde auch hier nicht beobachtet, im Gegensatz zur nicht nitrirten Base; denn *p*-Phenylendiamin geht, ebenso behandelt,



ausserordentlich leicht und glatt in Diacetyl-*p*-phenylendiamin über. Anwendung von Acetylchlorid ist in beiden Fällen weit weniger empfehlenswerth.

**Diazoverbindung des Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamins,**  
 $(\text{NO}_2) \cdot (\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ .

Versetzt man eine wässrige Lösung von Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamin mit überschüssiger Salzsäure und fügt Nitrit hinzu, so ist die völlige Umwandlung des Amins in seine Diazoverbindung scharf zu bestimmen durch das Verschwinden der orangeröthen und Auftreten einer schwach weingelben Färbung. In krystallinischer Form erhält man die Diazoverbindung, wenn man 1 Theil der Monoacetylverbindung in 10 Theilen Alkohol löst, überschüssige alkoholische Salzsäure hinzufügt und nun einen kräftigen Strom von gasförmiger salpetriger Säure einleitet. Dabei ist Kühlung von aussen nicht unbedingt nothwendig, denn selbst bei 40° tritt eine Zersetzung noch nicht ein. Durch vorsichtigen Zusatz von Aether und langsames Abkühlen kann man das Diazochlorid in grossen, feinen, weissgelben Nadeln erhalten, welche abgesaugt, mit gewöhnlichem Aether gewaschen und bei Zimmertemperatur im Exsiccator getrocknet, vorzüglich haltbar sind. Sie lösen sich ausserordentlich leicht in Wasser. Die erhaltene Lösung reagirt neutral. Versetzt man mit Soda, so bleibt ihre Combinationsfähigkeit bei guter Kühlung längere Zeit erhalten, indessen tritt sofortige Umlagerung in die Isodiazoverbindung ein, wenn man sie in verdünnte Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur einträgt. Die Combinationsfähigkeit ist verschwunden. Fügt man aber zu einer nicht gefärbten Mischung mit *R*-Salzlösung tropfenweise Essigsäure, so beginnt fast augenblicklich, nach Eintreten der sauren Reaction, Farbstoffbildung, die durch weiteren Essigsäurezusatz vermehrt werden kann. Das beweist die ungemein grosse Labilität der Isodiazogruppe der vorliegenden Verbindung.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl}$ .

Procente: N 23.09.

Gef. » » 22.97.

Combinirt man Nitro-*p*-acetylamidodiazobenzol in sodaalkalischer oder schwach essigsaurer Lösung mit  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure-*R*, so entsteht ein Farbstoff, welcher Wolle in saurem Bade schön blauroth anfärbt. Er krystallisirt in langen, äusserst feinen Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, lässt sich selbst aus dünnen Lösungen vollkommen aussalzen und ist zu bezeichnen als [Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamin-azo] 2-Naphthol-3.6-disulfosäure OH<sup>1)</sup>. Versetzt man eine con-

<sup>1)</sup> Bülow, Chemische Technologie der Azofarbstoffe mit besonderer Berücksichtigung der Deutschen Patentlitteratur. I. Theil. Natürliche Systematik der Azofarbstoffe; 1897. Otto Wigand, Leipzig. Seite 9 ff.



concentrirte Lösung von 1 Theil dieses Farbstoffes mit 5 Theilen concentrirter Salzsäure (38 pCt.) und erhitzt zum Sieden, so tritt schnell Verseifung ein, und die [Nitro-*p*-phenylendiamin-azo]-2-Naphtol-3.6-disulfosäure OH scheidet sich in mikroskopisch feinen Nadelchen ab. Die Abspaltung ist vollendet, wenn eine Probe, in die Diazoverbindung übergeführt und in sodoalkalischer Lösung abermals mit 2-Naphtol-3.6-disulfosäure combinirt, eine Verbindung giebt, die in Alkalien mit rein blauer Farbe löslich ist. Die Lösung, welche einen Ueberschuss von Soda enthalten soll, darf auf Filtrirpapier gegossen keinen rothen Rand zeigen.

Der auf obige Weise erhaltene Amidoazofarbstoff weicht äusserlich und in seinen Färbeeigenschaften nur wenig von seiner acetylirten Muttersubstanz ab. Er ist strukturisomer mit jener Verbindung, welche entsteht, wenn man die Diazoverbindung des Nitro-*p*-phenylendiamins mit 2-Naphtol-3.6-disulfosäure kuppelt, unterscheidet sich aber von ihr ganz scharf durch die röthere alkalische Lösung und die rothe Farbe des ausfallenden krystallinischen Farbstoffes.

Versetzt man eine dünne, neutrale Lösung des Farbsalzes der [Nitro-*p*-phenylendiamin-azo] 2-Naphtol-3.6-disulfosäure OH mit Salzsäure, so findet ein merklicher Farbenumschlag nicht statt; wird nun Nitrit hinzugefügt, so scheidet sich die Diazoverbindung  $\text{Cl} \cdot \text{N}_2 \cdot (\text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot (\text{SO}_3 \text{Na})_2 \cdot \text{OH}$  in schwerlöslichen blaurothen Flocken ab. Sie ist in saurer Lösung ausserordentlich beständig, man muss schon recht lange kochen, um sie zu zerstören. Fügt man sie zu einer ganz dünnen, eiskalt gehaltenen Sodalaug, so geht sie mit violettblauer Farbe in Lösung, die indessen nach einiger Zeit in Schmutzigoth umschlägt. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits von Nietzki an der Diazoverbindung der [*p*-Phenylendiamin-azo]-2-Naphtol-3.6-disulfosäure OH gemacht. Bülow fand, dass dieser Farbenumschlag ganz charakteristisch ist für alle Diazoverbindungen der allgemeinen Formel:



wo X irgend welche Substituenten, R irgend einen combinationsfähigen Körper, und mag er selbst diazotirbar sein, bedeutet. Diese Reaction ist in jenen Fällen von besonderer Wichtigkeit, wo es sich darum handelt, zu entscheiden, welche der beiden Amidogruppen eines (act. b)  $\text{b} \cdot \text{NH}_2$  .bd. oder (act. b)  $\text{n} \cdot \text{NH}_2$  .db. Amidoazofarbstoffes zuerst durch Nitrit angegriffen wird.

Combinirt man obige blaurothe Diazoverbindung mit  $\beta$ -Naphtol-disulfosäure R, so erhält man denselben, structuridentischen  $\text{n} \cdot \text{OH}(\text{b})$   $\text{n} \cdot \text{OH}$  Diazofarbstoff, zu welchem man einfacher gelangt, wenn man den strukturisomeren Amidoazofarbstoff aus *o*-Nitro-*p*-phenylendiamin

und R-Salz mit R-Salz combinirt. Durch Eintragen obiger Diazoverbindung in schwache Natronlauge tritt momentan Umlagerung in die nichtkuppelnde Isodiazoverbindung ein. Schon Essigsäure bewirkt indessen ihre Rückverwandlung in die reactionsfähige Substanz.

Nitromonobenzoyl-*p*-phenylendiamin,  
 $\text{NO}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}) \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ ,

wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode aus *o*-Nitro-*p*-phenylendiamin und Benzoylchlorid gewonnen. Es ist besonders bemerkenswerth, dass keine Spur der Dibenzoylverbindung erhalten werden konnte. Eugen Mann stellte es dar aus dem Nitroacetylbenzoyl-*p*-phenylendiamin durch Abspalten der Acetylgruppe. Es krystallisirt in schönen gelbrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 236°, ist nicht gerade leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aether, fast unlöslich in siedendem Wasser.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ .

Procente: C 60.70, H 4.28, N 16.34.  
 Gef. » » 60.60, » 4.38, » 16.47.

Um es in seine Diazoverbindung überzuführen, verreibt man 1 Theil des Amins mit 10 Theilen 20-proc. Salzsäure, fügt einen beträchtlichen Ueberschuss von Nitrit hinzu und erwärmt langsam auf 60°. Das rothe Nitromonobenzoyl-*p*-phenylendiamin verwandelt sich durch die Säure zunächst in ein sehr leicht dissociirendes, schwachgelbes Salz, das bei erhöhter Temperatur als Diazoverbindung in Lösung geht. Zum Schluss erhitzt man zum Sieden, filtrirt und lässt langsam erkalten. Das Nitro-*p*-benzoylamidodiazobenzolchlorid krystallisirt in grossen, schwach gelblich-weiss gefärbten, glänzenden Blättchen aus, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl} + 2\text{aq}$ .

Procente: N 16.10.  
 Gef. » » 16.10.

Es ist ebenso beständig wie die betreffende Acetylverbindung, nur weit schwerer löslich, verpufft ohne Knall beim stärkeren Erhitzen und combinirt sich mit  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure-R zu einem in färberischem Sinne »schwerlöslichen« bordeauxrothen Farbstoffe. — Die Umwandlung der normalen Diazoverbindung in die Isodiazoverbindung und ihre Rückverwandlung in die normale geht ebenso glatt vor sich wie diejenige des Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamins.

Verhalten des Nitrodiacetyl-*p*-phenylendiamins gegen  
 concentrirte Salzsäure.

Kocht man 1 Theil Nitro-Diacetyl- oder -Monoacetyl-*p*-phenylendiamin am Rückflusskühler 15 Minuten lang mit 5 Theilen concentrirter Salzsäure, so krystallisirt das zweisäurige Salz des Nitro-*p*-phenylendiamins in derben hellgelben Krystallkrusten oder als



gelblich-weisses Krystallmehl aus, welches beim Erhitzen auf 120° langsam 1 Mol. HCl verliert. Man erhält deshalb bei Chlorbestimmungen immer wechselnde Werthe. Das einsäurige Salz entsteht beim Umkrystallisiren des zweisäurigen aus Wasser, oder durch Behandeln der schon von Ladenburg beschriebenen Base mit verdünnter Salzsäure. Es krystallisirt in Tafeln. Eine Chlorbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot 4\text{HCl}$ .  
 Procente: Cl 18.60.  
 Gef. » » 18.76.

Nimmt man die Abspaltung der Acetylgruppen in der Kälte vor, so muss man, um zum zweisäurigen Salz der Base zu gelangen 8 bis 10 Tage lang stehen lassen. Als Zwischenproduct bildet sich die schon einleitend erwähnte bei 161° schmelzende Verbindung, welche besteht aus gleichen Molekülen des monoacetylrten und des diacetylrten Nitro-*p*-phenylendiamins.

Analyse: Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot (\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}) \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{NH} \cdot \text{COCH}_3) + \text{NO}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{OC} \cdot \text{NH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$ .  
 Procente: C 50.00, H 4.63, N 19.44,  
 Gef. » » 50.40, 49.65, » 4.92, 5.50,  
 » » N 19.57, 19.53, 19.05, 18.99.

Giebt man zu einer wässrigen Lösung dieses Körpers wenig Natronlauge hinzu, so fällt Nitromonoacetyl-*p*-phenylendiamin aus, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 189° schmilzt. -- Ueber die aus dem *o*-Nitro-*p*-phenylendiamin in wässriger Lösung entstehende Diazoverbindung wurde schon früher berichtet. Wir haben inzwischen auch das krystallinische Chlorhydrat dargestellt. 1 Theil des sogenannten zweisäurigen Salzes wurde in 10 Theilen 100-proc. Alkohols aufgelöst, dann noch 1 Theil absolut ätherischer HCl-Lösung hinzugefügt und nun ein langsamer Strom salpetriger Säure so lange eingeleitet, bis rothe Dämpfe aus der alkoholischen Flüssigkeit entwichen. Selbst unter diesen, einer Tetrazotirung durchaus günstigen Umständen, entstand ausschliesslich die Diazoverbindung, welche sich als grauweisses, schweres Krystallmehl ausschied. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + 1\text{aq}$ .  
 Procente: N 25.68.  
 Gef. » » 25.50.

Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und giebt mit  $\beta$ -Naphthol-disulfosäure in alkalischer Lösung zusammengebracht die äusserst charakteristische Erscheinung, dass sich bei genügender Concentration nach wenigen Augenblicken der entstandene (act. b) n. OH Oxyazofarbstoff: [Nitro-*p*-phenylendiamin-azo] 2-Naphthol-3.6-disulfosäure OH aus der schmutzig-rothbraunen Lösung in grünschillernden nadelförmigen Kryställchen ausscheidet, welche im durchfallenden Licht dunkel-



blau erscheinen. Hierdurch unterscheiden sie sich scharf von dem obengenannten, aus Nitromonoacetyl-*p*-phenylendimin entstehenden Farbstoff. Eine Na-Bestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})_2$ .  
 Procente: Na 8.98.  
 Gef. » » 9.07.

Die Verbindung löst sich leicht in Wasser mit bräunlich-rother Farbe, sie wird durch Alkalizusatz krystallinisch abgeschieden; Säure verschiebt die Nuance nach Roth hin; sie ist indessen zu trübe, um für Wollfärberei von Werth zu sein. Die aus ihr entstehende Diazoverbindung zeigt im Grossen und Ganzen dieselben Eigenschaften wie die besprochene Stellungisomere. Mit ihrer Hilfe lassen sich leicht gemischte (b) Disazofarbstoffe, oder die ungemischte Verbindung von 2-Naphtol-3.6-disulfosäure-[azo-Nitro-*p*-phenyldiamin-azo]-2-Naphtol-3.6-disulfosäure<sub>OH</sub> herstellen. Sie löst sich unter Sodazusatz mit blauer Farbe auf, färbt ungebeizte Baumwolle ebenso an, schlägt aber beim Waschen und Seifen nach Violet hin um, und ist demnach für technische Zwecke ohne Werth. Schon Wasser in genügender Menge wirkt dissociirend auf das Farbsalz.

Analyse: Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3[\text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4 \cdot (\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})_2]_2$ .  
 Procente: Na 10.56.  
 Gef. » » 10.34.

#### Reduction des *o*-Nitrodiaacetyl-*p*-phenyldiamins.

10 Theile Eisenpulver werden mit 50 Theilen Wasser und 2 Theilen 60-procentiger Essigsäure langsam zum Sieden erhitzt. Dann trägt man nach und nach 5 Theile *o*-Nitrodiaacetyl-*p*-phenyldiamin ein und kocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers oder am Rückflusskühler so lange, bis das zunächst sich braun ausscheidende Eisenoxyd schwarz geworden ist. Nun neutralisirt man sehr vorsichtig mit Soda-lösung, kocht noch einige Zeit, filtrirt und dampft ein. Das *o*-Amidodiacetyl-*p*-phenyldiamin scheidet sich in weissen Kryställchen ab, die in den gewöhnlichen Mitteln leicht löslich sind. Es bildet Salze und schmilzt bei 231°—232°, wobei es, wie es scheint, in seine Anhydroverbindung übergeht.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3\text{CONH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$ .  
 Procente: N 20.29.  
 Gef. » » 20.50.

#### Diacetylamidobenzolazimid

entsteht aus dem *o*-Amidodiacetyl-*p*-phenyldiamin, wenn man seine angesäuerte Lösung mit soviel Nitrit versetzt, bis Jodkaliumstärkepapier eben gebläut wird. Es scheidet sich in rein weissen Nadelchen aus. Man krystallisirt es um, indem man es in möglichst wenig Eisessig



sich an jenem Stickstoffatom befindet, welches in para-Stellung zum Acetamidrest steht.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3\text{CO})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{H}$ .

Procente: C 54.545, H 4.545, N 31.82.

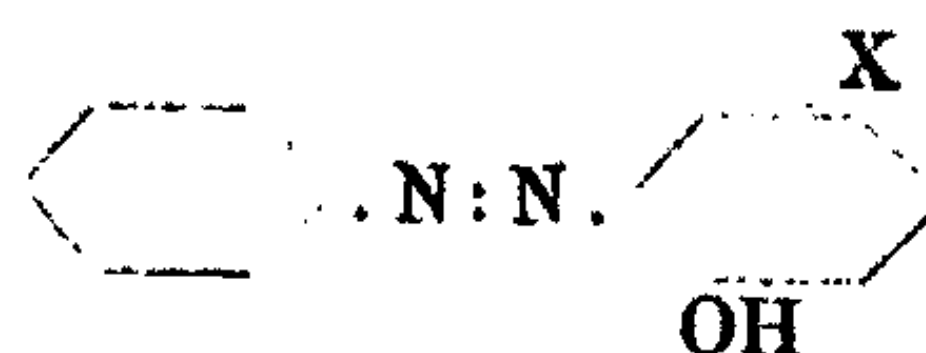
Gef. » » 54.51, » 4.78, » 31.87.

Erhitzt man eine concentrirt salzsaure Lösung des Acetylamidobenzolazimids zum Sieden, so spaltet sich die Acetylgruppe ab, und man erhält das entsprechende Amidobenzolazimid.

177. K. Auwers und H. Röhrig: Ueber einige neue Oxyazokörper und Triphendioxasinderivate.

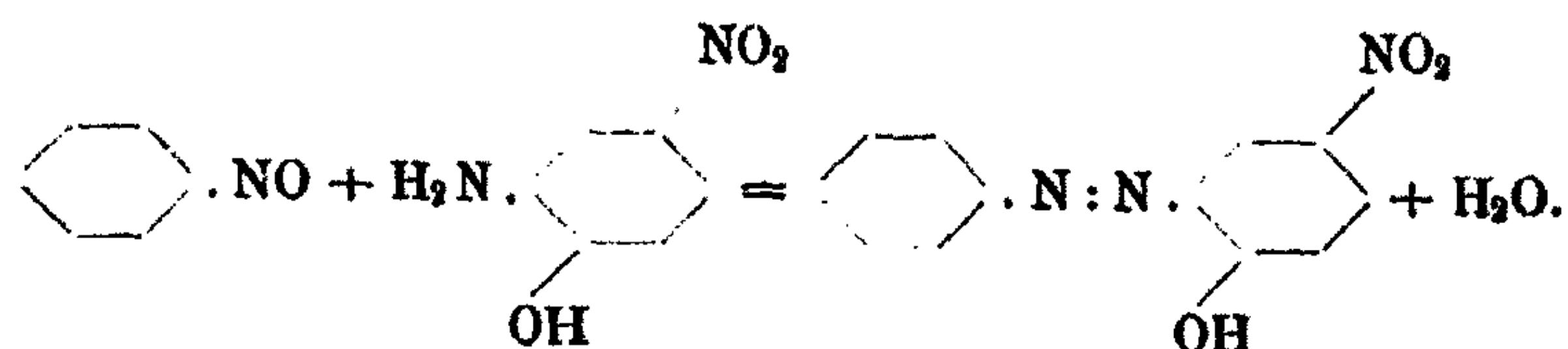
(Eingegangen am 28. April.)

Für kryoskopische Untersuchungen, die an anderem Ort <sup>1)</sup> mitgetheilt worden sind, war es wünschenswerth einige Orthooxyazokörper darzustellen, die in Parastellung zum Hydroxyl einen stark negativen Substituenten, wie  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{CHO}$ , enthielten, also dem Schema



entsprachen. Durch directe Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die betreffenden Phenole lassen sich die gewünschten Verbindungen entweder gar nicht, oder nur schwer gewinnen, denn es ist schon früher von verschiedenen Seiten vergeblich versucht worden, z. B. in das *p*-Nitrophenol oder in die *p*-Oxybenzoesäure den Diazobenzolrest einzuführen. Ebenso wenig Erfolg hatten analoge Versuche, die wir mit einer Reihe ähnlicher Verbindungen angestellt haben.

Dagegen führte Condensation von Nitrosobenzol mit passenden *o*-Amidophenolen zum Ziele, eine Methode, die bereits von Bamberger <sup>2)</sup> und Mills <sup>3)</sup> zur Darstellung zahlreicher Azokörper benutzt worden ist. Beispielsweise erhält man das Benzolazo-*p*-nitrophenol nach folgendem Schema:



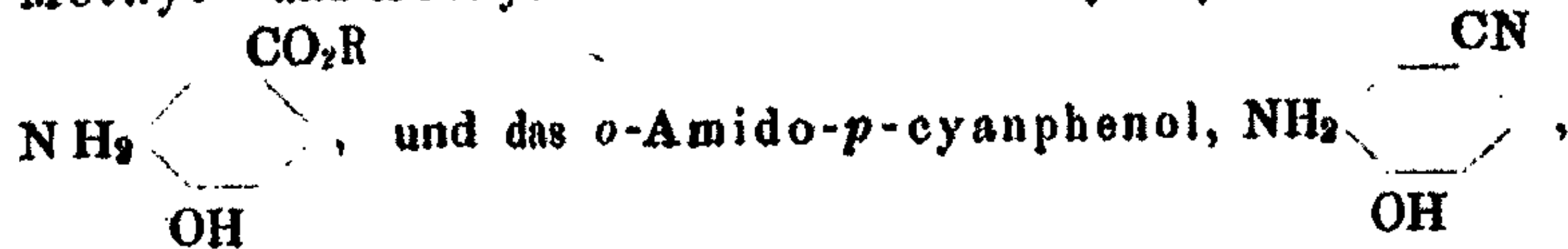
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 337.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 102.

<sup>3)</sup> Chem. Soc. 1895, I, 925.



Wir haben in dieser Weise *o*-Amido-*p*-nitrophenol, den Methyl- und Aethyl-Ester der *m*-Amido-*p*-oxybenzoesäure,





mit Nitrosobenzol behandelt. Bei allen Versuchen wurden äquimolekulare Mengen der reagirenden Stoffe für sich in möglichst wenig Eisessig bei mittlerer Temperatur aufgelöst, und die Lösungen dann zusammengegossen. Die Mischungen färbten sich regelmässig dunkel, und nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung von Krystallen, meist langen, röthlichen Nadeln und kleinen Blättchen. Man liess je nach den angewandten Mengen  $\frac{1}{2}$  - 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die Krystallausscheidung nicht mehr zunahm und filtrirte dann ab. Aus den Mutterlaugen konnten durch freiwilliges Verdunsten oder vorsichtigen Zusatz von Wasser noch weitere krystallinische Fällungen erhalten werden.

In allen Fällen bestanden die so gewonnenen Producte aus Gemischen zweier Körper, die durch ihre ungleiche Löslichkeit in Eisessig leicht von einander getrennt werden konnten. Man digerirte zu diesem Zweck die Reactionsproducte bei etwa 50° mit Eisessig, bis nichts mehr in Lösung ging, filtrirte vom Ungelösten ab und kochte den Rückstand mehrfach mit Eisessig aus. Aus den essigsäuren Filtraten fielen auf Zusatz von Wasser die Oxyazokörper aus, die durch Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Essigsäure leicht vollkommen rein erhalten werden konnten.

Die rückständigen Producte waren in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, ertheilten ihnen aber eine intensiv gelbgrüne Fluorescenz; nur von siedendem Nitrobenzol, Anilin, Phenol und ähnlichen Mitteln wurden sie reichlicher aufgenommen. Soweit die Mengen es gestatteten, wurden diese Körper aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt. Sie bildeten rothe oder rothbraune Blättchen, die Kupferglanz besaßen und erst über 300° schmolzen. Besonders charakteristisch für diese Verbindungen war die Eigenschaft, durch Säuren intensiv blau oder blauviolett, gefärbt zu werden. Am schönsten traten die Färbungen beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure hervor.

Diese Eigenschaften, sowie die Entstehungsweise der Substanzen machten es sehr wahrscheinlich, dass in ihnen Derivate des zuerst von G. Fischer und P. Seidel<sup>1)</sup> untersuchten, später auch von O. Fischer mit Hepp<sup>2)</sup> und Jonas<sup>3)</sup> dargestellten Triphen-

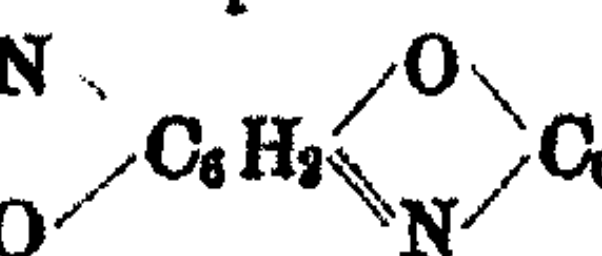
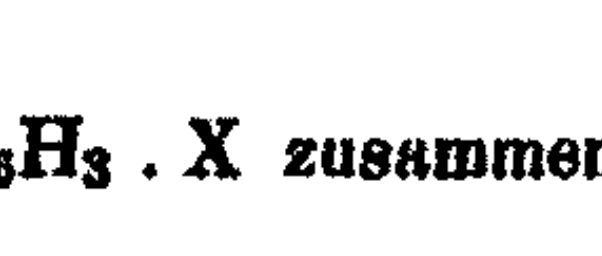
<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 182.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 2788.  
<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 2785

dioxazins,  $\text{C}_6\text{H}_4$    $\text{C}_6\text{H}_3$    $\text{C}_6\text{H}_4$ , vorlagen. Die Analysen

der Verbindungen bestätigten diese Auffassung; überdies wurde von Hrn. M. Krause in analoger Weise aus *o*-Amidophenol und Nitrosobenzol in guter Ausbeute ein Farbstoff gewonnen, der sich in jeder Beziehung als identisch mit dem Triphendioxazin erwies. (Proc. N. ber. 9.88, gef. 9.69).

Nitrosobenzol condensirt sich also unter den angegebenen Bedingungen nicht nur mit den *o*-Amidophenolen, sondern wirkt gleichzeitig oxydirend und giebt so Veranlassung zur Bildung der Triphendioxazinderivate. Aus *p*-Amidophenol und Nitrosobenzol wurde unter den gleichen Bedingungen, wie zu erwarten war, kein analoger Farbstoff gewonnen.

Die erwähnten Nebenproducte sind mithin nach dem allgemeinen

Schema X.  $\text{C}_6\text{H}_3$    $\text{C}_6\text{H}_3$    $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{X}$  zusammengesetzt, wo X,

$\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{R}$  oder  $\text{CN}$  bedeutet. Ihre Bildung ist deshalb bemerkenswerth, weil sie eine grosse Neigung für die Entstehung des Triphendioxazinringes beweist, denn damit sich dieser Ring bilden kann, muss in den einzelnen Fällen eine Nitro-, Carboxalkyl- oder Cyan-Gruppe aus einem Theil der Amidophenolmoleküle abgespalten werden.

Das Mengenverhältniss, in dem sich bei der Reaction zwischen *o*-Amidophenolen und Nitrosobenzol Oxyazokörper und Triphendioxazine bilden, wechselt mit den angewandten Phenolen und den Versuchsbedingungen. Bei Verarbeitung der Ester der *m*-Amido-*p*-oxybenzoësäure wurden durchschnittlich mindestens 50 pCt. der Theorie an rohem, und gut 40 pCt. an reinem Azokörper gewonnen, während die Ausbeute an Triphendioxazindicarbonsäureester etwa 25 pCt. der Theorie betrug. Daneben bildeten sich übrigens noch andere nicht näher untersuchte Substanzen.

*p*-Nitro- und *p*-Cyan-*o*-Amidophenol lieferten schlechtere Ausbeuten; im letzteren Falle konnte der Azokörper überhaupt nicht rein erhalten werden, da grosse Mengen schmutzig-grün gefärbter, amorpher Nebenproducte entstanden waren. Indessen werden sich voraussichtlich auch in diesen Fällen durch Abänderung der Versuchsbedingungen bessere Resultate erzielen lassen.

Bemerkt sei noch, dass die Rohproducte der Reaction zur Trennung von Azokörper und Triphendioxazin nicht sofort mit Eisessig gekocht, sondern nur mässig erwärmt werden dürfen. Mehrfach trat nämlich, wenn die Temperatur des Gemisches zu hoch stieg, eine stürmische



Reaction ein, bei der ursprünglich vorhandener Azokörper verschwand und an seine Stelle Triphendioxazin und amorphe Zersetzungsproducte traten.

Zur Darstellung der Benzolazo-*p*-oxybenzoësäureester ging man von dem Aethyl- und Methyl-Ester der *p*-Oxybenzoësäure aus, die durch einstündige Digestion mit verdünnter Salpetersäure (1:6) auf dem Wasserbade zunächst in ihre Mononitroderivate übergeführt wurden. Der Aethylester zeigte den von Thieme<sup>1)</sup> angegebenen Schmelzpunkt 69°; der noch nicht bekannte

*m*-Nitro-*p*-oxybenzoësäuremethylester, schmolz bei 75—76°. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich mit Ausnahme von Ligroïn, von dem sie auch in der Hitze nur schwer aufgenommen wird. Aus verdünntem Alkohol oder Ligroïn krystallisirt der Körper in glänzenden, gelben Nadeln.

Analyse: Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>5</sub>.

Procente: N 7.03.  
Gef. » » 7.92.

Beim Verseifen mit Alkali lieferte der Körper die bekannte *m*-Nitro-*p*-oxybenzoësäure vom Schmelzpunkt 185°.

Zur Reduction der beiden Nitroester erwies sich am geeignetsten Aluminiumamalgam, das nach H. Wislicenus<sup>2)</sup> aus Aluminiumgries mit alkoholischer Sublimatlösung dargestellt worden war. Lösungen von 1 Theil Ester in 10 Theilen gewöhnlichem Alkohol und 3 Theilen Wasser wurden mit  $\frac{1}{2}$  Theil Aluminiumamalgam versetzt und, nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber war, so lange auf dem Wasserbade digerirt, bis eine Probe der Flüssigkeit nach dem Eindunsten einen Rückstand hinterliess, der in stark verdünnter Salzsäure ganz oder fast ganz löslich war. Man filtrirte darauf vom ausgeschiedenen Aluminiumhydroxyd ab, kochte den Schlamm mehrfach mit Alkohol aus und dampfte die vereinigten Auszüge so weit ein, bis der Rückstand beim Erkalten vollkommen erstarrte. Die Rohproducte, gelblich-weiße, verfilzte Krystallmassen wurden mit stark verdünnter Salzsäure verrieben, wobei fast alles in Lösung ging. Aus dem Filtrat wurden die Amidoester durch Ammoniumcarbonat in krystallinischer Form gefällt und waren nach einmaligem Umkrystallisiren für die weitere Verarbeitung genügend rein.

*m*-Amido-*p*-oxybenzoësäureäthylester krystallisirt am besten aus heissem Benzol, aus dem er langsam in concentrisch verwachsenen, feinen Nadeln und Blättchen vom Schmelz-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 48, 453.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 54, 55.



punkt 100—101° herauskommt. Er ist leicht löslich in Alkohol, mässig in Aether, schwer in kaltem Chloroform, Benzol, Eisessig und heissem Ligroin.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}NO_3$ .

Procente: N 7.73,  
Gef. « « 7.73.

*m*-Amido-*p*-oxybenzoesäuremethylester

krystallisirt aus heissem Chloroform in glänzenden, derben Prismen, die constant bei 110—111° schmelzen. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die des Aethylesters.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9NO_3$ .

Procente: N 8.38,  
Gef. « « 8.29.

Die freie

*m*-Amido-*p*-oxybenzoesäure

ist bereits von Barth<sup>1)</sup> durch Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure dargestellt, jedoch nur flüchtig als eine sehr zersetzliche Verbindung beschrieben worden. Da auch Diepolder<sup>2)</sup>, der die Säure kürzlich auf dem gleichen Wege gewann, keine näheren Angaben über sie macht, haben wir die Säure durch Verseifung ihres Aethylesters von Neuem dargestellt und etwas näher charakterisirt. Der Ester wurde eine halbe Stunde mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. concentrirter Säure und 1 Vol. Wasser) gekocht, die Lösung zur Trockne verdampft und das zurückbleibende salzsaure Salz einmal aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt. Für die Analyse wurde eine kleine Probe nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, aus dem sich das Salz in glänzenden Blättchen ausschied.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7NO_3 \cdot HCl$ .

Procente: Cl 18.73,  
Gef. « « 17.99.

Aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes wurde die Säure durch neutrales schwefligsaures Natrium in Freiheit gesetzt und mehrfach aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle und einigen Tropfen schwefliger Säure umkrystallisirt.

Die *m*-Amido-*p*-oxybenzoesäure krystallisirt aus heissem Wasser in lichtgrauen Prismen und enthält nach unseren Beobachtungen 1 Mol. Krystallwasser, das sie bei 100°, aber nicht im Vacuum über Schwefelsäure verliert. Barth fand  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser.

Wasserbestimmung: Ber. für  $C_7H_7NO_3 + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  10.53,  
Gef. « « 11.26.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [1] 100, 371.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1757.

Die wasserfreie Säure schmilzt mässig rasch erhitzt bei 201°. Sie ist so gut wie unlöslich in Aether, Ligroin, Chloroform und Benzol, wenig löslich in heissem Alkohol, leichter in heissem Eisessig und Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7NO_3$ .

Procente: C 54,90, H 4,57, N 9,15.

Gef. „ „ 54,27, „ 5,03, „ 9,19.

Die Salze geben, wie schon Barth fand, beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure eine dunkel-kirschrothe Färbung. Die gleiche Farbe tritt auf, wenn man zur Lösung des salzsauren Salzes etwas Kaliumbichromat oder Eisenchlorid fügt.

Der schwer lösliche Niederschlag, den man aus dem Chlorhydrat der Säure auf Zusatz von essigsauerm Natrium erhält, ist nicht, wie Diepolder angiebt, ein Acetat, sondern die freie Säure.

Die Condensation der beiden Amidooxybenzoësäureester mit Nitrosobenzol wurde in der bereits eingangs angegebenen Weise ausgeführt. Der

#### Benzol-azo-p-oxybenzoësäureäthylester

bildet schöne, glänzende, orangerothe Nadeln (aus verdünnter Essigsäure), die bei 105—106° schmelzen. Der Körper ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht löslich, nur Ligroin nimmt ihn erst in der Hitze reichlich auf. Auf gut ausgebildete Krystalle wirkt wässriges Alkali schwer ein, bringt man aber die Substanz durch Ausfällen aus essigsaurer oder alkoholischer Lösung in feine Vertheilung, so löst sie sich leicht mit orangegelber Farbe in kaltem Alkali auf und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}N_2O_3$ .

Procente: N 10,37.

Gef. „ „ 10,45.

#### Benzol-azo-p-oxybenzoësäuremethylester

gleich in allen Stücken vollkommen dem Aethylester, nur ist seine Löslichkeit in den verschiedenen organischen Mitteln geringer. Er krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in glänzenden, orangerothern Nadeln vom Schmelzpunkt 116—117°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_2O_3$ .

Procente: N 10,93.

Gef. „ „ 11,06.

Kocht man die Ester einige Augenblicke mit Alkali, so scheidet sich beim Ansäuern die freie

#### Benzol-azo-p-oxybenzoësäure

aus. Man erhält sie durch Umkrystallisiren aus Eisessig in gelben Blättchen, die constant bei 219,5—221° schmelzen. Die Säure ist

ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, leicht in der Hitze; von Ligroin und Benzol wird sie auch in der Hitze nur schwer gelöst.

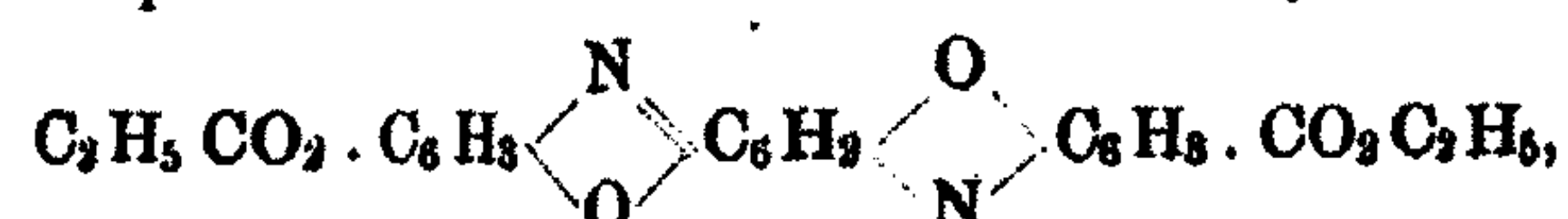
Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}N_2O_3$ .

Procente: N 11.57.

Gef. » » 11.58.

Da bekanntlich bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von *p*-Oxybenzoesäure Kohlensäure abgespalten und gewöhnliches *p*-Oxyazobenzol gebildet wird, so wurde geprüft, ob etwa die Benzolazo-*p*-oxybenzoesäure leicht Kohlensäure verliere. Sie erwies sich indessen als beständig, denn nach mehrstündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf  $200^{\circ}$  im Rohr wurde der grösste Theil der Säure unverändert zurückgewonnen.

Triphendioxazindicarbonsäurediäthylester,



das Nebenproduct von der Darstellung des Benzol-azo-*p*-oxybenzoesäureäthylesters, krystallisirt aus siedendem Nitrobenzol in dunkelrothen, kupferglänzenden Blättchen und Prismen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit intensiver, rein blauer Farbe.

Um die Zusammensetzung des Körpers mit Sicherheit festzustellen, wurde er mehrfach analysirt. Ausser den theoretischen Zahlen sind diejenigen angegeben, welche sich für eine Verbindung  $C_{27}H_{22}N_2O_6$  berechnen, welche eine Carboxäthylgruppe mehr enthält. Der Vergleich mit den gefundenen Werthen zeigt deutlich, dass thatsächlich bei der Bildung des Körpers drei Moleküle Amidooxybenzoesäureäthylester unter Abspaltung von Ammoniak, Wasser, Wasserstoff und einer Carboxäthylgruppe zusammengetreten sind.

Analyse: Ber. für  $C_{27}H_{22}N_2O_6$ .

Procente: C 64.54, H 4.38, N 5.58.

Ber. für  $C_{24}H_{18}N_2O_6$ .

Procente: C 66.97, H 4.19, N 6.51.

Gef. » » 67.31, 66.95, » 4.86, 4.38. » 6.66, 6.57.

Wird die Verbindung mit Xylol und etwas Phenylhydrazin gekocht, so verschwindet die gelbgrüne Fluorescenz, und an Stelle der rothen Krystalle treten feine, gelbliche Nadelchen auf, die sich in concentrirter Schwefelsäure farblos lösen. Lässt man die schwefelsaure Lösung längere Zeit an der Luft stehen, so färbt sie sich allmählich wieder blau. Sofort wird der Farbstoff regenerirt, wenn man das Reductionsproduct mit Nitrobenzol aufkocht.

Diese Thatsachen beweisen gleichfalls, dass das Nebenproduct ein Triphendioxazinderivat ist, denn in gleicher Weise konnte Seidel



(a. a. O.) den Stammkörper in eine Leukoverbindung überführen und diese in Triphendioxazin zurückverwandeln.

**Triphendioxazindicarbonsäuredimethylester.**

Diese Verbindung wurde aus Nitrobenzol in rothbraunen, kupferglänzenden Blättchen gewonnen und gleicht in jeder Beziehung dem oben beschriebenen Diäthylester.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{14}N_2O_6$ .

Procente: N 6.97.

Gef. » » 6.70.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Benzol-azo-*p*-nitrophenols diente das *o*-Amido-*p*-nitrophenol, für dessen Darstellung durch partielle Reduction von gewöhnlichem Dinitrophenol (114<sup>o</sup>) mit Schwefelammonium Post und Stuckenberg<sup>1)</sup> eine ausführliche Vorschrift gegeben haben. Es gelang indessen nicht, nach ihren Angaben befriedigende Ausbeuten zu erzielen. Besser war das Resultat bei folgender Arbeitsweise.

15 g Dinitrophenol löste man in 650 ccm Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur auf und fügte zu dieser Lösung das vierfache Volumen einer Schwefelammoniumlösung, die durch Sättigung eines Gemisches von 2050 ccm Wasser und 550 ccm gewöhnlichen Ammoniaks mit Schwefelwasserstoff bereitet war. In diese Mischung leitete man bei Zimmertemperatur 12 Stunden Schwefelwasserstoff, bis die Flüssigkeit eine tiefrothe Färbung angenommen hatte, und liess sie dann einige Stunden stehen. Ein gelber Niederschlag, der sich abgeschieden hatte, bestand aus dem Ammoniumsalz von unverändertem Dinitrophenol. Das Filtrat von dieser Ausscheidung wurde eingedampft, bis es neutral reagierte und darauf mehrfach mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb das gebildete Amidonitrophenol, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser und Trocknen den richtigen Schmelzpunkt 143<sup>o</sup> besass. Aus 15 g Dinitrophenol wurden 4 g reines Amidonitrophenol gewonnen, d. h. 32 pCt. der Theorie.

Durch Condensation dieses Amidonitrophenols mit Nitrosobenzol wurde das

**Benzol-azo-*p*-nitrophenol**

gewonnen, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure constant bei 150—151<sup>o</sup> schmolz. Es bildet orangerothe Blättchen, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_9N_3O_3$ .

Procente: N 17.28.

Gef. » » 17.20.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 205, 72.

Das als Nebenproduct auftretende

Dinitrotriphendioxazin

wurde nur durch Auskochen mit Eisessig gereinigt, da die erhaltene kleine Menge zum Umkrystallisiren nicht ausreichte. Wie die Stickstoffbestimmung zeigt, war das Product vermuthlich noch nicht vollkommen rein.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_8N_4O_6$ .

Procente: N 14.89.

Gef. » » 13.88.

Der Körper krystallisirt in rothbraunen Blättchen mit Kupferglanz, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit blau-violetter Farbe lösen.

Um zu dem Benzolazo-*p*-cyanphenol zu gelangen, ging man vom *m*-Nitro-*p*-oxybenzaldehyd aus, der nach Paal's<sup>1)</sup> Vorschrift durch Erwärmen einer essigsauren Lösung von *p*-Oxybenzaldehyd mit Salpetersäure in guter Ausbeute gewonnen wurde. Der Schmelzpunkt wurde etwas höher gefunden, als er von Mazzara<sup>2)</sup> und Schöpff<sup>3)</sup> angegeben wird, nämlich bei 141—142°, statt 139—140°.5.

Der Aldehyd wurde zunächst in das

*m*-Nitro-*p*-oxybenzaldoxim

verwandelt, indem man eine verdünnte Lösung von gleichen Gewichtstheilen Aldehyd und Aetzkali in Wasser allmählich mit etwas weniger salzsaurem Hydroxylamin — 13 g auf 16 g Aldehyd — versetzte und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmte. Die anfangs rothgelbe Lösung färbte sich hierbei blutroth. Essigsäure fällte das Oxim als schweres, sandiges, gelbes Pulver aus, das für die weitere Verarbeitung rein genug war. Die Ausbeute blieb wenig hinter der theoretischen zurück.

Für die Analyse wurde das Oxim aus einem Gemisch von Chloroform und absolutem Alkohol umkrystallisirt, aus dem es sich in derben Prismen und Nadeln vom Schmelzpunkt 169° ausschied.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_2O_4$ .

Procente: N 15.88.

Gef. » » 15.93.

Die Verbindung löst sich mässig leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, ziemlich schwer in Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2413.

<sup>2)</sup> Jahresber. 1877, 617.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 3776.

Zweistündiges Kochen mit der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid führte das Oxim in das

Acetyl-*m*-nitro-*p*-oxybenzonnitril oder

Acetyl-*o*-nitro-*p*-cyanphenol,  $C_6H_3 \cdot (OC_2H_3O) \cdot (NO_2) \cdot CN$ ,  
über. Die Lösung wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt, auf Thon getrocknet und endlich mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt bei 113—114° constant geworden war.

Analyse: Ber. für  $C_9H_6N_2O_4$ .

Procente: N 18.59.

Gef. » » 13.78.

In den meisten Lösungsmitteln ist die Verbindung leicht löslich, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, schwer in heissem Ligroin.

Die Verseifung der Acetylverbindung zum

*o*-Nitro-*p*-cyanphenol

erfolgte leicht durch kurzes Erwärmen mit überschüssigem alkoholischem Natriumalkoholat. Der Alkohol wurde abgedampft, das rückständige Salz in Wasser aufgenommen, und durch verdünnte Schwefelsäure das Cyanphenol ausgefällt. Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirte der Körper in dünnen, etwas gelblichen Blättchen, die bei 143° bis 145° schmolzen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_4N_2O_3$ .

Procente: N 17.07.

Gef. » » 17.17.

Mit Ausnahme von Ligroin ist die Substanz in allen gebräuchlichen Mitteln sehr leicht löslich; auch von heissem Wasser wird sie nicht unbedeutend gelöst.

Die Reduction des Nitrocyanphenols wurde mit Aluminiumamalgam in derselben Weise ausgeführt, wie es oben für die Darstellung des Amidooxybenzoesäureesters angegeben worden ist, nur destillirte man den überschüssigen Alkohol im Kohlensäurestrom ab, um Oxydation des leicht veränderlichen

*o*-Amido-*p*-cyanphenols

zu vermeiden. Das Rohproduct wurde mehrfach aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Der reine Körper krystallisirt in schönen farblosen Blättchen und schmilzt constant bei 157—158°.

Analyse: Ber. für  $C_7H_6N_2O$ .

Procente: N 20.89.

Gef. » » 20.98.

In kaltem Wasser ist der Körper mässig löslich, leicht in heissem. In Alkohol und Aether löst er sich schon in der Kälte reichlich,



mässig in kaltem Eisessig. In Benzol und Chloroform ist er schwer löslich, fast unlöslich in Ligroin.

Die Condensation dieses Amidocyanphenole mit Nitrosobenzol lieferte das übliche Gemisch von Oxyazokörper und Triphendioxazin-derivat. Bei dem Versuch, die beiden Verbindungen durch Erwärmen mit Eisessig zu trennen, trat plötzlich eine heftige Zersetzung und weitgehende Verharzung ein. Aus dem Reactionsproduct konnten nur Spuren des Benzol-azo-*p*-cyanphenols isolirt werden, und es wurde daher in Anbetracht der langwierigen Bereitungsweise auf die Darstellung dieses Körpers verzichtet.

Auch von dem gleichzeitig entstandenen

Dicyantriphendioxazin

wurde nur eine kleine Menge in anscheinend nicht vollkommen reinem Zustande erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_8N_4O_2$ .

Procento: N 16,66.

Gef.       »       » 15,37, 15,29.

Der Körper bildet dunkelbraune, kupferglänzende Blättchen, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe und gleicht im Uebrigen sehr den früher beschriebenen Triphendioxazinderivaten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

**178. Wilhelm Eschweiler: Ueber die Constitution der Säureamide.**

[Erste, vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 21. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Seit einigen Jahren ist von verschiedenen Seiten wiederholt darauf hingewiesen worden, dass die bis dahin für die Säureamide allgemein

angenommene Structurformel,  $R \cdot C \begin{array}{l} \nearrow NH_2 \\ \searrow O \end{array}$ , nicht allen Reactionen dieser

Körperklasse Rechnung trage. Besonders waren es Beobachtungen von Tafel und Enoch<sup>1)</sup>, welche verschiedene Chemiker veranlassten, neben der bis dahin gebräuchlichen Structurformel der Säureamide

auch die Formel  $R \cdot C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow OH \end{array}$  in Betracht zu ziehen oder ihr den Vorzug

zu geben und demgemäss die Säureamide als Imidohydrine aufzufassen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 103.

Tafel und Enoch zeigten, dass sich unter bestimmten Verhältnissen Benzamid äthyliren lässt, das aber dabei nicht das Aethylbenzamid,

$C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH C_2H_5 \end{matrix}$ , sondern der Benzimidoäthyläther,  $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$ , entsteht, identisch mit dem von Pinner aus Benzonitril, Alkohol und Salzsäuregas erhaltenen.

Durch Lösen gleicher Moleküle Benzamid und Silbernitrat in warmem Wasser und Zutropfen der berechneten Menge Natronlauge entsteht Benzamidsilber,  $C_7H_5NOAg$ , welches durch Behandlung mit Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur den Benzimidoäthyläther liefert,

sodass dieses Silbersalz wahrscheinlich die Form  $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown OAg \end{matrix}$  besitzt.

Bei Zerlegung desselben durch Salzsäure oder Schwefelwasserstoff wurde wieder Benzamid und nicht, wie man hätte erwarten können,

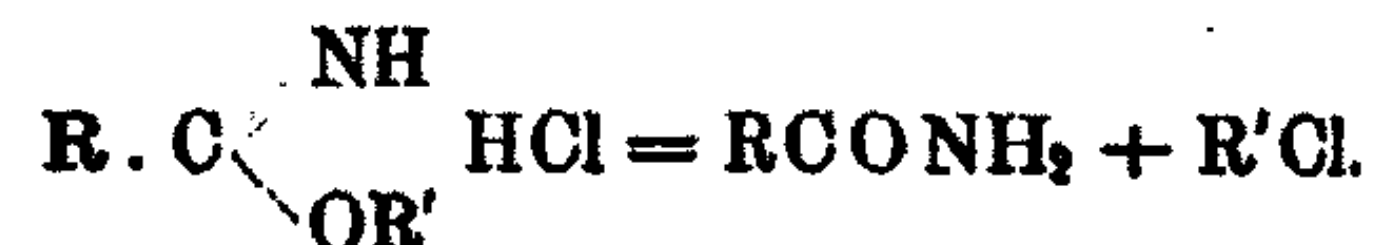
ein Isomeres von der Formel  $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown OH \end{matrix}$  gewonnen.

Diese bei Repräsentanten der aromatischen Reihe glatt verlaufenden Reactionen konnten Tafel und Enoch bei aliphatischen Säureamiden nicht durchführen.

Auf Grund dieser Versuche (von Tafel und Enoch) und solcher von Comstock und Kleeberg<sup>1)</sup> über Formanilid hält es Nef<sup>2)</sup> für

sehr wahrscheinlich, dass die Säureamide die Formel  $R \cdot C \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown OH \end{matrix}$  besitzen.

Auch Pinner<sup>3)</sup> vertritt in seiner Monographie »Die Imidoäther und ihre Derivate« diese Ansicht und begründet dieselbe in folgender Weise: »Schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schnell beim Erhitzen zersetzen sich sämtliche salzsauren Imidoäther bei Ausschuss aller chemischen Angriffsmittel in Chloralkyl und in Säureamid:



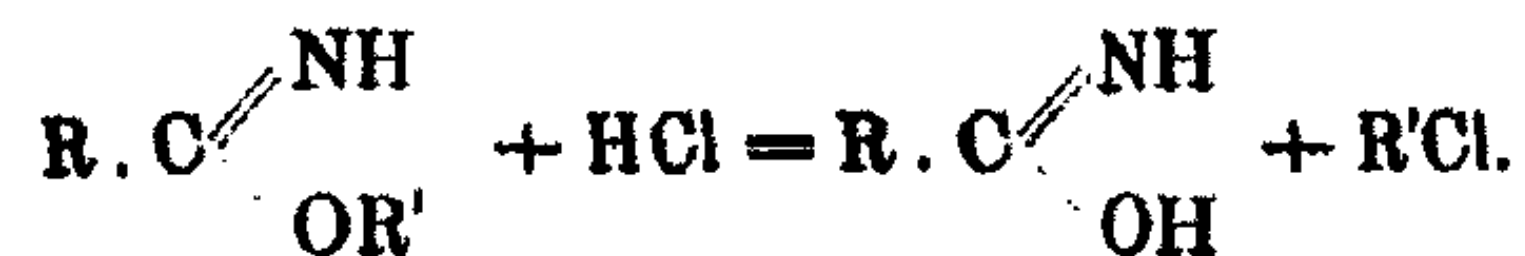
Bei der Alkylierung der Säureamide entstehen die Imidoäther, nicht die erwarteten Alkylamide; beim Erhitzen der Salze der Imidoäther entstehen die Säureamide, nicht die erwarteten isomeren Imidohydrüre. Denn der Verlauf der Zersetzung der salzsauren Imidoäther

<sup>1)</sup> Amer. chem. Journ. 12, 492.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 270, 273.

<sup>3)</sup> Pinner, Imidoäther, S. 5 und 6.

lässt sich am leichtesten erklären, wenn man die Reaction als Verseifung der Aether durch die Salzsäure auffasst.



Genau in gleicher Weise werden z. B. die Halogensalze der Benzhydroxamsäureäther<sup>1)</sup>, ferner die Halogensalze der Aether derjenigen Oxypyrimidine, bei welchen das Alkyl mit dem Sauerstoff verbunden ist, beim Erhitzen in Alkylhalogen und Benzhydroxamsäure bzw. Oxypyrimidin zersetzt<sup>2)</sup>. Wir können demnach die Säureamide auch wegen der leichten Bildung derselben aus den salzsauren Imidoäthern als Imidohydrine,  $\text{RC} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{OH} \end{array}$ , auffassen.<sup>3)</sup>

Claisen<sup>3)</sup> hingegen hält die Ansicht von Nef, dass die einfachen und monosubstituirten Säureamide als hydroxylhaltige Körper  $\text{HN} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{R}$  und  $\text{R}'\text{N} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{R}$ , zu betrachten seien, nicht für berechtigt. Allerdings seien ja vereinzelt Derivate bekannt, welche dieser desmotropen Form entsprechen (z. B. das von Tafel und Enoch aus Benzamidsilber dargestellte *O*-Aethylderivat,  $\text{HN} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ ) jedoch sei es verkehrt, aus der Existenz dieser Verbindungen im Gegensatz zu dem sonstigen Verhalten schließen zu wollen, dass die Säureamide allgemein die obige Formel besitzen. In den wenigen Fällen, wo *O*-Derivate der Säureamide entstehen, liege entweder der Vorgang ganz klar, wie z. B. bei der Bildung der Pinner'schen Imidoäther, oder man habe genügenden Grund, einen abnormen Reactionsverlauf anzunehmen, wie bei der Umsetzung der Silbersalze mit Jodalkylen.

Bei diesem Widerstreit der Meinungen schien mir eine erneute Untersuchung dieser Frage auf experimenteller Grundlage angebracht.

Es musste überraschen, dass es nach dem Verfahren von Tafel und Enoch nur bei den Säureamiden der aromatischen Reihe gelingt, die Silberverbindungen zu erhalten, und lag der Gedanke nahe, eine Erklärung hierfür in verschiedener Structur zu suchen.

Aus verschiedenen Gründen war es mir wahrscheinlich, dass sowohl Verbindungen der Formel  $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{O} \end{array}$  als auch  $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{OH} \end{array}$  existiren und dass vielleicht die Verseifung von Säurenitrilen unter geeigneten Bedingungen Aufschluss geben würde. Als geeignet betrachtete ich leicht verseifbare Säurenitrile und wählte zu den ersten

<sup>1)</sup> Lossen, Ann. der Chemie 252, 214.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 3822.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chemie 287, 360.



Versuchen das Glycolsäurenitril, dessen leichte Verseifbarkeit durch Wasser ich bei wiederholter Verwendung dieses Körpers bereits kennen gelernt hatte. Es war mir also möglich, unter einfachen Verhältnissen bei Anwendung zarter Reactionen zu arbeiten.

Das Glycolsäurenitril wurde erhalten durch Mischen wässriger Blausäure mit der äquivalenten Menge käuflicher, 40-procentiger Formaldehydlösung und Stehenlassen der Mischung bis zur Vereinigung der Componenten. So bereitete Lösung von Glycolsäurenitril würde entweder direct oder auch nach Zusatz kleiner Mengen Formaldehyd im zugeschmolzenen Rohr auf  $130^{\circ}$  erhitzt, bei den einzelnen Versuchen von 3 bis 15 Stunden wechselnd. Dabei färbte sich die Flüssigkeit je nach der Dauer des Erhitzens schwach bis tief dunkel. Mehrmals schieden sich beim Abkühlen Krystalle aus und durch Verdünnen mit Wasser erfolgte weitere Fällung. Beide Ausscheidungen bestanden wesentlich aus Nitriloacetonitril,  $N(CH_2 \cdot CN)_3$ . Die Flüssigkeit reagierte von freier Glycolsäure stark sauer. Nachdem diese durch kohlen sauren Kalk gebunden war, liessen sich durch fractionirtes Ausschütteln mit Aether und fractionirte Krystallisation der hierdurch ausgezogenen Substanzen aus demselben Lösungsmittel verschiedene Verbindungen aussondern, deren Schmelzpunkte zwischen  $55^{\circ}$  und  $161^{\circ}$  lagen. Die höchst schmelzenden Krystalle erwiesen sich als isomer mit dem Glycolamid. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, worin sie schwer löslich sind, wurden sie leicht rein in weissen, dünnen Blättchen erhalten, die sich in den meisten Beziehungen als recht beständig erwiesen. Der Schmelzpunkt der reinen Krystalle verschiedener Darstellungen wurde immer bei 160 bis  $161^{\circ}$  gefunden; beim Schmelzen tritt unter Dunkelfärbung völlige Zersetzung ein.

Die Analyse ergab bei Präparaten verschiedener Darstellungen folgende Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_3H_5NO_2$ .

Procente: C 32.00, H 6.67, N 18.67.

Gef. » » 31.90, » 6.88, » 18.72, 19.03, 18.82.

Als isomer mit dem Glycolamid ist das Glycocol bekannt. Von beiden unterscheidet sich die neue Verbindung von der gleichen empirischen Zusammensetzung in ihren Eigenschaften so sehr, dass eine Verwechslung ausgeschlossen war.

Wenn auch die Art der Herstellung schon weitgehende Anhaltspunkte für die Structur bot, so habe ich doch, um eine sichere Grundlage zu gewinnen, die Substanz zunächst mit Kalkmilch verseift und dabei, wie erwartet, glycolsäuren Kalk in den charakteristischen verfilzten Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für  $(C_2H_3O_2)_2Ca$ .

Procente: CaO 29.46.

Gef. » » 29.22 (in dem bei  $120^{\circ}$  getrockneten Kalksalz).

Für die weiteren Betrachtungen scheidet also das Glycocoll zunächst aus. Zu einem genauen Vergleich mit dem Glycolamid stellte ich solches nach der Vorschrift von Heintz<sup>1)</sup> dar. Durch Erhitzen von Monochloressigsäureäthylester mit trockenem glycolsaurem Natron und Aethylalkohol im geschlossenen Rohr auf 160 bis 170° wurde Glycolsäureäthylester bereitet und aus diesem durch Zerlegen mit Ammoniak Glycolamid gewonnen. Die von Heintz und anderen über diese Verbindung gemachten Angaben fand ich im Allgemeinen bestätigt. Beim Vergleich mit seinem als Glycolimidhydrin angesprochenen Isomeren ergab sich Folgendes: Beim Kochen mit Natronlauge entwickeln beide die gleiche Menge Ammoniak; dieselbe betrug auf Stickstoff berechnet

beim Glycolamid nach Heintz dargestellt	beim Isomeren aus Glycolsäurenitril	Berechnet für $C_2H_5NO_2$
18.70	18.80	18.67 Proc. N

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult aus der Gefrierpunktserniedrigung der wässrigen Lösung zeigte, dass beide Verbindungen der einfachen Formel ( $C_2H_5NO_2$ ) entsprechen.

Gef.: für Glycolamid nach Heintz dargestellt	für das Isomere aus Glycolsäurenitril	Ber. für: $C_2H_5NO_2$
72.34	80.20	75

Schmelzpunkt	Unterschiede:	160—161°
	115—120°	sich völlig zersetzend.
	dabei unzersetzt, beim Erkalten krystallinisch erstarrend;	

Alkohol	löst leicht	löst schwer.
Conc. Chlorcalciumlösung	verändert die wässrige Lösung nicht.	scheidet aus der wässrigen Lösung schon in der Kälte glycolsauren Kalk aus.

Zur weiteren Sicherstellung der beobachteten Unterschiede wurde noch Glycolamid aus Glycolid hergestellt. Das Glycolid wurde durch Erhitzen von Glycolsäure auf 250° gewonnen und dieses mit Ammoniak in Glycolamid umgewandelt.

Das so bereitete Glycolamid zeigte dieselben Eigenschaften, wie das aus dem Glycolsäureäthylester nach Heintz bereitete.

Nach den Gesichtspunkten, welche diese Untersuchung veranlassten, war nun zunächst zu prüfen, welche Beweise für die Imidohydrinformel erbracht werden können und welchem von beiden Isomeren diese Formel zukommt.

Nach ihrer Structur müssen Imidohydrine in nahen Beziehungen zu den entsprechenden Imidoäthern stehen, deren eingehende Kenntniss wir Pinner und seinen Schülern verdanken. Es liess sich nun hoffen, dass man auch von diesen Imidoäthern ausgehend zu den Imido-

<sup>1)</sup> Poggend. Ann. 114, 448.

hydrinen und umgekehrt von den Imidohydrinen zu den Imidoäthern würde gelangen können. Die Prüfung dieser Verhältnisse führte zu Ergebnissen, welche in der Hauptsache den Erwartungen entsprechen.

Aus dem Glycolimidoäthyläther liess sich dasselbe bei 160 - 161° schmelzende Isomere des Glycolamids gewinnen, wie aus dem Glycolsäurenitril.

Da ich das Studium dieser Reactionen gemeinsam mit Hrn. Dr. Steiner unternommen habe, will ich über die Ergebnisse in einer besonderen Abhandlung berichten. Dieselben sind in der Inaugural-Dissertation des Hrn. Dr. Steiner (Hannover 1896) bereits niedergelegt.

Es sei gleich an dieser Stelle bemerkt, dass ich ferner, zum Theil in Gemeinschaft mit Hrn. Plinke, Isomere verschiedener Säureamide hergestellt und untersucht habe. Dieselben stehen zu den betreffenden Säureamiden in demselben Verhältniss, wie das vorstehend beschriebene zum Glycolamid.

In die Untersuchung sind auch die Acidamine einbezogen worden, als deren Repräsentant Engel <sup>1)</sup> das Lactamin durch Erhitzen von milchsaurem Ammon im Ammoniakstrom auf 95—105° darstellte und ihm

die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{NH}_2}{\text{CH}} \cdot \text{COO}$  beilegte.

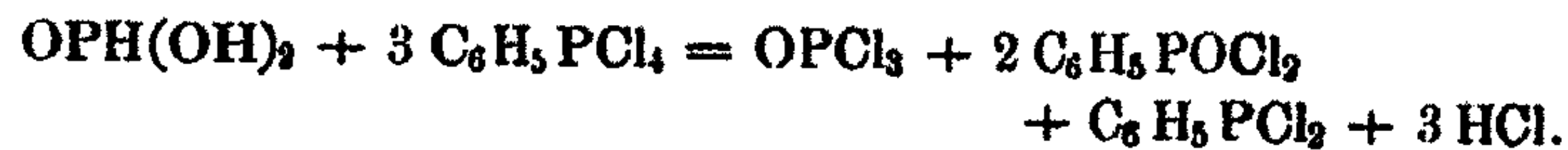
Hannover, Königl. Techn. Hochschule.

#### 179. A. Michaelis und Th. Becker: Ueber die Constitution der phosphorigen Säure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 22. April.)

Die Constitution der phosphorigen Säure ist trotz zahlreicher Arbeiten über dieselbe noch immer nicht völlig aufgeklärt. Im Jahre 1876 glaubte der Eine <sup>2)</sup> von uns, die unsymmetrische Formel  $\text{HPO}(\text{OH})_2$  sicher nachgewiesen zu haben. Es wurde damals festgestellt, dass durch Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf phosphorige Säure Phosphoroxychlorid, Phosphenyloxychlorid und Phosphenylchlorid neben Salzsäure entstehen:

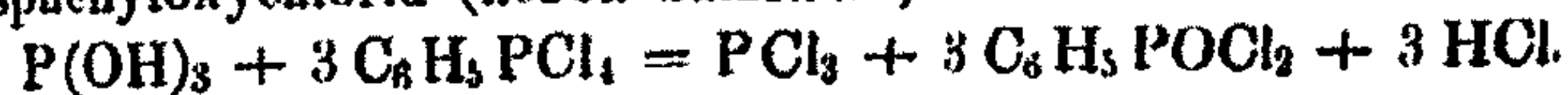


<sup>1)</sup> Compt. rend. 98, 575.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 181, 312.



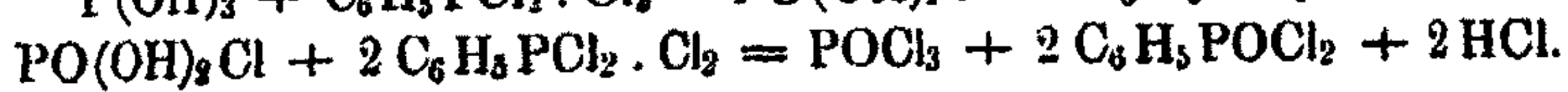
während die symmetrische Formel  $P(OH)_3$  Phosphortrichlorid und Phosphenyloxychlorid (neben Salzsäure) erwarten liess:



Es ging diesem Beweis aber so wie allen, die sich auf Umsetzungsbeziehungen stützen: durch andere Auslegung der Gleichungen wurde er hinfällig. Man konnte auch annehmen, dass das Phosphenyltetrachlorid zunächst wie freies Chlor wirke, indem es in dies und Phosphenylchlorid zerfalle:



und dies freie Chlor dann die phosphorige Säure oxydire<sup>1)</sup>:



Wir haben nun in anderer Weise die Constitution der genannten Säure festzustellen gesucht, indem wir die Säure in Aethylphosphinsäure überführten. Es ist schon früher ein ähnlicher Versuch von C. Zimmermann<sup>2)</sup> mit dem sogenannten Phosphorigsäureäthylester ausgeführt worden. Zimmermann zeigte, dass diesem Ester sicher die Constitution  $P(OC_2H_5)_3$  und nicht  $C_2H_5 PO(OC_2H_5)_2$  zukommt, da derselbe durch Verseifung nicht Aethylphosphinsäure und Alkohol, sondern phosphorige Säure und Alkohol liefert und in einer Sauerstoffatmosphäre glatt in Phosphorsäureäthylester  $OP(OC_2H_5)_3$  übergeht. Diese Thatsache beweist aber nichts bezüglich der Constitution der phosphorigen Säure selbst, da der Ester  $P(OC_2H_5)_3$  nicht aus dieser Säure, sondern aus Phosphortrichlorid und Natriumalkoholat erhalten wird. Die phosphorige Säure steht zu diesem Ester in einem ähnlichen Verhältniss wie die (hypothetische) schweflige Säure zum Schwefligsäureäthylester; erstere hat die Constitution  $H \cdot SO_2 \cdot OH$ , während der Ester, der aus dem Chlorid  $SOCl_2$  entsteht,  $SO(OC_2H_5)_2$  constituirt ist.

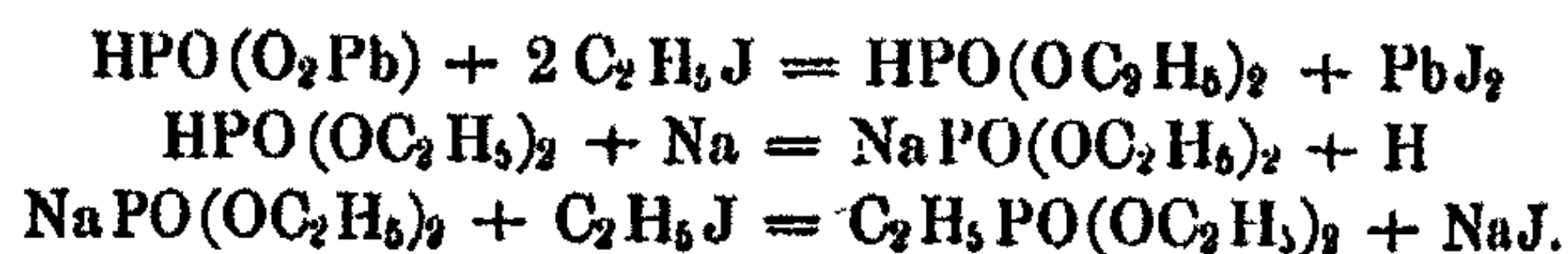
Aus der phosphorigen Säure selbst oder deren Salzen ist bis jetzt überhaupt kein Ester erhalten worden, nur aus dem Anhydrid  $P_2O_5$  oder  $P_4O_{10}$  erhielten Thorpe und North<sup>3)</sup> den sauren Ester  $(C_2H_5)_2 PO_3H$ . Wir haben nun, von dem Bleisalz  $PbPO_3H$  der Säure ausgehend, vermittle Jodäthyl denselben Ester  $(C_2H_5)_2 PO_3H$  erhalten. Auf diesen Ester liessen wir nun in ätherischer Lösung metallisches Natrium einwirken und setzten zu dem erhaltenen weissen Salz Jodäthyl. Es wurde auf diese Weise ein Ester von constantem Siedepunkt und der Zusammensetzung  $(C_2H_5)_3 PO_3$  erhalten, der von dem Phosphorigsäureäthylester  $P(OC_2H_5)_3$  ganz verschieden war, in-

<sup>1)</sup> Geuther, Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. (2) 3, 2. Suppl. S. 116; Jahresber. f. Chem. 1876, 200, 206.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 175, 1; diese Berichte 1874, 289.

<sup>3)</sup> Chem. Soc.-Journ. 1890, 634; auch Thorpe und Tutton das. S. 545.

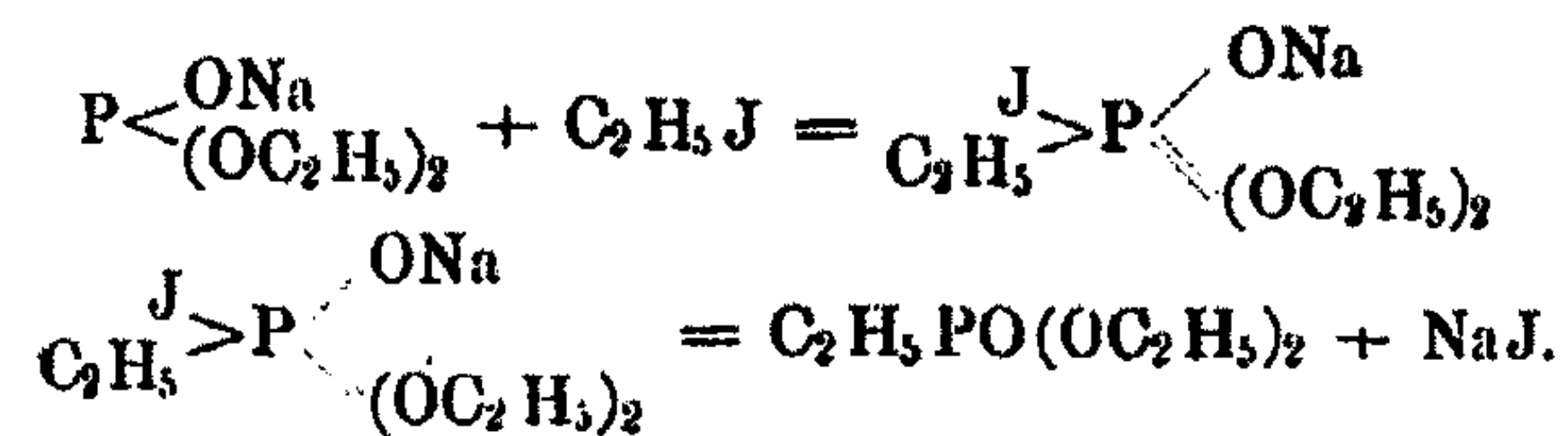
dem er nicht mehr wie dieser eine Quecksilberchloridlösung reduirte. Er erwies sich dagegen völlig identisch mit dem in anderer Weise (aus dem Chlorid  $C_2H_5POCl_2$ ) dargestellten Aethylester der Aethylphosphinsäure  $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$ . Es gelingt also leicht, die phosphorige Säure von ihrem Bleisalz aus in Aethylphosphinsäure  $C_2H_5PO(OH)_2$  überzuführen. Daraus geht aber (wenn man bei einfach und glatt verlaufenden Reactionen nicht ganz willkürlich molekulare Umlagerungen annehmen will) nothwendig hervor, dass die phosphorige Säure die Constitution  $HPO(OH)_2$  besitzt, indem die Umsetzungen nach den Gleichungen verlaufen:



Gegen diese Auffassung der Reaction liesse sich einwenden, dass zuerst das Salz  $PONa(OC_2H_5)_2$  entstehe:



dass dieses Salz alsdann Jodäthyl addire und nun eine Abspaltung von Jodnatrium eintrete:



Es wird jedoch in einer besonderen Abhandlung gezeigt werden, dass Aethoxylderivate des dreiwertigen Phosphors, wie z. B.  $P(OC_2H_5)_3$  wohl Jodmethyl unter bestimmten Bedingungen (Erhitzen auf über  $200^\circ$ ), aber nicht mehr oder doch nur sehr unvollständig Jodäthyl (ebenfalls nur bei hoher Temperatur) zu addiren vermögen. Es ist daher eine solche Aufnahme von Jodäthyl von einem Salz  $P \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \text{<} \\ (OC_2H_5)_2 \end{array}$  in glatter Weise bei Wasserbadtemperatur ganz ausgeschlossen.

#### Experimenteller Theil.

##### Phosphorigsäure-Diäthylester, $(C_2H_5)_2PO_2H$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 1 Mol. phosphorigsaures Blei und 2 Mol. Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren etwa 60 Stunden lang auf  $175^\circ$  erhitzt bzw. so lange, bis der Rohrinhalt gelbroth gefärbt war. Das phosphorigsaure Blei wurde aus dem Ammoniumsalz erhalten, das aus reiner, krystallisirter phosphoriger Säure durch Lösen in Wasser, Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit



und Verdunsten der Lösung im Exsiccator im trocknen, krystallisirten Zustande dargestellt wurde.

Die wässrige Lösung desselben wurde unter Umrühren in eine Lösung von essigsauerm Blei gegossen, welche etwas mehr, als die dem angewandten Ammoniumsalz entsprechende Menge an Bleisalz enthielt. Der entstandene Niederschlag von phosphorigsauerm Blei wurde zuerst durch häufiges Decantiren mit heissem Wasser und zuletzt durch Absaugen vollständig ausgewaschen, dann bei 100° getrocknet und das erhaltene staubtrockne Pulver im Exsiccator aufbewahrt. Das angewandte Jodäthyl wurde ebenfalls vorher mit Chlorcalcium getrocknet.

Die mit diesen absolut reinen und trocknen Materialien beschickten Glasröhren öffneten sich nach dem Erkalten unter starkem Druck. Der Inhalt wurde mit absolutem Aether ausgezogen, filtrirt und der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt. Es hinterblieb so eine dickliche Flüssigkeit, welche in einer verdünnten Kohlensäureatmosphäre (bei 15 mm) destillirt wurde, wobei zuerst etwas unverändertes Jodäthyl, dann bei 80 bis 85° der gesuchte Ester überging, während stets etwas phosphorige Säure zurückblieb, die durch Feuchtigkeit der Luft oder eine secundäre Reaction (welche auch durch den in den Glasröhren vorhandenen Druck angezeigt wird) gebildet war. Der Ester wurde dann nochmals in einer Kohlensäureatmosphäre unter gewöhnlichem Druck destillirt.

Analyse: Ber. Procente: C 34.78, H 7.97, P 22.46.  
Gef. » » 35.02, 34.59, » 8.27, 8.34, » 22.21.

Der Ester bildet eine leicht bewegliche, wasserhelle, bei 184 bis 185° unter gewöhnlichem Druck siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Das spec. Gewicht desselben ist 1.0555 bei 20.5°. Die durch Zersetzung des Esters mit Wasser entstehende Lösung reducirt Quecksilberchloridlösung leicht.

Der Ester ist mit dem von Thorpe und North<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Phosphorigsäureanhydrid auf Alkohol erhaltenen völlig identisch.

#### Aethylphosphinsäureäthylester, $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$

20 g des Phosphorigsäurediäthylesters wurden allmählich vermittelst eines Scheidetrichters zu einer dem Wasserstoff des angewandten Esters entsprechenden Menge fein zerschnittenen metallischen Natriums, welches sich in einem Kölbchen unter absolutem Aether befand, hinzugefügt.

Das Kölbchen war durch einen Vorstoss mit einem am anderen Ende durch ein Chlorcalciumrohr verschlossenen Rückflusskühler ver-

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Journ. 1890, 634.



bunden. Schon nach Verbrauch von etwa 5 g Ester hatte sich die Reaction so gesteigert, dass der Aether ins Sieden gerieth und es begann sich eine weisse krystallinische Masse auszuscheiden, deren Menge nach Zusatz der ganzen Menge des Esters zunahm. Zuletzt wurde das Ganze zur Vollendung der Reaction einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt und dann, nach dem Erkalten, die berechnete Menge (ganz trocknen) Jodäthyls hinzugefügt. Das Jodalkyl wirkt nur langsam ein, so dass man die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützen muss. Die ätherische Lösung wird alsdann von Jodnatrium abfiltrirt, der Aether verdunstet und der Rückstand in einer Kohlensäureatmosphäre bei 20 mm Druck destillirt. Es geht dabei zuerst etwas Jodäthyl, dann bei 90—95° der Ester über, der aber noch Spuren von Jodäthyl enthält, von denen er durch wiederholte Destillation zu befreien ist. Einige Tropfen des Esters in Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt, dürfen keine Trübung auf Zusatz von salpetersaurem Silber geben. Der Ester entsprach der Formel  $(C_2H_5)_3PO_3$ :

Analyse: Ber. für Procente: C 43.37, H 9.03, Br 18.67.  
 Gef. » » 43.15, » 9.37, » 18.80.

Er bildete eine wasserhelle, angenehm nach Aepfeln riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.025 bei 21° und siedete bei 198° unter gewöhnlichem Druck. Der Ester ist in wenig Wasser nur theilweise, in viel Wasser völlig löslich, indem eine Flüssigkeit entsteht, welche Quecksilberchlorid nicht reducirt und mit Magnesiumgemisch keinen Niederschlag giebt, also frei von phosphoriger Säure und Phosphorsäure ist.

Er unterscheidet sich also wesentlich von dem von Railton<sup>1)</sup> zuerst erhaltenen, von Zimmermann<sup>2)</sup> und Jaehne<sup>3)</sup> näher untersuchten Phosphorigsäureester, der ebenfalls die Zusammensetzung  $(C_2H_5)_3PO_3$  besitzt. Derselbe siedet bei 191°, hat ein spec. Gewicht von 1.075, riecht völlig anders und giebt mit Wasser eine Lösung, die Quecksilberchloridlösung beim Erwärmen stark reducirt. Auch wenn man zu einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid einige Tropfen des Esters setzt, scheidet sich Calomel und zwar sofort in reichlicher Menge aus. Dadurch unterscheiden sich beide Ester sehr charakteristisch, da, wie gesagt, der von uns erhaltene, mit Wasser zersetzt, keine Spur von Calomel aus der Quecksilberchloridlösung ausscheidet.

In dem Phosphorigsäureäthylester ist der Phosphor nur lose gebunden, so dass man denselben leicht durch Erhitzen mit Brom und

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 42, 348.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 175, 10.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 256, 272.

Wasser im zugeschmolzenen Rohr quantitativ in Phosphorsäure überführen kann. Als wir unseren Ester in gleicher Weise behandelten oder denselben mit Salpetersäure im zugeschmolzenem Rohr erhitzen, erhielten wir stets viel zu geringe und mit der Erhitzungstemperatur der Glasröhre wechselnde Mengen von Phosphorsäure. Quantitativ liess sich diese erst durch Erhitzen des Esters mit Kalk im Sauerstoffstrom (nach Brügelmann) bestimmen.

Danach konnte man mit Sicherheit annehmen, dass weder Phosphorigsäure- noch Phosphorsäure-Aethylester vorlag, sondern Aethylphosphinsäureäthylester gebildet worden war. Um dies jedoch noch weiter zu bestätigen, haben wir den (noch nicht bekannten) Aethylphosphinsäureäthylester in anderer Weise dargestellt, um ihn mit dem aus dem Diäthylphosphorigsäureester erhaltenen zu vergleichen.

Zu diesem Zwecke gingen wir von dem von Michaelis<sup>1)</sup> dargestellten Aethylchlorphosphin  $C_2H_5PCl_2$  aus, führten dies durch Zuleiten von Chlor in das Tetrachlorid und letzteres wiederum durch Schwefeldioxyd in das Aethyloxychlorphosphin oder Aethylphosphinsäurechlorid  $C_2H_5POCl_2$  über, das eine bei 175 bis 178° siedende Flüssigkeit darstellt. Aus diesem erhielten wir nun durch Einwirkung von Natriumalkoholat den gesuchten Ester, indem wir alkoholfreies Natriumalkoholat mit trockenem Aether übergossen und allmählich das Chlorid aus einem Scheidetrichter hinzutropfen liessen. Nach Beendigung der sehr lebhaft verlaufenden Reaction wurde die ätherische Flüssigkeit durch Decantiren und Filtriren von dem Kochsalzschlamme getrennt, der Aether abdestillirt und der Rückstand bei 20 mm in einer Kohlensäureatmosphäre destillirt.

Es wurde so ein Ester erhalten, der denselben Siedepunkt und nahezu dasselbe spec. Gewicht besass, wie der aus dem Diäthylphosphorigsäureester dargestellte und dessen wässrige Lösung ebenfalls weder Quecksilberchloridlösung reducirt, noch Magnesiumgemisch fällt. Die Reinheit des nach dieser Methode erhaltenen Esters ist natürlich abhängig von der Reinheit des angewandten Aethyloxychlorphosphins; enthielt dies noch Chlorür oder Phosphoroxchlorid, so ist der Ester mit Aethylphosphinigsäureester oder Phosphorsäureester verunreinigt.

Analyse: Ber. Procento: C 43.37, H 9.03, P 18.67.  
Gef. » » 42.78, » 9.07, » 18.15.

Danach kann kein Zweifel bestehen, dass der aus dem Diäthylphosphorigsäureester erhaltene Ester von der Zusammensetzung  $(C_2H_5)_3PO_3$  in der That mit dem Aethylphosphinsäureäthylester  $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$  identisch ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 2174.



Es ist uns also zum ersten Male gelungen, aus der phosphorigen Säure in ähnlicher Weise Aethylphosphinsäure zu erhalten, wie man aus der schwefligen Säure Aethylsulfosäure erhält und somit auch die Constitution beider Säuren auf die gleiche Basis zu stellen.

Rostock, 14. April 1897.

180. A. Michaelis und P. Graentz: Ueber die Thionyl-  
derivate der aliphatischen Diamine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 22. April.)

Der Eine<sup>1)</sup> von uns hat in einer ausführlichen Abhandlung gezeigt, dass sich in die primären Amine der verschiedensten Art an Stelle zweier Wasserstoffatome das Radical Thionyl einführen lässt. Auch bei den Diaminen der aromatischen Reihe ist dies von Buntrock<sup>2)</sup> nachgewiesen, indem dieser in der *p*- und *o*-Reihe wohlcharakterisirte Verbindungen von der Zusammensetzung  $C_6H_4 \begin{matrix} N:SO \\ < \\ N:SO \end{matrix}$  erhielt. Solche Dithionylamine waren dagegen in der aliphatischen Reihe noch nicht bekannt. Um festzustellen, ob dieselben überhaupt existiren und wenn dies der Fall, ob dieselben ebenso leicht veränderlich sind wie die der aliphatischen Monamine, haben wir die Einwirkung von Thionylchlorid sowie von Thionylanilin auf Aethylen- und Trimethyldiamin, sowie auf die salzsauren Salze dieser Basen untersucht.

Thionyläthylendiamin,  $SO:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:SO$ .

Das zur Darstellung dieser Verbindung nöthige wasserfreie Aethylendiamin wurde aus dem käuflichen Präparat erhalten, indem dies zunächst mit festem Aetzkali getrocknet und dann die abgegossene Base mit einem Ueberschuss von metallischem Natrium versetzt wurde. Sobald in der Kälte keine Einwirkung mehr erfolgte, wurde vorsichtig im Oelbade am Rückflusskühler erhitzt, wobei die anfangs flüssige Abscheidung allmählich fest wurde und dann das Aethylendiamin abdestillirt. Das Destillat wurde nochmals in gleicher Weise mit Natrium behandelt. Bei erneuter Destillation wurde nunmehr ein ganz wasserfreies, bei  $116.5^\circ$  siedendes Product erhalten, das beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrte, die bei  $8.5^\circ$  schmolz.

<sup>1)</sup> Michaelis, Ann. d. Chem. 274, 173.

<sup>2)</sup> Dasselbst S. 259.



Zur Darstellung der Thionylverbindung wurden 13.5 g dieses wasserfreien Aethylendiamins (3 Mol.) in ca. 200 ccm trocknen Aethers suspendirt (eine klare Lösung findet nicht statt) und unter Kühlung mit Eis und Kochsalz und unter fortwährendem Umschütteln 17.8 g Thionylchlorid (2 Mol.) tropfenweise hinzugefügt. Es entstand dabei unter lebhafter Reaction sofort ein hellgelber Niederschlag, der sich als salzsaures Aethylendiamin erwies, während das gebildete Thionyläthylendiamin in Lösung ging. Zur Vollendung der Reaction und um den sehr voluminösen Niederschlag dichter und leichter auswaschbar zu machen, wurde das Ganze zuletzt am Rückflusskühler eine halbe Stunde lang erhitzt, filtrirt und schnell mit trockenem Aether nachgewaschen. Nachdem der Aether vom Filtrat aus dem Wasserbade abdestillirt worden war, wurde der rothbraune dickliche Rückstand der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen, wobei zuerst etwas unverändertes Thionylchlorid, dann (unter 25 mm Druck) zwischen 92 und 95° ein noch etwas chlorhaltiges Product und darauf das reine Thionyläthylendiamin übergang. Eine Schwefelbestimmung zeigte, dass in der Verbindung zwei Thionylreste enthalten waren.

Analys. Ber. für  $C_2H_4N_2S_2O_2$ .

Procente: S 42.10.

Gef. » » 41.96.

Die Verbindung entsteht nach der Gleichung:



Das Thionyläthylendiamin bildet eine hellgelbe, etwas dickliche Flüssigkeit von stechendem, an Chlorkalk erinnerndem und zugleich etwas aromatischem Geruch, welche unter 25 mm Druck bei 100° siedet und beim Abkühlen zu einer gelben Krystallmasse erstarrt, die bei 5.5° schmilzt. Beim Aufbewahren, auch in vollständig geschlossenen bezw. zugeschmolzenen Gefässen, tritt allmählich unter Braunfärbung eine vollkommene Verharzung ein, wie dies bei den Thionylaminen der primären aliphatischen Monamine [der Fall ist, während sich die aromatischen Thionylamine unverändert aufbewahren lassen.

In Wasser sinken die Tropfen des Thionyläthylendiamins unter und gehen dann allmählich in Lösung. Versetzt man diese mit verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich schweflige Säure, versetzt man sie mit Natronlauge und erwärmt, so tritt der Geruch des Aethylendiamins auf.

In Alkohol ist die Thionylverbindung leicht löslich. Versetzt man diese Lösung mit etwas Benzaldehyd, so entsteht ein weisser Niederschlag unter lebhafter Erwärmung, der die unten beschriebene Benzaldehydäthylenthionaminsäure darstellt.

Auf salzsaures Aethylendiamin (in Benzol suspendirt) wirkt das Thionylchlorid etwas, aber nur sehr wenig ein, doch wird so that-

stichlich Thionyläthylendiamin gebildet, das durch Destillation isolirt wurde.

Thionylanilin (in Aether gelöst) wirkt auf Aethylendiamin sehr energisch unter Bildung eines sehr leicht veränderlichen, gelben Niederschlages ein. Aus dem Filtrat liess sich jedoch kein Thionyläthylendiamin isoliren.

#### Aethylenthionaminsäure und Derivate.

Trocknes Schwefeldioxyd wirkt auf Aethylendiamin sehr heftig ein, indem als Endproduct eine dunkle harzige Masse entsteht. Verdünnt bzw. suspendirt man die Base in trockenem Aether, so entsteht durch Schwefeldioxyd ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich leicht gelb färbt und nach dem Trocknen im Vacuum-exsiccator neben Phosphorpentoxyd eine leichte, sehr hygroskopische Masse bildet. Die Verbindung verliert anfangs beständig Schwefeldioxyd und entspricht nach einiger Zeit der Formel  $C_2H_4(NH_2)_2, SO_2$ . Vier Analysen von Material, das dem Exsiccator zu verschiedenen Zeiten entnommen wurde, gaben folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_2H_4N_2H_4, 2SO_2$ . Procente: 834.00.

Ber. für  $C_2H_4N_2H_4, SO_2$ . » » 25.80.

Gef. » » 29.60, 27.50, 26.90, 25.91.

Es entsteht danach offenbar zuerst die Verbindung  $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}, 2SO_2$

oder die Aethylendithionaminsäure  $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup NHSO_2H \\ \diagdown NHSO_2H \end{matrix}$ , die aber rasch

Schwefeldioxyd verliert, um in die beständige Verbindung  $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}, SO_2$

überzugehen, welche entsprechend dem früher Angeführten<sup>1)</sup> als inneres Salz der Aethylenthionaminsäure zu betrachten ist.



Das Salz ist eine weisse, sehr hygroskopische Masse, die beim Erhitzen ohne zu schmelzen unter Gasentwicklung und Schwärzung Zersetzung erleidet.

Erhitzt man eine wässrige Lösung von Schwefeldioxyd mit Aethylendiamin im zugeschmolzenen Rohr auf 160–180°, so bildet

sich freier Schwefel; es wird aber kein Piazthiol  $\begin{matrix} CH_2 \cdot N \\ | \\ CH_2 \cdot N \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} S$  gebildet,

ebenso wenig wie nach Hinsberg<sup>2)</sup> durch Einwirkung von seleniger Säure auf Aethylendiamin ein Piaselenol entsteht.

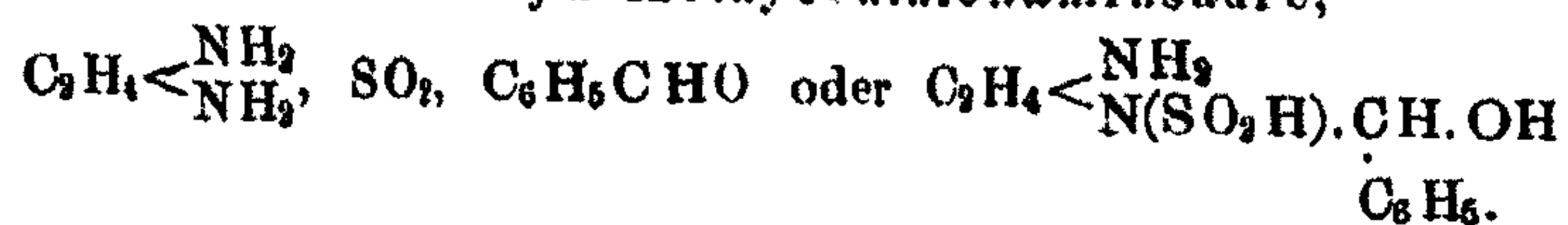
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 274, 183.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 2896.



Bei weitem beständiger, als die Aethylthionaminsäure sind die Verbindungen derselben mit Aldehyden.

Benzaldehyd-Aethylthionaminsäure,



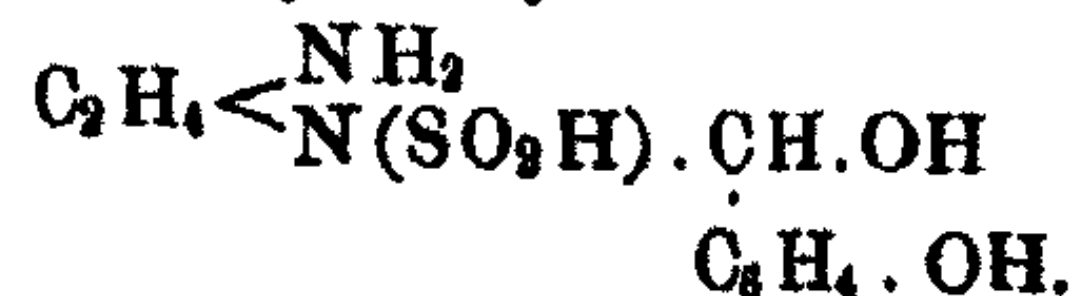
Eine Lösung von Aethylendiamin in Alkohol wurde mit Schwefeldioxyd gesättigt, die äquivalente Menge Benzaldehyd hinzugesetzt und alsdann das Lösungsmittel verdunstet. Es hinterblieb ein gelblich-weisses, krystallinisches Pulver, das mit Aether gewaschen und aus heissem absoluten Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Analyse führte zu obiger Formel.

Analyse: Ber. Procente: C 46.96, H 6.09, N 12.17, S 13.91.  
Gef. » 46.63, » 6.38, » 12.57, » 14.10.

Die Verbindung bildet kleine weisse Blättchen, die bei 169° schmelzen, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer, in Aether, Benzol u. s. w. nicht löslich sind.

Die wässrige Lösung zersetzt sich in der Kälte allmählich, beim Erwärmen schnell. Beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entweicht Schwefeldioxyd.

Salicylaldehydäethylthionaminsäure,

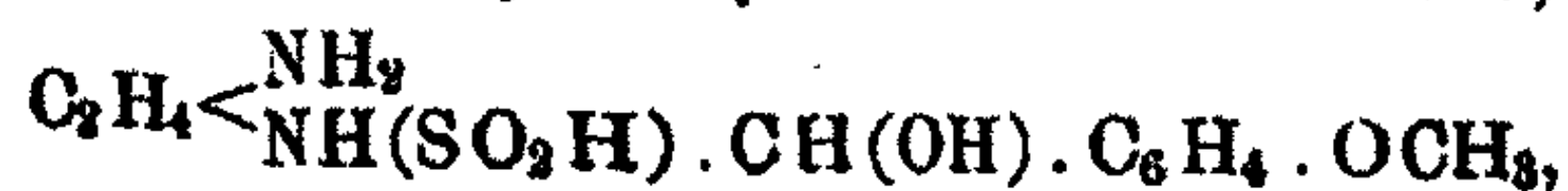


Verdunstet man eine mit Schwefeldioxyd gesättigte alkoholische Lösung von Aethylendiamin, die mit der entsprechenden Menge von Salicylaldehyd versetzt war, so hinterbleibt nur eine syrupöse Masse, aus der sich nichts Krystallinisches ausscheidet. Fügt man aber zu der Lösung viel Aether, so entsteht ein hellgelber, leicht zähflüssig werdender Niederschlag, der auf einer Thonplatte im Exsiccator getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Analyse: Ber. Procente: S 13.00.  
Gef. » » 13.40.

Die Verbindung bildet ein hellgelbes, krystallinisches, hygroskopisches Pulver, das in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich ist. Es zersetzt sich beim Erhitzen, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen.

Anisaldehydäethylthionaminsäure,



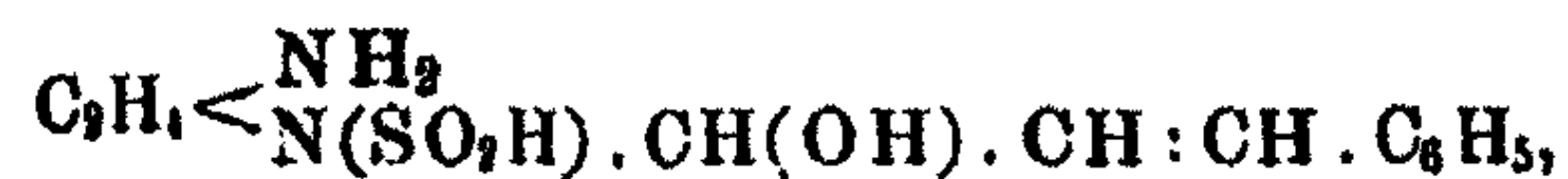
scheidet sich auf Zusatz von Anisaldehyd zu einer alkoholischen Lösung von schwefligsaurem Aethylendiamin als krystallinisches Pulver



aus, das aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Es bildet weisse kleine Nadelchen, die bei 166° schmelzen.,

Analyse: Ber. Procente: C 46.15, H 6.16, N 10.77, S 12.80.  
Gef. » » 45.80, » 6.37, » 10.64, » 12.12.

Die entsprechende Zimmtaldehydverbindung,



bildet einen schwach gelb gefärbten Niederschlag, der sich nicht unverändert umkrystallisiren lässt und bei 165° unter Zersetzung und Aufschäumen schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: S 12.5.  
Gef. » » 11.9.

Mit Furfurol giebt eine alkoholische Lösung von Aethylen-diaminsulfid eine braune harzige Fällung, die auf Thonplatten gestrichen, im Exsiccator neben Schwefelsäure und Natronkalk in ein schmutzig-braunes Pulver übergeht. Durch Lösen in viel heissem Alkohol erhält man die Verbindung in kurzen, gelbbraunen, zu Sternen vereinigten Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_2H_4(NH_2)_2, (SO_2), (C_4H_2O \cdot CHO)$ .  
Procente: C 38.18, H 5.45.  
Gef. » » 38.20, » 5.60.

Die Verbindung schmilzt bei 153°.

**Thionyltrimethylendiamin,  $SO : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : SO$ .**

Das Trimethylendiamin wurde nach der Vorschrift von E. Fischer und Koch<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf alkoholisches Ammoniak in guter Ausbeute gewonnen und wie bei Aethylen-diamin angegeben durch Destillation über Natrium wasserfrei erhalten. Es ist in Aether leicht löslich.

Die Darstellung der Thionylverbindung erfolgte in ganz ähnlicher Weise wie bei dem entsprechenden Thionylamin des Aethylen-diamins angegeben, unter Anwendung von 23.8 g Thionylchlorid, die mit 50 ccm trockenem Aether verdünnt waren, und 22.2 g Trimethylendiamin, die wir in 300 ccm trockenem Aethers gelöst hatten. Das sich ausscheidende salzsaure Salz der Base färbt sich zuletzt dunkelbraun, ballt sich zusammen und setzt sich fest zu Boden, so dass sich die ätherische Lösung leicht filtriren lässt.

Das Thionyltrimethylendiamin,  $C_3H_6(N : SO)_2$ , bildet eine goldgelbe Flüssigkeit, die unter 26 mm Druck bei 117° siedet und einen stechenden und zugleich etwas aromatischen Geruch besitzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1799.

Beim Abkühlen in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrt es nicht. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. Procente: S 38.55.

Gef. » » 38.24.

In Wasser sinkt das Dithionylamin unter, ganz wie die Aethylenverbindung, indem allmählich Lösung eintritt, in welcher einerseits leicht schweflige Säure, andererseits Trimethyldiamin nachzuweisen ist. Auf Zusatz von Benzaldehyd zu der alkoholischen Lösung tritt auch hier Abscheidung einer Aldehydthionaminsäure ein.

#### Trimethylenthionaminsäure und Derivate.

Das Trimethyldiamin verhält sich gegen Schwefeldioxyd ganz ähnlich wie das Aethylendiamin. Das trockne Gas verharzt die Verbindung, wenn sie unverdünnt ist; leitet man es in eine alkoholische Lösung, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich bei weiterem Einleiten des Gases wieder löst. Es bildet sich wahrscheinlich eine Thionaminsäure, die sich jedoch nicht isoliren liess.

Versetzt man die klare, mit Schwefeldioxyd gesättigte, alkoholische Lösung des Trimethyldiamins mit aromatischen Aldehyden, so entstehen entweder sogleich oder auf Zusatz von Aether Niederschläge, die eine Verbindung gleicher Moleküle der Base, Schwefeldioxyd und Aldehyd darstellen.

Die Benzaldehydverbindung,  $C_6H_5 \left\langle \begin{array}{l} NH_2 \\ N(SO_2H) \end{array} \right. .CH(OH).C_6H_5$  schmilzt bei  $102^\circ$  (Ber. Proc. S 13.11, Gef. 13.6), die Salicylaldehydverbindung bildet ein citrongelbes, sehr hygroskopisches Pulver, das bei  $104^\circ$  schmilzt (Ber. Proc. S 12.3, Gef. 12.5), die Anis- und Zimmt-Aldehydverbindung sind ebenfalls sehr hygroskopisch und schmelzen unter Zersetzung. Ganz ähnlich verhält sich auch die Verbindung mit Furfurol.

Aus diesen Untersuchungen geht also hervor, dass auch die aliphatischen Diamine wohlcharakterisirte Thionyl-Verbindungen zu bilden im Stande sind.

Rostock, den 20. April 1897.

181. A. Arnold: Zur Kenntniss der Ketonhydrazone  
aromatischer Hydrazine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 22. April.)

Das von Reisenegger<sup>1)</sup> zuerst dargestellte Acetonphenylhydrazon bildet nach diesem bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit. Später beobachteten Michaelis und Schmidt<sup>2)</sup>, dass die Verbindung beim Abkühlen erstarrt, und gaben den Schmelzpunkt zu 16° an. Bei Darstellung grösserer Mengen des Hydrazons beobachteten sowohl Vahle<sup>3)</sup> als ich, dass diese Verbindung unter verschiedenen Bedingungen fest wird. Sehr leicht erstarrt dieselbe bei Gegenwart von wenig Wasser, indem ein Hydrat entsteht, das nach einer Analyse von Vahle nahezu die Zusammensetzung  $C_6H_5.NH.N:C(CH_3)_2 + H_2O$  besitzt und gelbe bei 15 bis 16° schmelzende Krystalle bildet. Schwieriger erstarrt dagegen das reine Hydrazon. Mitunter wird dasselbe schon bei der Destillation im Vacuum in der Vorlage fest, mitunter bleibt es lange Zeit überschmolzen und erstarrt erst beim längeren Stehen. Immer erstarrt es sofort (unter fühlbarer Erwärmung), wenn man in das obige Hydrazon einen Krystall der festen Verbindung einträgt. Das feste reine Acetonphenylhydrazon schmilzt bei 42°, also erheblich höher, als das Hydrat.

Wie früher Michaelis und Schmidt<sup>4)</sup> nachgewiesen haben, ist das Acetonphenylhydrazon eine schwache Base, die sich mit Halogenwasserstoff zu krystallisirten Salzen verbindet. Wie Vahle gezeigt hat, vereinigt es sich leicht mit Phenylsenföl zu einer festen krystallisirten Verbindung  $C_6H_5.NH.CS.N(C_6H_5).N:C(CH_3)_2$ . Ich habe diese Verbindung nochmals dargestellt und analysirt und kaundie Angaben Vahle's durchaus bestätigen. Merkwürdigerweise verhält sich das Acetonphenylhydrazon ganz anders gegen das Phenylisocyanat. Beide Substanzen wirken schon in der Kälte aufeinander ein und sehr lebhaft beim gelinden Erwärmen. Das Endproduct bildet eine hellbraune Masse, welche durch Behandeln mit absolutem Alkohol ein weisses Pulver liefert, das sich aus sehr viel beissen Alkohol umkrystallisiren lässt. Man erhält so eine weisse, aus feinen Nadeln bestehende Masse, die bei 196° schmilzt und in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Die Verbindung ist sehr schwer verbrennlich und gab bei der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung nicht ganz übereinstimmende Zahlen; der Stickstoffgehalt ergab sich zu 16.56 bis 16.62 Proc. Eine Substanz von denselben Eigenschaften erhält man

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 662.      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem 252, 305.

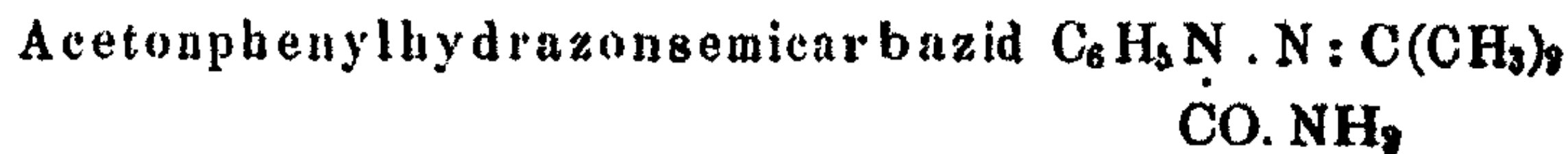
<sup>3)</sup> Inaugural-Dissertation desselben, Rostock 1893.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 252, 306.      <sup>5)</sup> Diese Berichte 27, 1513.



auch beim Erwärmen des Phenylhydrazons vom Methyläthylketon und des Aethylidenphenylhydrazons mit Phenylisocyanat. Die Bildung derselben Verbindung aus den Condensationsproducten des Phenylhydrazins mit Dimethylketon, Methyläthylketon und Acetaldehyd wäre denkbar, wenn die Kohlenwasserstoffe  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  oder Wasserstoff  $\text{H}_2$  austreten, doch erscheinen solche Speculationen erst auf Grund weiterer experimenteller Untersuchungen zulässig.

Dagegen vereinigt sich das Acetonphenylhydrazon leicht mit Isoeyansäure zu einem einfachen, sehr wohl charakterisirten Körper.



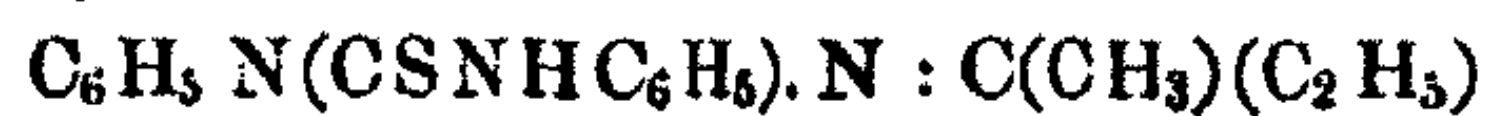
Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man 1 Mol. des reinen Acetonphenylhydrazons mit 1 Mol. Salzsäure (in verdünnter titrirter Lösung) zusammen und setzt unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen 1 Mol. fein pulverisirten cyansauren Kaliums hinzu. Die gebildete feste krystallinische Masse wird alsdann abfiltrirt, ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 62.82, H 6.80, N 21.99.  
Gef. » » 62.52, » 6.90, » 22.34.

Das Semicarbazid krystallisirt in weissen Nadeln, die bei  $140^\circ$  schmelzen und in Alkohol leicht, in Aether und Benzol schwerer löslich sind. Durch Kochen mit Wasser geht die Verbindung unter Abspaltung von Aceton in Phenylhydrazinsemicarbazid über.

Auch einige Derivate des Methyläthylketonphenylhydrazons habe ich dargestellt. Das Hydrazon selbst ist bereits von E. Fischer<sup>1)</sup> erhalten worden und wurde nach den Angaben des letzteren dargestellt. Es bildet ein bei  $190^\circ$  unter 100 mm Druck siedendes hellgelbes Oel, das auch bei längerem Abkühlen und Reiben der Gefässwände mit einem Glasstab nicht erstarrt.

Das Phenylsulfosemicarbazid,



wurde erhalten, indem gleiche Mengen des Hydrazons und Phenylsenföls 6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf  $120^\circ$  erhitzt wurden. Das Reactionsproduct bildete eine braune Masse, die in absolutem Alkohol gelöst, nach längerem Stehen Krystalle lieferte, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel rein waren.

Analyse: Ber. Procente: C 68.68, H 6.39, S 10.77.  
Gef. » » 68.42, » 6.25, » 10.92.

Die Verbindung bildet feine Nadeln, die bei  $174^\circ$  schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol usw. löslich sind. Verdünnte Natronlauge löst die Verbindung nicht, wohl aber verdünnte Schwefelsäure beim

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 236. 129.

Erwärmen. Auf Zusatz von viel Wasser oder beim Neutralisiren mit Alkali fällt der ursprüngliche Körper wieder aus.

Das Phenylsemicarbazid,  $C_6H_5.N.N:C \begin{matrix} CH_3 \\ < \\ C_2H_5 \end{matrix}$  in derselben  
CO. NH<sub>2</sub>

Weise wie das entsprechende Derivat des Acetonphenylhydrazons durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumcyanat erhalten, bildet feine Blättchen, die bei 168° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 64.39, H 7.31.

Gef. » » 64.24, » 7.17.

#### Derivate des Aceton-*p*-tolylhydrazons.

Das Aceton-*p*-tolylhydrazon  $(CH_3)_2C_6H_4.NH.N:C(CH_3)_2$  wurde von Raschen<sup>1)</sup> durch Erwärmen von *p*-Tolylhydrazin mit Aceton auf dem Wasserbade erhalten.

Ich habe zunächst einige Salze desselben dargestellt.

Das salzsaure Salz  $(CH_3)_2C_6H_4.NH.N:C(CH_3)_2.HCl$  wird erhalten, indem man zu einer ätherischen Lösung des Hydrazons unter Vermeidung eines Ueberschusses tropfenweise conc. Salzsäure setzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Das abgeschiedene Salz wird alsdann abfiltrirt und mit reinem Aether gewaschen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 18.88.

Gef. » » 18.01.

Die Verbindung bildet feine Nadeln, die bei 135° schmelzen.

Das bromwasserstoffsäure Salz  $(CH_3)_2.C_6H_4.NH.N:C(CH_3)_2.HBr$  bildet, in entsprechender Weise erhalten, ebenfalls Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 195° liegt.

Analyse: Ber. Procente: Br 32.92.

Gef. » » 33.20.

Auch ein salpetersaures Salz  $(CH_3)_2.C_6H_4.NH.N:C(CH_3)_2.HNO_3$  lässt sich in gleicher Weise in krystallisirtem Zustande darstellen.

Analyse: Ber. Procente: N 18.66.

Gef. » » N 19.05.

Ein Phenylsulfosemicarbazid,  $(CH_3).C_6H_4.N.N:C(CH_3)_2$   
CSNH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

wird aus dem Hydrazon und Phenylsenföf durch Erhitzen der molekularen Mengen während 6 Stunden auf 120° und Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Alkohol erhalten.

Analyse: Ber. Procente: N 14.14.

Gef. » » 13.81.

Es bildet weisse, bei 164° schmelzende Nadeln.

Rostock, 16. April 1897.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 239, 227.

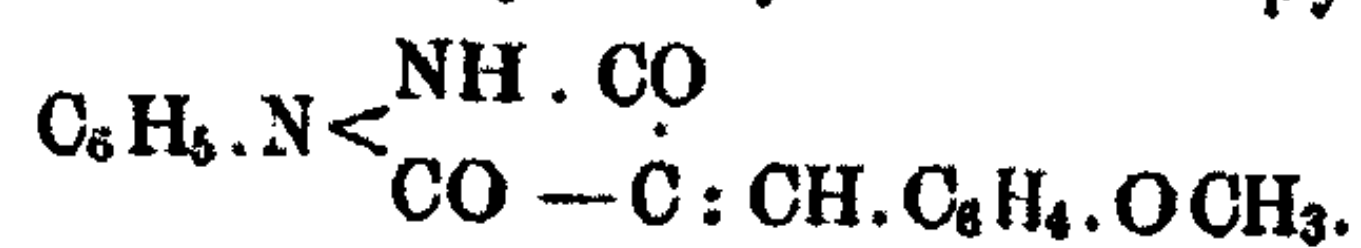
182. Th. Asher: Ueber einige Derivate des 1-Phenyl-3.5-pyrazolidons und über das 1-*p*-Tolyl-3.5-pyrazolidon.

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

(Eingegangen am 22. April.)

A. Michaelis und R. Burmeister<sup>1)</sup> haben früher durch Einwirkung von Alkali auf Malonylesterphenylhydrazid eine wohlcharakterisirte ringförmige Verbindung, das 1-Phenyl-3.5-pyrazolidon erhalten, das zum Malonsäureester in einem ähnlichen Verhältniss steht, wie das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon zum Acetessigester. Ich habe einige weitere Derivate dieser schönen Verbindung untersucht und das entsprechende *p*-Tolylpyrazolidon dargestellt.

1-Phenyl-4-methoxybenzyliden-3.5-pyrazolidon.



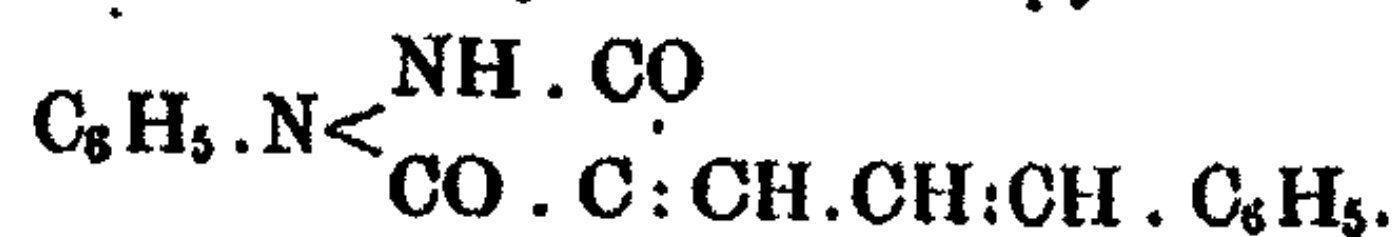
Die Verbindung wird leicht durch Erhitzen von Phenylpyrazolidon mit überschüssigem Anisaldehyd erhalten. Das Pyrazolidon löst sich dabei mit rother Farbe klar auf, und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Brei rother Nadeln. Diese werden abgesogen, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: N 9.52.

Gef. » » 9.95.

Die Verbindung bildet gelbrothe Nadeln, die bei 246° schmelzen und in Wasser nicht, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol und in Eisessig leicht löslich sind.

1-Phenyl-4-styrylen-3.5-pyrazolidon.



Wird wie die vorhergehende Verbindung unter Anwendung von Zimmtaldehyd erhalten und bildet dunkelrothe Nadeln, die bei 252° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 9.65,

Gef. » » 9.73,

1-Phenyl-4-dibrom-3.5-pyrazolidon,



Das Dibromid wird dargestellt, indem man das Pyrazolidon in Chloroform löst und das doppelte Gewicht Brom hinzufügt. Nachdem man das Ganze noch kurze Zeit erwärmt hat, lässt man das Lösungsmittel

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1502.



verdunsten, wobei sich ein dickes gelbes Oel ausscheidet, das nach längerem Stehen erstarrt. Der feste Körper wird mit wenig kaltem Alkohol verrieben, wobei ein krystallinischer Rückstand hinterbleibt, der abgesogen und aus warmem Alkohol umkrystallisirt wird.

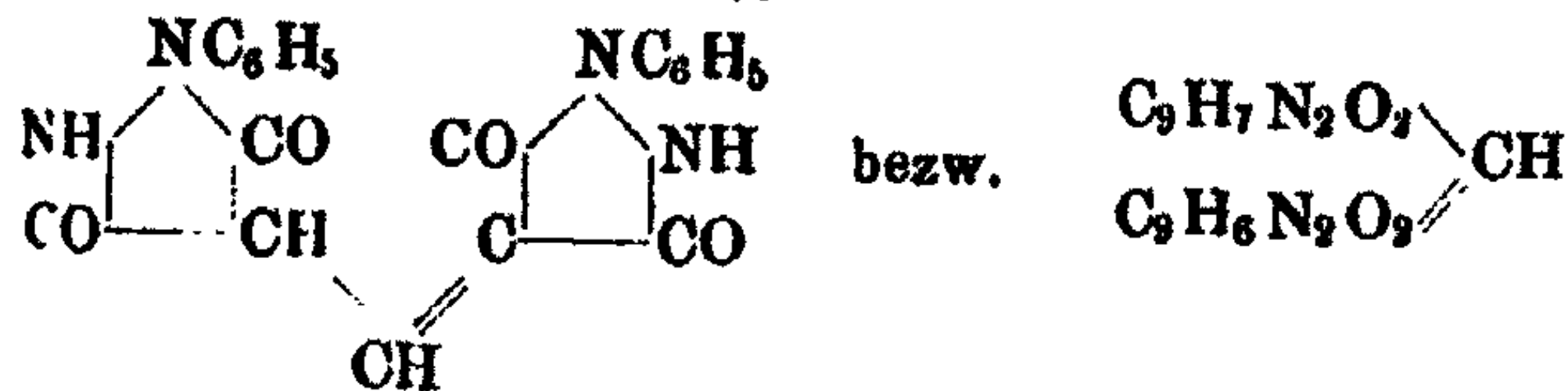
Analyse: Ber. Procente Br 47.90.

Gef. » » 47.65.

Das Dibromphenylpyrazolidon bildet goldgelbe Nadeln, die bei 243° schmelzen und in Wasser nicht, in Aether etwas, in heissem Alkohol und Chloroform leicht löslich sind. Die Verbindung löst sich ferner leicht in verdünnter Natronlauge und wird aus dieser Lösung durch Säuren fast unverändert wieder ausgefällt.

Kocht man die alkalische Lösung des Phenylpyrazolidons einige Zeit mit Chloroform am Rückflusskühler, so geht letzteres unter Rothfärbung der alkalischen Flüssigkeit in Lösung und es fällt Salzsäure aus letzterer ein chlorfreies Condensationsproduct in Gestalt eines voluminösen gelben Niederschlages, der aus Eisessig umkrystallisirt wird. Man erhält so gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 303°.

Die Analyse dieser Substanz lässt es unentschieden, ob hier eine Verbindung  $\text{CH}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$  oder:



vorliegt.

Analyse: Ber. für  $\text{CH}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$  Proc.: C 62.45, H 4.09, N 15.6.

» »  $\text{CH} \begin{array}{l} \text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2 \\ \text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 \end{array}$  » » 62.98, » 3.87, » 15.47.

Gef. » » 62.81, » 4.20, » 15.58.

Es walten hier also ganz ähnliche Verhältnisse, wie bei dem Verhalten des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon von Knorr gegen Chloroform<sup>1)</sup>.

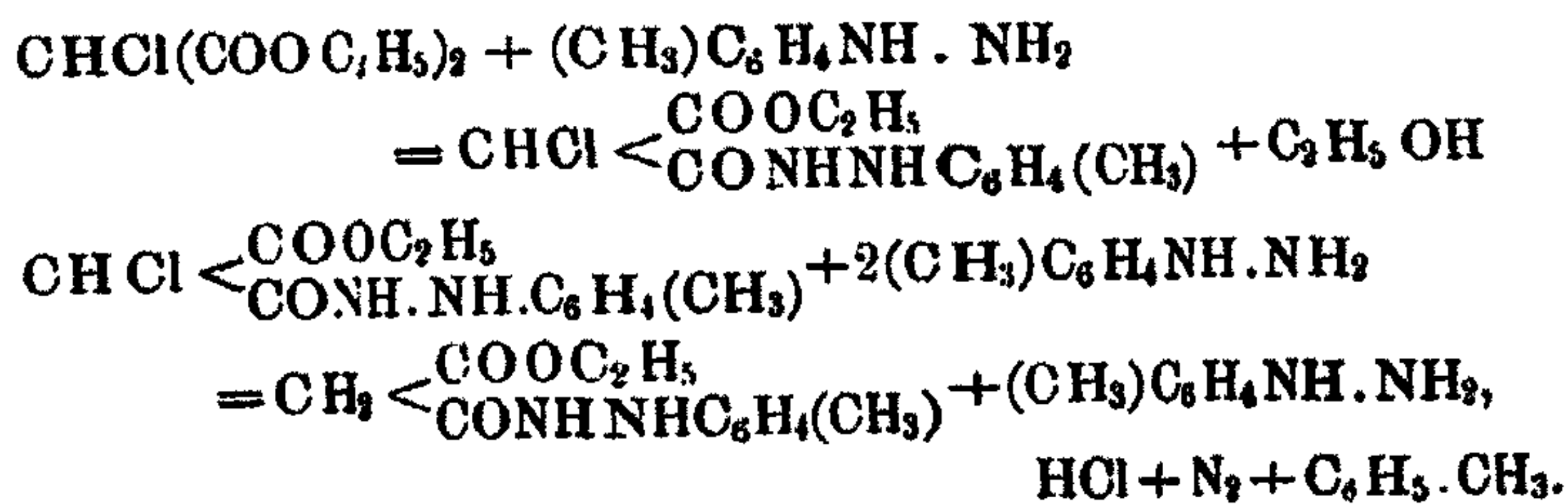


Diese schön krystallisirende, reactionsfähige Verbindung wird analog dem Phenylpyrazolidon durch Verseifen des Malonsäureesterparatolylhydrazides erhalten, welches selbst durch Einwirkung von *p*-Tolylhydrazin auf Chlormalonsäureester entsteht. Da sich das Hydrazid nicht isoliren lässt, so behandelt man das von ausgeschiedenem salzsaurem Tolylhydrazin getrennte Reactionsproduct direct mit Natronlauge und fällt aus der filtrirten alkalischen Flüssigkeit das Pyrazolidon mit Salzsäure.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 288, 184.

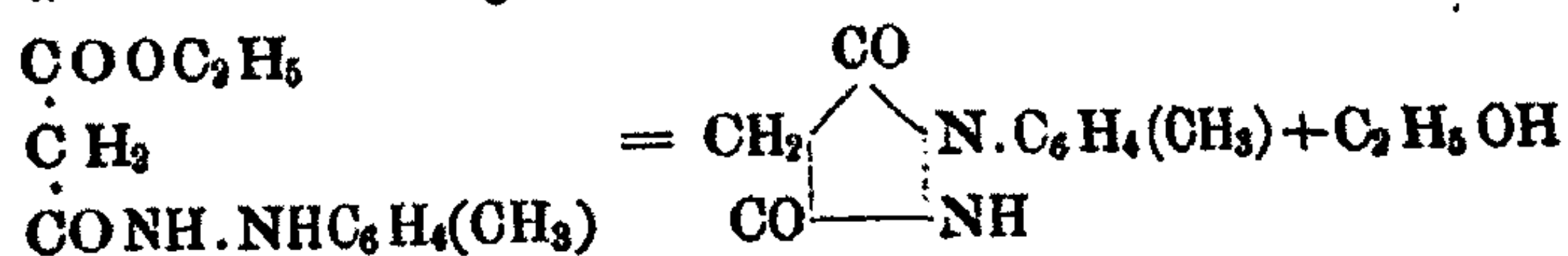
Man verfährt am besten in folgender Weise:

100 g *p*-Tolylhydrazin (3 Mol.) werden mit 55 g Chlormalonsäureester (1 Mol.) übergossen und das Gemisch unter häufigem Umschütteln mehrere Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Schon nach kurzer Zeit beginnt unter schwacher Wärmeentwicklung ein Entweichen von Stickstoff, das Gemisch fängt an, sich zu verflüssigen und bildet später, so lange noch Gasentwicklung bemerkbar ist, ein fast klares, dunkelrothes Oel, das erst zum Schluss der Reaction zu einem dicken Brei von salzsaurem *p*-Tolylhydrazin erstarrt. Nachdem die Reaction beendet ist, bringt man den Brei auf ein Filter, saugt die Flüssigkeit vom salzsaurem Tolylhydrazin ab und wäscht so lange mit Aether nach, bis letzteres vollkommen weiss ist. In der ätherischen Lösung ist nun das Malonylestertolylhydrazid enthalten, welches auch beim Verdunsten des Aethers nicht auskrystallisirt. Es entsteht, indem zuerst ein Oxäthyl des Chlormalonsäureesters durch einen Tolylhydrazinrest ersetzt und alsdann das Chloratom durch Wasserstoff substituirt wird, wobei 1 Mol. Tolylhydrazin unter Bildung von Salzsäure, Stickstoff und Toluol zerfällt:



Zur Darstellung des Pyrazolidons schüttelt man die ätherische Lösung im Scheidetrichter mit verdünnter Natronlauge wiederholt aus und neutralisirt die klare alkalische Flüssigkeit unter Abkühlung mit verdünnter Salzsäure. Das in Form eines Krystallbreies ausgeschiedene Pyrazolidon wird auf dem Saugfilter von der anhaftenden Flüssigkeit befreit, abgepresst und mehrfach aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wobei die anfangs goldgelb gefärbten Blättchen weiss werden.

Die Bildung des Pyrazolidons erfolgt unter Abspaltung von Alkohol nach der Gleichung:



Analyse: Ber. Procents: C 63.16, H 5.26, N 14.74.  
Gef. » » 62.93, 63.07, » 5.44, 5.55, » 14.89, 14.86.

Das 1-*p*-Tolyl-3.5-pyrazolidon bildet weisse Blättchen, die bei 204° schmelzen, und ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem

Aether und in Alkohol. Aus Benzol, in dem es nur wenig löslich ist, krystallisirt es in flachen Nadeln. In Ammoniakflüssigkeit löst es sich leicht auf, scheidet sich aber beim Verdunsten derselben unverändert wieder aus, während das Phenylpyrazolidon ein Ammoniumsalz bildet.

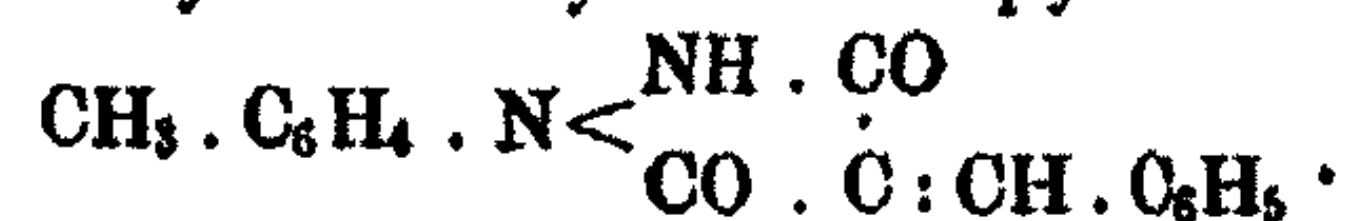
Ein basisches Bleisalz,  $C_{10}H_9N_2O_2 \cdot Pb \cdot OH$  wird erhalten, indem man die Lösung des Pyrazolidons in Ammoniakflüssigkeit vorsichtig mit Essigsäure neutralisirt und alsdann eine heisse wässrige Lösung von essigsaurem Blei hinzufügt. Es entsteht ein gelber Niederschlag, der mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet ein gelbbraunes Pulver bildet.

Analyse: Ber. Procents: Pb 50.05.

Gef. » » 50.76.

Aldehyde und Ketone condensiren sich leicht unter Wasseraustritt mit dem Pyrazolidon, indem sehr beständige, gefärbte Körper entstehen.

1-*p*-Tolyl-4-benzyliden-3.5-pyrazolidon,



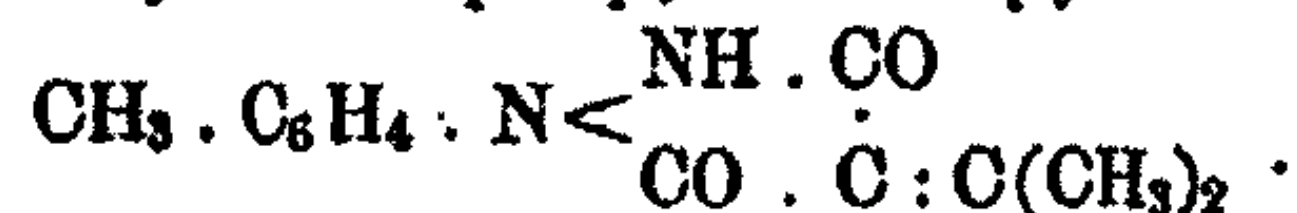
Erwärmt man das Pyrazolidon mit etwas mehr, als der berechneten Menge Benzaldehyd, so entsteht unter Abscheidung von Wasser eine dunkelrothe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem Brei von dunkelrothen Nadeln erstarrt. Diese werden auf einem Filter gesammelt, mit Aether gewaschen und aus heissem Eisessig umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procents: N 10.07.

Gef. » » 10.13.

Die Verbindung schmilzt bei 253°.

1-*p*-Tolyl-4-isopropyliden-3.5-pyrazolidon,



Zur Darstellung dieser Verbindung ist es nöthig, das Pyrazolidon am Rückflusskühler eine Zeit lang mit überschüssigem Aceton zu kochen, wobei ersteres mit gelber Farbe in Lösung geht. Beim Stehen oder Verdunsten der Flüssigkeit scheidet sich die neue Verbindung in gelben Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt werden und bei 174° schmelzen.

Analyse: Ber. Procents: N 12.51.

Gef. » » 12.17.

1-*p*-Tolyl-4-isonitroso-3.5-pyrazolidon,



Versetzt man eine Lösung des Tolyipyrazolidons in verdünnter Natronlauge mit der berechneten Menge Natriumnitrit und giesst die

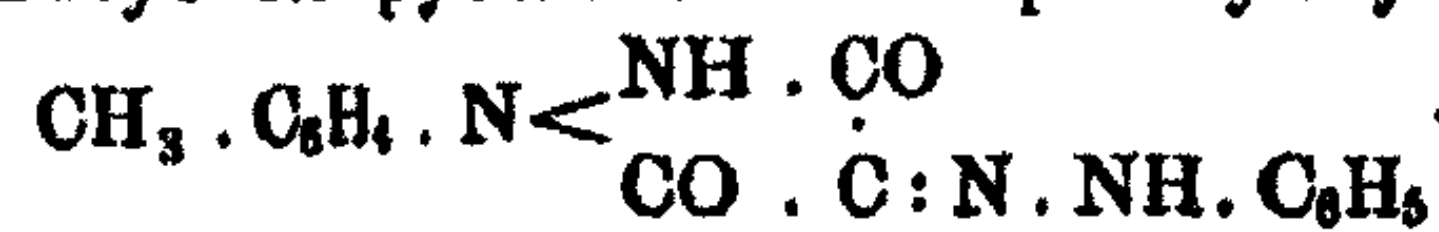


durch Eis gekühlte Lösung in ebenfalls gekühlte, verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich die Isonitrosoverbindung als hellrother Niederschlag aus, der abgesogen und aus heissem Eisessig umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. Procente: N 19.85.  
Gef. » » 19.13.

Das Tolyisonitrosopyrazolidon bildet rothe Nadelchen, die bei 182° schmelzen und in heissem Wasser schwer, leichter in heissem Eisessig löslich sind. Auch in verdünntem Alkali lösen sie sich leicht.

1-*p*-Tolyl-3.5-pyrazolidon-4-phenylhydrazon,

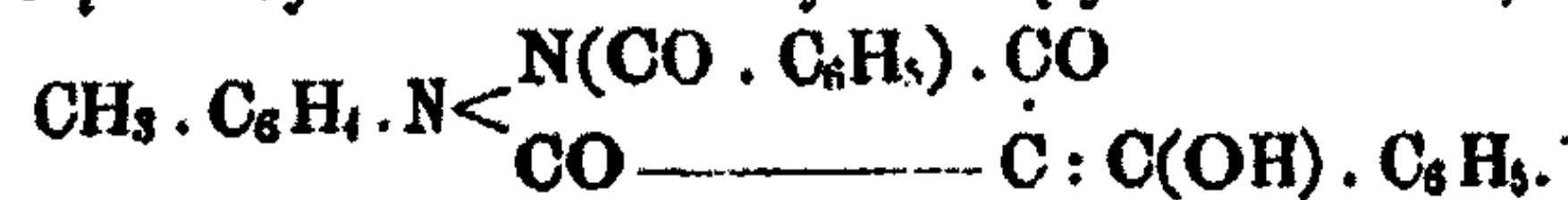


Diese Verbindung, deren Analogon in der Phenylreihe früher als Azoverbindung aufgefasst wurde, entsteht leicht durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf das Pyrazolidon. Zur Darstellung derselben löst man das Pyrazolidon in verdünnter Natronlauge, setzt unter Eiskühlung eine kalte Lösung von Diazobenzolchlorid hinzu und filtrirt den sich ausscheidenden gelbrothen Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen aus heissem Eisessig umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. Procente: N 19.05.  
Gef. » » 19.23.

Das Hydrazon bildet goldgelbe Blättchen, die bei 234° schmelzen und in Wasser nicht, in Alkohol und Aether schwer, in Eisessig und in heisser verdünnter Natronlauge leicht löslich sind.

1-*p*-Tolyl-2.4-dibenzoyl-3.5-pyrazolidon,

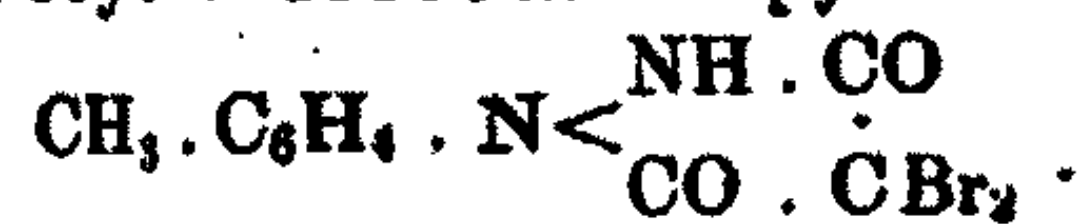


Die Verbindung (deren Constitution noch nicht ganz sicher ist) wird nur erhalten, wenn man die alkalische Lösung des Pyrazolidons mit überschüssigem Benzoylchlorid schüttelt, wobei sie sich als halb-feste Masse ausscheidet. Dieselbe wird mit Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und der Rückstand mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 72.36, H 4.52, N 7.04.  
Gef. » » 72.21, » 4.68, » 7.18.

Der Körper bildet weisse Blättchen die bei 133° schmelzen.

1-*p*-Tolyl-4-dibrom-3.5-pyrazolidon,



Die Dibromverbindung krystallisirt leichter als die des Phenylpyrazolidons und scheidet sich direct aus der mit dem doppelten Gewicht Brom versetzten Chloroformlösung des Tolyipyrazolidons beim

Verdunsten in harten Prismen aus, die zur Reinigung nochmals aus Chloroform umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente: Br 45.98.

Gef. » » 46.20.

Das Bromid schmilzt bei 174° und ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform, leicht in Aether und verdünnter Natronlauge.

Erhitzt man das Tolyipyrazolidon einige Minuten mit Tolyhydrazin, so löst es sich klar auf, und es scheiden sich beim Erkalten feine Krystalle in grosser Menge aus, die mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Analyse dieser Verbindungen führte zu der Formel  $C_{17}H_{20}N_4O_2$  d. h. zu einer Verbindung gleicher Moleküle des Tolyipyrazolidons und Tolyhydrazins:

Analyse: Ber. Procente: C 65.88, H 6.41, N 17.95.

Gef. » » 65.25, » 6.54, » 18.09.

Die Verbindung hat wahrscheinlich die Constitution



Sie bildet weisse Blättchen, die bei 182° schmelzen und basische Eigenschaften zeigen, indem sie sich in kalter concentrirter und warmer verdünnter Salzsäure lösen.

Versuche zur Darstellung eines *o*-Tolyipyrazolidons durch Einwirkung von *o*-Tolyhydrazin auf Chlormalonsäureester führten nicht zu dem gewünschten Resultat, da niemals krystallisirte Reactionproducte zu erhalten waren.

Zum Schluss habe ich noch die Einwirkung des Malonylchlorids  $CH_2(COCl)_2$  auf Phenyl- und *p*-Toly-Hydrazin untersucht, um festzustellen, ob in dieser Weise ein Pyrazolidon oder (bei Anwendung von Phenylhydrazin) das von E. Fischer und Passmore erhaltene  $\alpha$ -Malonylphenylhydrazid  $CH_2 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} > N \cdot NHC_6H_5$ , oder endlich das bei 184° schmelzende Dihydrazid



entsteht.

Das Malonylchlorid wurde nach den Angaben von V. Auger<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Malonsäure erhalten:



50 g gepulverte und getrocknete Malonsäure wurden mit 120 g Thionylchlorid übergossen und etwa drei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, wobei völlige Lösung eintrat. Die braun gefärbte Flüssigkeit wurde alsdann bei vermindertem Druck

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 22, 387.



(27 mm) destillirt, wobei das Malonylchlorid bei 58° überging. Die Ausbeute an reinem Chlorid ist nicht bedeutend. Aus 50 g der Säure erhielt ich etwa 22 g Malonylchlorid.

Je 2 g dieses Chlorids wurden nun zu einer Lösung von 4.6 g Phenylhydrazin in Aether tropfenweise hinzugefügt; von ausgeschiedenem salzsaurem Phenylhydrazin wurde abfiltrirt und der Aether abdestillirt. Der noch etwas erhitze Rückstand wurde mit wenig Aether versetzt, um eine harzige Substanz zu entfernen, und die hinterbleibenden weissen Blättchen aus Alkohol umkrystallisirt. Es ergab sich, dass das bei 184° schmelzende Dihydrazid  $\text{CH}_2(\text{CONHNHC}_6\text{H}_5)_2$  vorlag:

Analyse: Ber. Procents: N 19.72.  
Gef. " " 19.97.

Durch Einwirkung von Malonylchlorid auf salzsaures *p*-Tolylhydrazin wurde, wie zu erwarten, das Tolyipyrazolon, jedoch in schlechter Ausbeute, erhalten.

Rostock, den 15. April 1897.

188. B. Gosio: Zur Frage, wodurch die Giftigkeit arsenhaltiger Tapeten bedingt wird.

(Entgegnung an Herrn O. Emmerling.)

[Eingeg. am 21. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Emmerling.]

In Nummer 17 dieser Zeitschrift (14. December 1896) hat Emmerling<sup>1)</sup> über einige seiner Versuche Bericht erstattet, aus denen die Unwahrscheinlichkeit hervorgehen soll, dass sich aus arsenhaltigen Tapeten durch Einwirkung der Mikroorganismen, welche auf ihnen leben, giftige Gase entwickeln können.

Da nun dieses Resultat in directem Widerspruch mit demjenigen steht, zu welchem ich in meiner Schrift: »Ueber die Einwirkung einiger Schimmelpilze auf feste Arsenpräparate«<sup>2)</sup> gelangt bin, so sehe ich mich genöthigt, einige Gegenbemerkungen zu machen.

Dass sehr viele Keime jeder Gattung in Berührung mit Arsenik ein sogar üppiges Leben zu führen im Stande sind, ohne es in flüchtige Verbindungen zu verwandeln, ist eine Thatsache, welche ich in meinen Schriften vollkommen festgestellt zu haben glaube. In denselben habe ich sogar nachzuweisen versucht, dass die Zahl der in dieser Beziehung als activ zu betrachtenden Mikroorganismen eine ausserordentlich spärliche ist. Dass dagegen Arten existiren, welche eine solche Activität im höchsten Grade besitzen, ist ein nunmehr unbestreitbares, wiederholt bestätigtes Factum.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2728.

<sup>2)</sup> Riv. d'igiene e sanità pubblica. An. III, No. 8—9, und Archives italiennes de Biologie, Tom. XVIII, Fasc. II.



Seit den ersten Tagen meiner Beschäftigung mit diesem Gegenstande habe ich einer kleinen Gruppe Hifomyceten, welche, in arsenhaltigem Boden cultivirt, flüchtige Arsenverbindungen entwickeln, den Namen Arsenschimmelpilze gegeben. — Unter den Arsenschimmelpilzen befinden sich auch zwei Arten, welche Emmerling für nicht activ erklären möchte, nämlich der *Mucor mucedo* und der *Aspergillus glaucus*. Ich bin im Ungewissen über die Ursache, welcher diese Verschiedenheit der Resultate zuzuschreiben ist, ich möchte aber vermuthen, dass Emmerling mit ungeeigneten Varietäten gearbeitet hat, indem ich daran erinnere, dass, wie der pathogene und chromogene Charakter, so auch andere biologische Eigenschaften der Mikroorganismen Modificationen unterliegen, d. h. in Uebermaass verfallen, sich abschwächen und selbst verschwinden können.

Aber in Wahrheit sind *Mucor mucedo* und *Aspergillus glaucus*, obwohl sie (zugleich mit *Aspergillus virens*) die ersten isolirten Arsenschimmelpilze gewesen sind und zum Nachweis eines bis dahin viel bestrittenen Principes gedient haben, nicht die wichtigsten. Ich habe einen anderen entdeckt, der bei seiner starken und besonderen Wirksamkeit auf feste Arsenverbindungen an der Möglichkeit einer Vergiftung durch Arsengase in den mit arsenhaltigen Tapeten versehenen Zimmern keinen Zweifel übrig lässt. Dieser Schimmelpilz ist *Penicillium brevicaulis*.

Es ist interessant, dass derselbe alle gewöhnlichen festen Arsenverbindungen, mit Einschluss der Arsenfarben, energisch angreift. — Ja noch mehr; seine Wirkung ist so eingreifend, dass sie selbst in unendlich kleinen Spuren nachweisbar ist, so dass sich seit längerer Zeit Mehrere desselben mit Erfolg zur qualitativen Untersuchung des Arsens bedient haben; namentlich in Fällen, in denen die gewöhnlichen Methoden chemischer Analyse nur mit Schwierigkeit anwendbar sind.

Was die Identification der aus den Culturen von *Penicillium brevicaulis* und anderen Arsenschimmelpilzen in Gegenwart von Arsenik sich entwickelnden flüchtigen Verbindung anbetrifft, so habe ich trotz dreijähriger Arbeit noch keine ausreichenden Daten in der Hand, um einen Schluss ziehen zu können. Auch sind die Gelehrten, welche sich nach mir mit dieser Frage beschäftigt haben, nicht glücklicher gewesen. Es ist jedoch sicher, dass es sich um eine ausserordentlich giftige Verbindung handelt. Denn setzt man eine kleine Maus (*mus musculus*) in ein Gefäss, in welchem der Schimmelpilz in Gegenwart von Arsenik reichlich entwickelt ist, so stirbt dieselbe häufig nach wenigen Secunden.

Dieser Umstand der ausserordentlichen Giftigkeit des Gases, zusammengehalten mit dem anderen, dass die genannten Schimmelpilze sich so leicht auf feuchten Tapeten entwickeln (in dieser Hin-

sicht füge ich noch hinzu, dass *Penicillium brevicaula* zum ersten Mal gerade auf verwitterten Tapeten entdeckt wurde), giebt den unzweideutigen Beleg dafür ab, dass Tapeten mit arsenhaltigen Farben oder die irgendwie Arsenik enthalten, eine Vergiftung durch arsenhaltige Gase zu veranlassen vermögen.

Natürlich ist hierdurch die andere Vergiftung durch Verstäubung nicht ausgeschlossen. Noch weniger bleibt ausgeschlossen, dass diese Vergiftungsform die häufigste oder sogar die einzige sein kann, nämlich in dem Fall, wo keine zur Zersetzung fester Arsenverbindungen geeignete Flora vorhanden ist.

Ich bedaure, dass Emmerling sich nicht an mich gewandt hat, um zu einer entsprechenden Beweisführung passende Culturen zu erhalten. Hätte er dies gethan, so würde er zu ganz verschiedenen Resultaten gelangt sein.

Rom, 19. Februar 1897.

184. O. Emmerling: Bemerkung zu vorstehender Entgegnung des Herrn Gosio.

(Eingegangen am 28. April.)

Die Arbeiten des Hrn. Gosio sind mir, wenigstens auszugsweise, bekannt. Dass Mikroorganismen, besonders aber Schimmelpilze, auf arsenhaltigem Nährboden sich üppig entwickeln können, ist auch von mir in meiner früheren Abhandlung betont worden. Wenn von flüchtigen Arsenverbindungen die Rede ist, so denkt man natürlich an den Arsenwasserstoff, und auf die Bildung dieses Gases habe ich mein Hauptaugenmerk gerichtet. Herr Gosio hat bei Culturen von *Penicillium brevicaula* einen intensiven lauchartigen Geruch wahrgenommen, und in einem Gefäss, in welchem sich eine üppige Cultur auf arsenhaltigem Boden befand, starb eine Maus in sehr kurzer Zeit. Besagter Schimmelpilz hat mir leider nicht zur Verfügung gestanden; aber auch Herrn Gosio ist es nicht gelungen, die flüchtige Verbindung irgendwie zu definiren, und dass die Maus an Arsenvergiftung gestorben, ist immerhin zweifelhaft. Mir ist weder ein auffallender Geruch bemerkbar gewesen, noch habe ich Arsenwasserstoff nachweisen können, auch nicht bei *Aspergillus glaucus* und *Mucor mucedo*, obschon beide in sehr lebensfähigen Culturen vorlagen.



185. F. v. Lepel: Die Oxydation des Stickstoffs durch elektrische Funken und Lichtbogen.

(Eingegangen am 22. April.)

Wenn man die Funken eines kräftigen Inductoriums durch die feuchte Luft eines abgegrenzten Raumes schlagen lässt, so kann man schon bei gewöhnlichem Luftdruck nicht unerhebliche Mengen von Salpetersäure in der abtropfenden Flüssigkeit gewinnen. Diese Ausbeute möglichst zu steigern, war der Zweck langjähriger Versuche<sup>1)</sup>.

Nach mehrfachen Abänderungen wurden folgende Versuchsanordnungen beibehalten. In einer senkrecht stehenden Glasröhre von ca. 2—3 L Inhalt befinden sich am unteren Ende in einer kugelförmigen Erweiterung die beiden Elektroden über einander. Die negative untere ist tellerförmig, die obere spitz. Ein mässig starker Luftstrom geht durch den Raum. Von oben wird durch eine Art von Zerstäuber Flüssigkeit hineingespritzt; der entstehende Nebel erfüllt den Raum, befeuchtet die Elektroden, benetzt die Wandungen und verdampft zum Theil unter dem Einfluss der Entladungen, während der grösste Theil unten säurehaltig abtropft. — Stärkere Ströme erfordern weitere Röhren. Enge erwärmen sich sehr bald und geben durch störende Seiten-Entladungen zu Verlusten Anlass. Nach sehr kurzer Zeit bemerkt man braune Dämpfe<sup>2)</sup> von Stickstoffdioxyd, welche theilweise von den hinabschwebenden Flüssigkeitsbläschen, theilweise in einem besonderen hohen Absorptionsturm von Kali oder dergl. festgehalten werden<sup>3)</sup>. Die angemessene Regulirung des Luftstromes und der eintretenden Flüssigkeit ist von erheblichem Einfluss auf das Resultat.

Stromstärke und Spannung des primären Stromes wurden mit bekannten Apparaten gemessen, die entstandene Salpetersäure nach der Indigo-Methode, die übrigen N-Oxyde mit Jod bestimmt.

Welche Bedeutung die Form der Entladungsröhre für das Resultat hat, ergibt sich aus folgendem Versuch: Mit einer Kugelröhre

<sup>1)</sup> F. v. Lepel: Die Oxydation des Stickstoffs durch elektrische Funken. Ann. d. Phys. u. Chem., N. F. Bd. XLVI. — Die Arbeiten mit Influenz-Maschinen sind zu unsicher und gestatten keine genauen Messungen für längere Versuchsreihen.

<sup>2)</sup> cf. Graham-Otto, Lehrbuch, 5. Aufl. 2, S. 152:  $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NO}_2\text{OH} + \text{NO}$ . — Die  $\text{NO}_2$ -Dämpfe entstehen hier also bei gewöhnlichem Luftdruck in bewegter feuchter Luft. Stärke des primären Stromes nicht unter 6 Amp. — Hempel beobachtete sie bei 30 Atm., neuerdings bemerkte man sie auch bei vermehrtem Druck im gewöhnlichen Lichtbogen (Fitzgerald).

<sup>3)</sup> Die Gewinnung der Säure erfolgt dem Raum und der Zeit nach getrennt. cf. v. Lepel, a. a. O.



von ca. 1 L Inhalt wurde eine Säure von 0.31 pCt.  $\text{HNO}_3$  erhalten; als aber ein cylinderförmiger Aufsatz angebracht und der Rauminhalt dadurch auf 1.75 L vermehrt war, zeigte die Säure 0.56 pCt.

Ueber den Einfluss der Stromstärke und der Funkenlänge geben folgende ältere Versuche Aufschluss:

	I.	II.
A)	Röhre 27 mm weit. ca. 125 ccm	100 mm weit. 520 ccm
	Funkenlänge 6 mm. Es erforderten 2 ccm Probenflüssigkeit.	
	2 Amp. 2.0 ccm Indigo	2.7 ccm Indigo <sup>1)</sup>
	4 » 3.8 » »	4.6 » »
	6 » 6.0 » »	4.6 » »
	Funkenlänge 10 mm.	
	2 Amp. 2.7 ccm »	2.7 » »
	4 » 4.0 » »	5.2 » »
	6 » 6.6 » » (Erwärmung)	6.6 » »
	Funkenlänge 15 mm.	
	2 Amp. 3.2 ccm »	3.3 » »
	4 » 3.0 » » } Seiten-	4.6 » »
	6 » 2.8 » » } Entladung	8.2 » »
	8 » —	7.2 » » (Erwärmung).
B)	Röhre 100 mm weit. 4 Amp.	
	Elektroden-Abstand in der Min.:	6 10 12 14 16 18
	Indigo-Verbrauch für 2 ccm Probe	4.6 5.2 6.2 7.2 5.4 5.4

Das Maximum der Funkenwirkung trat also schneller auf, als es abnahm.

C)	Röhre 120 mm weit, 1.75 L. Funkenlänge: 20 mm.	
	Bei 6 Amp. erforderten 0.2 ccm Probenflüssigkeit 3.0 ccm Indigo = 0.9 pCt. Säure.	
	» 10 » » 0.2 » »	4.5 » » = 1.41 » »
	» 12 » » 0.2 » »	7.2 » » = 2.26 » »

Die Steigerung der Ausbeute wird durch die Vermehrung der Stromstärke deutlicher, als durch die Verlängerung der Funkenbahn. Die chemische Wirkung des Funkens nimmt mit seiner Länge sehr bald ab, wächst aber bedeutend, wenn man durch die Versuchsanordnung auf eine möglichst kräftige Aureole Bedacht nimmt. Wahrscheinlich ist durch hochgespannte Maschinen-Wechseltröme ein kräftig wirkender Lichtbogen<sup>2)</sup> herzustellen, besonders bei vermehrtem Luftdruck.

Die Einwirkung der Aureole auf ein gegebenes Luftquantum darf nicht von langer Dauer sein. Das entstandene Stickstoffoxyd wird wieder zerstört, wenn es nicht durch den Luftstrom<sup>3)</sup> entfernt wird. Folgende Versuche mit unbewegter Luft bestätigen dies.

<sup>1)</sup> 1 ccm Indigo = 0.63 mgr  $\text{HNO}_3$ .

<sup>2)</sup> cf. auch diese Berichte 1892, Heft 16, Ref. S. 773. W. Crookes: Die Flamme des brennenden Stickstoffs.

<sup>3)</sup> cf. v. Lepel, a. a. O.

Funkenlänge 15 mm; 6 Amp.; Funkenzahl 10 pro Sec.

	Funkendauer Sec.:	2	4	8	12	
Röhren-Inhalt 120 ccm	}	Ausbeute	1.25	1.3	1.5	2.5
» 250 »			2.5	2.5	3.0	3.5
» 750 »			1.5	3.0	4.5	4.5

Dividirt man die Ausbeute durch die Zeit, so ergibt sich, dass die kürzere Funken-Einwirkung am günstigsten ist. Ebenso erkennt man, dass bei gegebener Funkenlänge und Stromstärke auch die Grösse der eingeschlossenen Luftmenge nicht unerheblich ist.

Die Bedeutung der Luftzufuhr beruht auf ihrem Sauerstoffgehalt. Kann man mehr Sauerstoff in die Entladungsröhre einführen, so wächst die Ausbeute<sup>1)</sup>. Auch das Material der Elektroden und die Art der zerstäubten Flüssigkeit sind zu beachten. Jedenfalls geben die verschiedenen Elektroden nicht dieselben Resultate. Bisher schienen sich Kathodenteller von Retortenkohle oder Zinn und Anoden von Kupfer zu bewähren.

Durchschnittlich wurde aus mehreren Versuchsreihen (Kugelröhre 1150 ccm, 6 Amp., 15 mm Funken)

	bei	Au	Pt	Ag	Cu	Zn	Fe	Al	Sn	Kohle	Bi	Sb	Braun-
von 2 ccm													stein
Probeflüssigk.	9.5	8.2	10.9	10.0	10.0	10.0	10.5	8.2	11.8	11.9	9.6	10.0	10.7 ccm

Indigolösung verbraucht.

Ebenso scheinen Flüssigkeiten mit Sauerstoff-Ueberträgern<sup>2)</sup> die Oxydation des Stickstoffs zu begünstigen. Z. B. von einer 2.5-procentigen Lösung von

MgSO<sub>4</sub> verbrauchten 0.2 ccm 8 ccm Indigo; lieferte also 2.5 pCt. Säure und von

Ca(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> verbrauchten 0.2 » 10 » » » » 3.15 » »

Weniger vortheilhaft ist die Zufuhr von ozonisirter Luft in die Entladungsröhre nach den bisherigen Ermittlungen. Es scheint auf die Art der Röhrenflüssigkeit anzukommen. Unter sonst gleichen Verhältnissen resultirte z. B.:

	bei Wasser	Ca(MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>
ohne Ozon	0.63 pCt.	3.15 pCt.	2.25 pCt. Säure,
mit »	0.47 »	3.15 »	2.83 » »

Auch die Röntgen-Strahlen befördern die Bildung der N-Oxyde nach den bisherigen Versuchen<sup>3)</sup> entschieden nicht, ebenso wie sie die Ozonbildung schädigen:

<sup>1)</sup> Nach dem Linde'schen Verfahren. Bei älteren Versuchen mit nur 4 Amp. verdoppelte die geringe Zufuhr von elektrolytischem Sauerstoff die Ausbeute.

<sup>2)</sup> Nach Lothar Meyer, diese Berichte 1887, S. 3058.

<sup>3)</sup> Diese Versuche durfte ich vor einigen Wochen mit gütiger Erlaubniss des Herrn F. Richarz im physikalischen Institut in Greifswald anstellen.

	Wasser	MgSO <sub>4</sub>
ohne	0.95 pCt.	1.26-procentige Säure
mit	0.96 »	0.94 »

Dass bei Beobachtung der angedeuteten Massregeln schon mit geringen elektromotorischen Kräften nennenswerthe Ausbeuten erzielt werden können, lehren folgende Versuche:

	Röhre 100 mm	Röhre 100 mm
Inhalt:	520 ccm	1750 ccm
Zeit:	4 Min.	4 Min.
in 4 Min. erhaltene		
Probeflüssigkeit	4 ccm Wasser	2 ccm MgSO <sub>4</sub>
primär. Strom	6 Amp., 12 Volt.	12 Amp., 30 Volt.
Watts:	72	360
aus der Absorpt.-Vorlage		
in 4 Min abgesogene	250 ccm	250 ccm
Luft rund = 320 mgr		
gewonnen mg	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
aus der Röhre . . . . .	8.9 1.7	38.9 3.8
aus 250 ccm Vorlagen Luft	4.0 2.4	5.4 2.9
	12.9 4.1	44.3 6.7
überhaupt N-Oxyde . . . . .	17.3	51.0
aus 320 mg Luft oder . . . . .	5.3 pCt.	15.9 pCt.

Die starke Erwärmung der Röhre 520 bewies, dass der benutzte Strom zu stark war.

Die meisten der hier angeführten Resultate wurden mit einem vorzüglichen Rhumkorff'schen Inductorium, von der Firma Keiser & Schmidt in Berlin, erhalten. Da aber bekanntlich die Watts des primären Stromes in der secundären Rolle lange nicht voll transformirt werden, so will ich die Versuche mit anderen Transformatoren wiederholen. Darüber behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

[3] Wieck b. Gützkow, Neuvorpommern, April 1897.

186. Arnold Reissert: Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf Nitrotoluole. Synthese nitrirter Phenylbrenztraubensäuren.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die zahlreichen interessanten Untersuchungen von Claisen und seinen Schülern, sowie von W. Wislicenus haben gezeigt, dass Verbindungen, welche den Atomcomplex CO . CH<sub>2</sub> enthalten, sich mit bemerkenswerther Leichtigkeit mit Aldehyden bezw. mit Säureestern zu condensiren vermögen. Als condensirendes Agens wurde bei diesen Reactionen in den meisten Fällen Natrium bezw. alkoholfreies oder



alkoholisches Natriumäthylat verwendet, während in den Fällen, wo es sich um die Wechselwirkung zwischen Ketonen einerseits und Aldehyden andererseits handelt, mit dem gleichen Erfolg oft auch eine verdünnte wässrige Alkalilauge oder ein wasserfreies Gemisch von Alkohol und Chlorwasserstoff bezw. von Eisessig und Schwefelsäure zur Anwendung gelangen kann. Von Hantzsch<sup>1)</sup> und später von Knoevenagel<sup>2)</sup> wurde gezeigt, dass auch kleine Mengen organischer Basen die gleiche Condensationswirkung hervorzurufen vermögen.

Die allgemeine Anwendbarkeit sowie der oft sehr glatte Verlauf dieser Reaction brachte mich auf den Gedanken, zu versuchen, ob es nicht möglich sei, ähnliche Condensationsvorgänge auch bei solchen Verbindungen hervorzurufen, welche an Stelle der mit einer Carbonyl- bezw. Carboxalkyl-Gruppe verbundenen  $\text{CH}_2$ -Gruppe eine mit einem andern negativen Radical in directer Bindung stehende Methyl- oder Methylen-Gruppe enthalten.

In erster Linie habe ich dabei mein Augenmerk auf solche Verbindungen gerichtet, welche eine Methylgruppe an einem mit negativen Gruppen versehenen Benzolkern gebunden enthalten, d. h. also, ich habe die Reaction bei negativ substituirten Toluolen geprüft.

Es liegt bereits eine Reihe von Beobachtungen vor, welche beweisen, dass die Wasserstoffatome der Methylgruppe im *o*- und namentlich im *p*-Nitrotoluol unter gewissen Bedingungen eine auffallende Beweglichkeit zeigen. In dieser Beziehung sei an eine Beobachtung von Gréiff<sup>3)</sup> erinnert, welcher bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf *o*-Nitrotoluol in reichlicher Menge Dibromanthranilsäure erhielt. Ferner sind hier die Versuche zu erwähnen, welche zuerst von Klinger<sup>4)</sup> angestellt wurden, und welche das Studium der Einwirkung von alkoholischen Alkalilaugen auf *p*-Nitrotoluol zum Gegenstande hatten. Aehnliche Versuche wurden dann später von Bender und Schultz<sup>5)</sup> ausgeführt. Die Uebertragung der Reaction auf Nitrotoluolsulfosäure führte zur Entdeckung des »Sonnengelb« von Walter, sowie des »Mikadoorange« und »Mikadobraun« durch Bender. Einen näheren Einblick in den Mechanismus dieser complicirt verlaufenden Reactionen brachten dann später die Untersuchungen von O. Fischer und Hepp<sup>6)</sup>, sowie von F. Bender<sup>7)</sup>, welche zeigten, dass das alkoholische Alkali das *p*-Nitrotoluol in der Weise verändert, dass eine Oxydation der Methylgruppe unter gleichzeitiger Reduction der Nitrogruppe vor sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2588.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1085, Ann. d. Chem. 281, 25 ff. vgl. auch Ann. d. Chem. 295, 389.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 13, 288; vgl. auch Wachendorff, Ann. d. Chem. 185, 259.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 16, 941.    <sup>5)</sup> Diese Berichte 19, 3234.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 26, 2231.    <sup>7)</sup> Diese Berichte 28, 422.

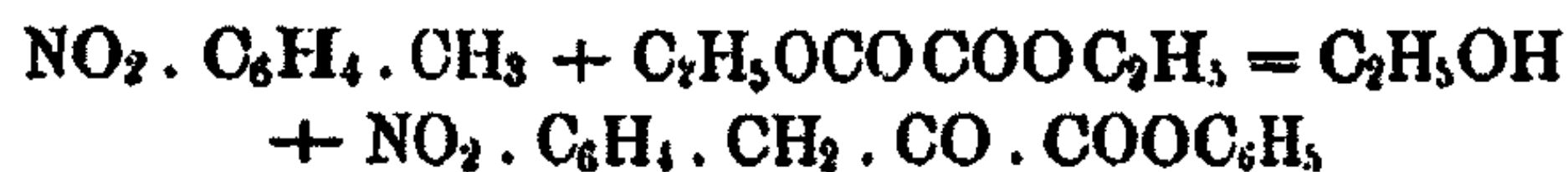
geht und so Derivate des Stilbens bezw. Dibenzyls mit partiell reducirten Nitrogruppen entstehen.

Endlich sei noch einer in ähnlichem Sinne verlaufenden Reaction Erwähnung gethan, welche darin besteht, dass *p*-Nitrotoluol durch Erhitzen mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelalkali oder rauchender Schwefelsäure in *p*-Amidobenzaldehyd<sup>1)</sup> übergeht.

Ich habe zunächst die Einwirkung des Oxalsäurediäthylesters auf die drei Nitrotoluole und das Nitro-*p*-xylol, sowie auf *o*-Tolnylsäureäthylester, *o*-Chlortoluol und *p*-Toluolsulfosäureäthylester studirt und bin dabei zu dem Ergebnis gekommen, dass die erwartete Condensation nur bei denjenigen Toluolen eintritt, welche in *o*- oder *p*-Stellung zur Methylgruppe eine Nitrogruppe enthalten, dass also von den obengenannten Verbindungen nur das *o*- und *p*-Nitrotoluol, sowie das Nitro-*p*-xylol mit Oxalester in Reaction treten.

Was die Bedingungen betrifft, unter welchen die Reaction vor sich geht, so wurden nach vielfacher Variirung der Temperatur, der Mengen- und Concentrations-Verhältnisse schliesslich die weiter unten genau angegebenen Arbeitsmethoden als die günstigsten erkannt; doch will ich gleich bemerken, dass die geeignetsten Bedingungen für jede einzelne Verbindung besonders ermittelt werden müssen; während z. B. in den von mir untersuchten Fällen stets eine Lösung von Natrium in 20 Theilen Alkohol zur Verwendung kam, hat sich bei der Untersuchung anderer Toluolderivate, mit welcher Hr. Scherk augenblicklich beschäftigt ist, die Anwendung von alkoholfreiem Natriumäthylat und ätherischen Lösungen als zweckmässiger erwiesen.

Die Reaction verläuft stets unter gleichzeitiger spontaner Verseifung der nach dem Schema



zu erwartenden Nitrophenylbrenztraubensäureester, auch dann, wenn nur 1 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Oxalester zur Verwendung kommt.

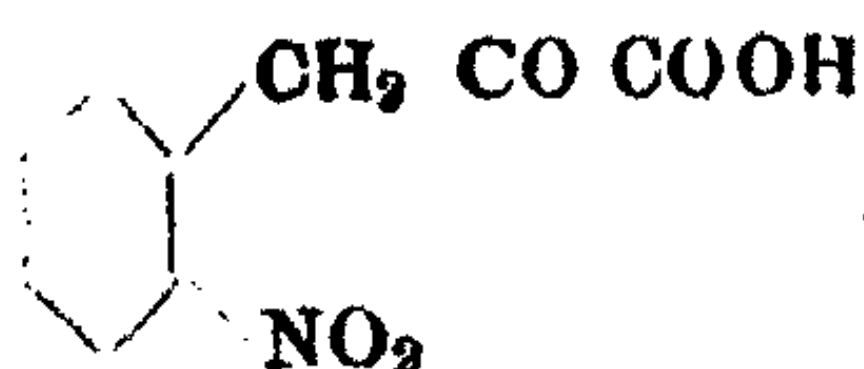
Die so entstehenden Nitrophenylbrenztraubensäuren sind gut krystallisirende, mehr oder weniger gelbgefärbte Verbindungen, welche mit Phenylhydrazin Hydrazone liefern. Durch überschüssiges Alkali werden sie in der Hitze zum grössten Theil in ihre Componenten — Nitrotoluol und Oxalsäure — gespalten, gegen Säuren dagegen zeigen sie eine grosse Beständigkeit. Ausserst charakteristisch ist die tief rothbraune Farbe, welche die Lösungen der Alkalisalze auch in sehr starker Verdünnung zeigen. Die wässrigen Lösungen der freien Säuren

<sup>1)</sup> J. R. Geigy & Co., D. R.-P. 86874; diese Berichte 29, R. 530.



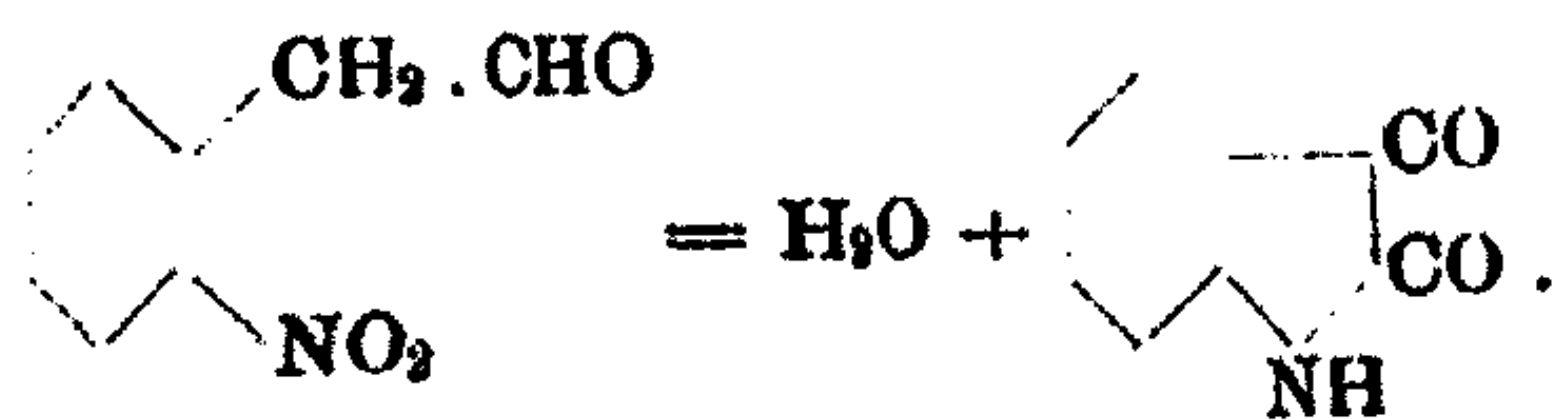
werden durch Eisenchlorid tief grün gefärbt; dieselbe Farbenreaction zeigt auch die Phenylbrenztraubensäure selbst<sup>1)</sup>.

Bei der Oxydation, welche namentlich an der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure sehr genau und unter den verschiedensten Bedingungen studirt wurde, tritt eine Sprengung der Seitenkette an einer der beiden im folgenden Schema durch punktirte Linien bezeichneten Stellen ein:



und es entsteht entweder *o*-Nitrophenylessigsäure, oder *o*-Nitrobenzoesäure bezw. *o*-Nitrobenzaldehyd. Bei der Oxydation durch alkalische Chlor- oder Brom-Lösung werden ausserdem halogenhaltige Producte gebildet.

Die Darstellung nitrirter Phenylacetaldehyde aus den entsprechenden Phenylbrenztraubensäuren ist mir bisher nicht gelungen, doch deutet die Entstehung kleiner Mengen von Isatin bei der Alkalispaltung der *o*-Nitrosäure darauf hin, dass hier intermediär unter Kohlensäureabspaltung der *o*-Nitrophenylacetaldehyd entsteht, welcher aber durch die heisse Alkalilauge sofort im Sinne folgender Gleichung in Isatin übergeführt wird:



Die  $\text{CH}_2$ -Gruppe der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure scheint die zu erwartende Reactionsfähigkeit aufzuweisen, doch konnten die angezeigten Reactionen nicht in dem gewünschten Umfange ausgeführt werden, da die hierzu erforderlichen Ester der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure, welche sich ausserordentlich leicht, schon beim Kochen der Säuren mit Alkohol, bilden, nicht krystallisirbare Oele darstellen, welche äusserst leicht schon durch Carbonate in der Kälte verseift werden.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure wurde an der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure studirt und lieferte hier ein überraschendes Resultat. Während in der Kälte keinerlei Einwirkung beobachtet werden konnte, wurde beim Zusatz von überschüssiger Natriumnitritlösung zu der mit Salzsäure versetzten wässrigen, siedenden Lösung der Nitrosäure in fast quantitativer Ausbeute unter Kohlensäureentwicklung *o*-Nitrobenzonnitril,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{ON} \\ \text{NO}_2 \end{array}$ , gebildet.

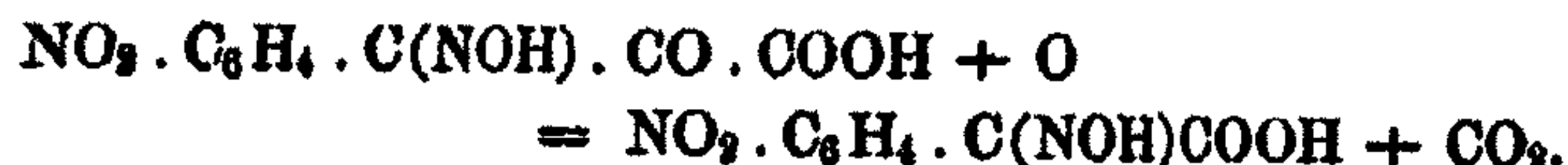
<sup>1)</sup> E. Erlenmeyer jun., diese Berichte 22, 1484.



Ein genaueres Studium dieser Reaction zeigte, dass in erster Phase durch 1 Mol. salpetriger Säure das zu erwartende Oxim der Formel



wird, welches dann durch ein zweites Mol. salpetriger Säure zu dem von V. Meyer<sup>1)</sup> beschriebenen, *o*-Nitrophenylglyoxylsäureoxim oxydirt wird:



Die letztgenannte Verbindung zerfällt aber bereits beim Kochen mit Wasser, wie V. Meyer (*loc. cit.*) angiebt, in Kohlensäure, Wasser und *o*-Nitrobenzonnitril, so dass also letzteres das Endproduct der Reaction bildet.

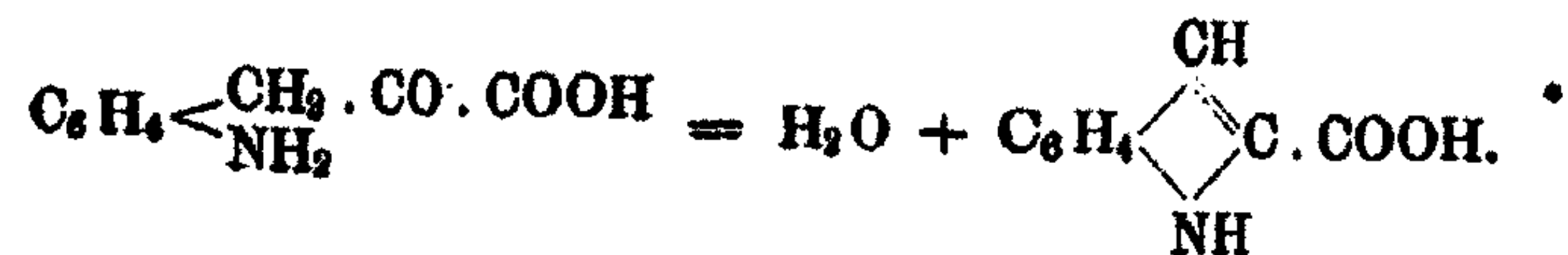
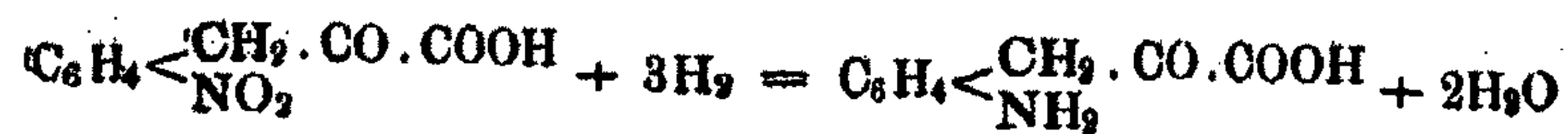
Während die *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zunächst unverändert bleibt, dann aber unter Verpuffung vollständige Zersetzung erleidet, wird sie bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur unter Gasentwicklung langsam zersetzt. Das Hauptproduct der Reaction ist *o*-Nitrophenyllessigsäure, welcher jedoch eine zweite, kohlenstoffreichere Säure in kleiner Menge beigemischt ist. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} = \text{CO} + \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , und entspricht mithin vollkommen der »Kohlenoxydspaltung« des Oxallessigesters<sup>2)</sup> und analoger  $\alpha$ -Keto-carbonsäuren<sup>3)</sup>, welche in diesen Fällen allerdings durch blosses Erhitzen, ohne Lösungsmittel, herbeigeführt worden ist.

Von besonderem Interesse sind endlich die Resultate der Reduction, welcher sowohl die *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure als auch die *p*-Methyl-*o*-nitrophenylbrenztraubensäure (aus Nitro-*p*-xylol) unterworfen wurden. Werden zu dieser Reduction stark wirkende Mittel, wie Zinkstaub und Eisessig, angewandt, so entstehen durch vollständige Reduction der Nitrogruppe und Austritt von Wasser zwischen der entstandenen Amidogruppe und der Ketongruppe  $\alpha$ -Indolcarbonsäure bzw. *m*-Methyl- $\alpha$ -indolcarbonsäure. Bei der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure würde die Reaction durch folgende Gleichungen ausgedrückt sein:

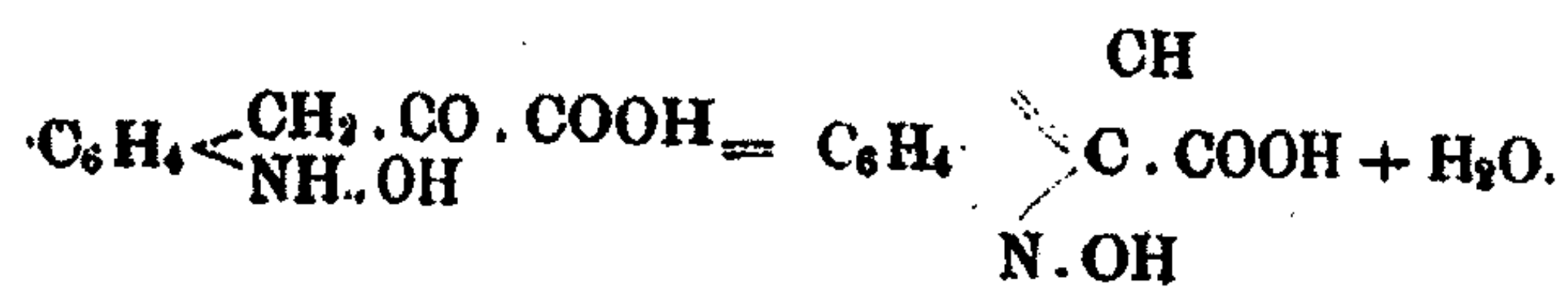
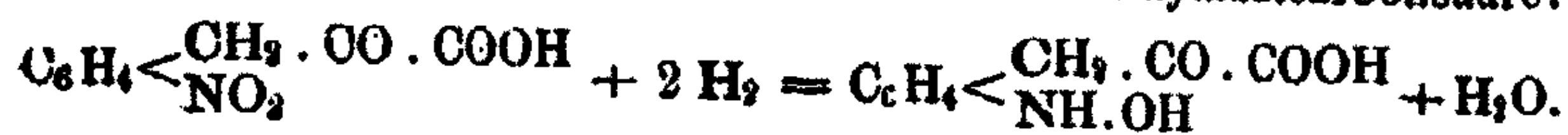
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1252.

<sup>2)</sup> W. Wislicenus, diese Berichte 27, 792.

<sup>3)</sup> Tiemann u. Krüger, diese Berichte 26, 2685 u. 2698; Anschütz, diese Berichte 27, 1305.



Nimmt man dagegen die Reduction in der Weise vor, dass man die Säuren in Wasser suspendirt und mit Natriumamalgam schüttelt, bis die anfangs entstehende tiefrothe Lösung eben entfärbt wird, so bildet sich aus der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure in ziemlich guter Ausbeute die früher von mir <sup>1)</sup> beschriebene *N*-Oxyindolcarbonsäure:



Als unbeständiges Zwischenproduct tritt hier, wie in obiger Gleichung angedeutet, wahrscheinlich die nicht bekannte *o*-Hydroxylaminophenylbrenztraubensäure auf, welche der weiteren Reduction durch die Ringschliessung entzogen wird, in ähnlicher Weise, wie dies auch von Gattermann <sup>2)</sup> neuerdings beobachtet worden ist, welcher das bei der elektrolytischen Reduction von Nitroverbindungen als Zwischenproduct entstehende Hydroxylaminophenol dadurch der weiteren Reduction zum Aminophenol entziehen konnte, dass er der zu elektrolysirenden Lösung einen Aldehyd zusetzte und so das an sich unbeständige Hydroxylaminderivat fixirte.

Diese neue Bildungsweise der *n*-Oxyindolcarbonsäure scheint mir ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der von mir für dieselbe angenommenen Constitution zu sein, da es nun wohl nicht mehr zu bezweifeln ist, dass die in der Verbindung enthaltene Hydroxylgruppe thatsächlich am Stickstoff haftet.

Die methylirte Nitrophenylbrenztraubensäure liefert in ganz analoger Weise eine *m*-Methyl-*N*-oxyindol- $\alpha$ -carbonsäure.

Endlich sei noch hervorgehoben, dass eine früher nur flüchtig bearbeitete Reaction der *N*-Oxyindolcarbonsäure nunmehr genauer studirt worden ist; es ist das die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die genannte Verbindung, welche dabei, wie sich nunmehr gezeigt hat, in beträchtlicher Menge Indigo liefert.

In meiner citirten Abhandlung ist auf S. 647 angegeben, dass die *N*-Oxyindolcarbonsäure sich in Schwefelsäure in der Kälte farblos

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 639.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 3040.

löst, beim Erhitzen aber eine tiefblaue Lösung entsteht, welche beim Eingiessen in Wasser ihre Farbe behält und klar bleibt. Ich vermuthete bereits damals, dass hier eine Indigosulfosäure vorliege, und diese Vermuthung hat sich insofern bestätigt, als es nunmehr gelungen ist, durch Auflösen der *n*-Oxyindolcarbonsäure in Schwefelsäure, Stehenlassen der Lösung in der Kälte bis zum Verschwinden der charakteristischen Salpetersäurereaction, darauffolgendes Eingiessen in Wasser und Uebersättigen mit Ammoniak reichliche Quantitäten von Indigo zu erhalten.

Verschiedene Versuche, welche angestellt wurden, um durch Aenderung der Mengenverhältnisse zwischen Nitrotoluol und Oxalester andere Condensationsproducte, wie z. B. Dinitrodibenzylidketon,

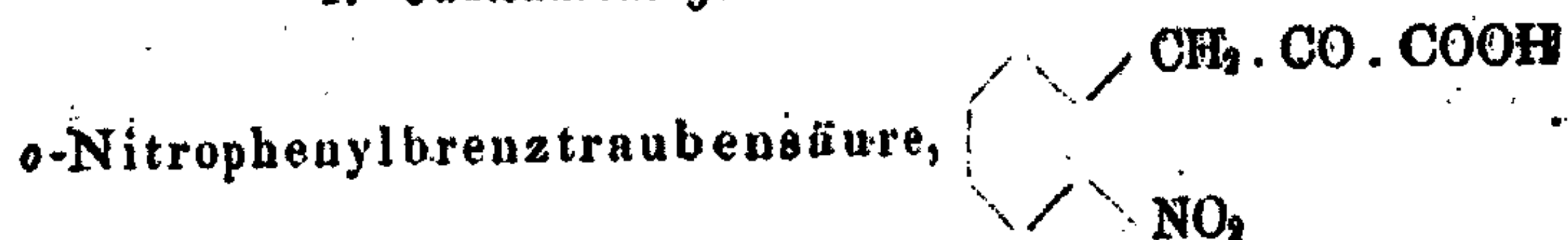


zu erhalten, verliefen resultatlos, da stets dieselben Nitrophenylbrenztraubensäuren entstanden; doch wurde bei dieser Gelegenheit die Beobachtung gemacht, dass das *p*-Nitrotoluol sich durch Vermischen seiner ätherischen Lösung mit einer ebensolchen von  $\frac{1}{2}$  Mol. Oxalester und 1 Mol. alkoholfreien Natriumäthylat fast quantitativ in das schon bekannte *p*-Dinitrodibenzyl,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , überführen lässt, während Natriumalkoholat allein diese Reaction nicht hervorruft. In der *o*-Reihe konnte die Entstehung des *o*-Dinitrodibenzyls nur in Spuren beobachtet werden.

Andere Ester, wie Ameisensäureester, Phtalsäureester, Amylnitrit mit den Nitrotoluolen zu condensiren, ist mir nicht gelungen.

#### Experimenteller Theil.

##### 1. Oxalsäureäthylester und *o*-Nitrotoluol.



46 g Natrium werden in 920 g absoluten Alkohols gelöst, die Lösung abkühlen gelassen und darauf 146 g Oxalsäureäthylester und 137 g *o*-Nitrotoluol zugesetzt und das Gemisch in einer mit durchbohrtem Kork und capillarem Abzugsrohr versehenen Flasche 3 Tage lang im Thermostaten auf 35—40° gehalten. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen beginnt das Gemisch sich roth zu färben, und nach Beendigung des Erwärmens besteht der Flascheninhalt aus einer etwas dickflüssigen, intensiv dunkelrothen und in dickeren Schichten undurchsichtigen Masse. Man setzt nun unter vorsichtiger Vermeidung von Erwärmung die auf die angewandte Natriummenge berechnete Quantität 20-procentiger Salzsäure (187.5 g) zu, treibt den Alkohol im Wasserbade vollständig ab und nimmt den



Rückstand mit Aether auf. Die zurückbleibende Salzmasse wird nochmals mit etwas Aether behandelt. Die ätherische Lösung enthält nun ausser der entstandenen Nitrophenylbrenztraubensäure noch beträchtliche Mengen unveränderten Nitrotoluols. Zur Trennung dieser beiden Producte wird die Lösung mit 5-procentiger Natronlauge durchgeschüttelt. Man verfährt hierbei so, dass man die Natronlauge portionenweise so lange zusetzt, bis die anfangs entstehende tiefrothe Lösung sich beim Schütteln nicht mehr entfärbt. Darauf wird abgehoben und der Aether noch 2–3 mal mit kleinen Mengen Natronlauge geschüttelt, bis letztere sich nur noch schwach röthlich färbt. Beim Zusatz von Salzsäure zu der Natronsalzlösung scheidet sich die *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure zum Theil als bald erstarrendes Oel ab, der Rest wird durch Ausäthern gewonnen, welches so lange fortzusetzen ist, bis die wässrige Lösung durch Alkali nur noch schwach röthlich gefärbt wird. Nach dem Abdampfen des Aethers hinterbleibt die neue Säure als langsam erstarrendes Oel, welches zur weiteren Reinigung nach dem Trocknen im Vacuum mit wenig Benzol verrieben und auf dem Saugfilter mit Benzol nachgewaschen wird. Man erhält so eine gelbe körnige Masse, welche zur weiteren Verarbeitung genügend rein ist.

Aus der Benzollösung lassen sich durch nochmaliges Durchschütteln mit Natronlauge und weitere Behandlung wie oben noch geringe Mengen Säure isoliren. Die Ausbeute betrug aus 100 g Nitrotoluol 85 g Nitrophenylbrenztraubensäure, entsprechend 55 pCt. der Theorie, ausserdem wurden aus der von der Säure befreiten ätherischen Lösung 31 g *o*-Nitrotoluol zurückgewonnen.

Vielfache Versuche, die Ausbeute durch Aenderung der Temperatur oder der Mengenverhältnisse oder durch längere Einwirkungsdauer zu steigern, waren ohne Erfolg.

Um die *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure analysenrein zu gewinnen, krystallisirt man sie wiederholt aus Benzol um, worin sie auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist. Man erhält sie alsdann in ganz schwach gelblich gefärbten, glänzenden, weichen, voluminösen Nadeln, welche bei 115° anfangen zu sintern und bei 121° nicht ganz scharf schmelzen.

In Wasser löst sich die *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure in der Hitze ziemlich leicht, krystallisirt aber beim Erkalten nur unvollständig aus, sehr leicht löst sie sich in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton, schwerer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroin.

Analyse: Ber. für  $C_9H_7NO_5$ .

Procente: C 51.67, H 3.35, N 6.70.

Gef. » » 51.78, » 3.62, » 6.69.

Die Salze sind wenig charakteristisch und leicht zersetzlich. Die Lösungen der Alkalisalze sind, wie bereits erwähnt, tief braunroth

gefärbt; diese Färbung der Natronlösung ist noch bei einer Verdünnung von 1:20000 erkennbar. Die Lösungen der Säure in Natriumcarbonat sind viel schwächer gefärbt. Durch Eisenchlorid färbt sich die wässrige Lösung der Säure tief smaragdgrün.

Das Phenylhydrazon,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ , wird erhalten, wenn man eine wässrige Lösung von 2.1 g *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure mit einer ebensolchen Lösung von 1.5 g salzsaurem Phenylhydrazin versetzt, kurze Zeit zum Sieden erhitzt und abkühlt, wobei das zuerst ausgefallene, gelbrothe Oel zu einer hellgelben Krystallmasse erstarrt. Dieselbe löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin und Wasser. Zur Reinigung löst man das Hydrazon in wenig Alkohol, filtrirt und lässt es abkühlen, wobei jedoch nichts auskrystallisirt. Man setzt nun zu der kalten Lösung so lange Wasser hinzu, als die entstehende Trübung noch verschwindet. Beim Stehen erfolgt alsdann langsame Krystallisation. Das Hydrazon wird auf diese Weise in Gestalt einer aus gelben, harten, prismatischen Krystallen bestehenden Kruste erhalten; es schmilzt unter Zersetzung bei  $148-149^\circ$  nach vorherigem Sintern. In ätzenden und kohlensauren Alkalien ist es löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ .

Procente: C 60.20, H 4.35, N 14.05,

Gef. " " 60.28, " 4.77, " 14.07.

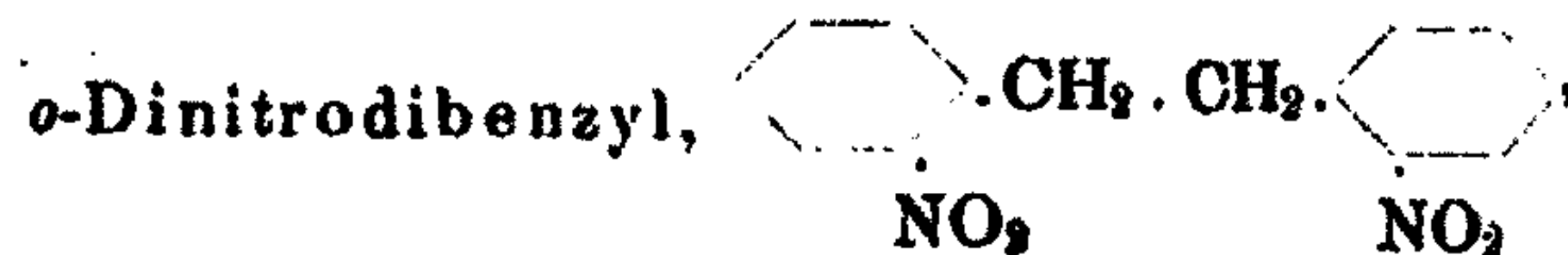
*Spaltung der o-Nitrophenylbrenztraubensäure durch Natronlauge.*

5 g Säure werden mit 15 g 33-procentiger Natronlauge und 250 g Wasser übergossen und die tiefrothe Lösung so lange mit Wasserdampf behandelt, bis sie nur noch gelbroth gefärbt erscheint. Mit den Wasserdämpfen geht ein gelbes Oel über, das am Geruch und am Siedepunkt als *o*-Nitrotoluol erkannt wurde. Die zurückbleibende Lösung giebt an Aether eine Substanz ab, welche sich durch die Indopheninreaction als Isatin kennzeichnete. Die alkalische Lösung wurde daher direct mit Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Phenylhydrazin gekocht, wodurch ein Niederschlag erhalten wurde, der aus Alkohol in den bekannten weichen, langen Nadeln krystallisirte, welche das Isatinphenylhydrazon aufweist. Sie schmolzen mit einer Probe des aus Isatin direct gewonnenen Hydrazons gleichzeitig bei  $210-211^\circ$ . Ausser dem Isatin war in der mit Wasserdampf behandelten Lösung noch ein zweiter in Wasser unlöslicher Körper vorhanden, welcher sich am Boden des Gefässes in äusserst geringer Menge angesammelt hatte. Etwas reichlicher, aber immer nur als Nebenproduct wurde die Verbindung erhalten, als die Spaltung der Säure in der Weise vorgenommen wurde, dass eine concentrirte wässrige Lösung derselben mit einem grossen Ueberschuss 33-procentiger Natronlauge versetzt und durch Einstellen in warmes Wasser



unter häufigem Schütteln bis zur Entfärbung erwärmt wurde. Es entstand ein reichlicher Niederschlag von oxalsaurem Natrium, welcher durch Glaswolle abgesaugt und mit viel Wasser behandelt wurde. Dabei blieb eine geringe Menge Substanz ungelöst, welche aus wenig Eisessig unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt in derben, harten, weissen, glänzenden, flachen Prismen vom Schmp. 122° erhalten wurde.

Nach der Analyse liegt in dieser Verbindung das bisher unbekannte



vor, welches durch spontane Oxydation eines Theiles des regenerirten *o*-Nitrotoluols entstanden ist.

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

Procente: C 61.76, H 4.41, N 10.29.

Gef. » » 61.61, » 4.47, » 10.43.

*Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Nitrophenylbrenztraubensäure.*

*o*-Nitrobenzonnitril,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ .

Wird eine Eisessiglösung der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure mit 1 Mol. Natriumnitrit versetzt und stehen gelassen, so ist selbst nach mehrtägigem Stehen die Säure noch unverändert, momentan dagegen findet in der Siedehitze Reaction statt. Am zweckmässigsten wird dieselbe in folgender Weise ausgeführt: 8.4 g Säure (1 Mol.) werden in der zehnfachen Menge siedenden Wassers gelöst, zu der siedenden Lösung 5.6 g Natriumnitrit (2 Mol.) in Wasser gelöst, langsam zugesetzt und darauf, während die Lösung beständig im Sieden erhalten wird, 29.2 g 10-procentiger Salzsäure (2 Mol.) zutropft. Es findet dabei starke Kohlensäureentwicklung und Trübung statt. Nachdem alle Säure zugesetzt ist, kocht man noch einige Minuten und lässt erkalten, wobei ein reichlicher, aus schwach gelblichen, glänzenden Krystallen bestehender Niederschlag sich bildet. Die wässrige Lösung enthält noch weitere Mengen derselben Substanz, welche durch Aetherextraction der zweckmässig vorher alkalisch gemachten Lösung gewonnen werden können. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das Reactionsproduct in schönen, weichen, fast farblosen Nadeln vom Schmp. 110°. Alle Eigenschaften der Verbindung, sowie die Analyse deuten darauf hin, dass sie identisch ist mit dem zuerst von Bærthlein<sup>1)</sup>, später von Gabriel und Meyer<sup>2)</sup> gewonnenen *o*-Nitrobenzonnitril.

Analyse: Ber. für  $C_7H_4N_2O_2$ .

Procente: C 56.74, H 2.70, N 18.92.

Gef. » » 56.60, » 2.87, » 18.72.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1713.

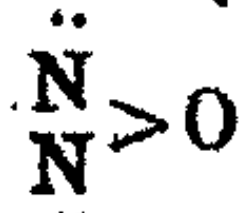
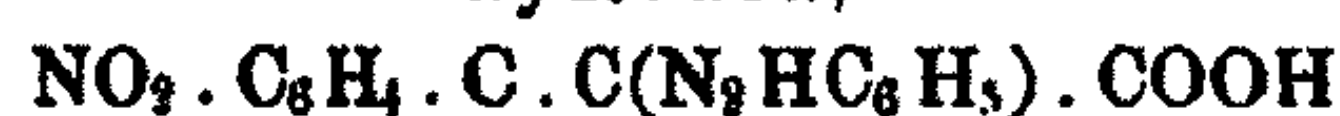
<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 2338.



Bei dieser Gelegenheit wurde die eigenthümliche Beobachtung gemacht, dass das Nitrobenzonitril, mit concentrirter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol behandelt, eine Blaufärbung giebt, welche von der Indopheninreaction des Isatins nicht zu unterscheiden ist. Da es nicht ganz ausgeschlossen war, dass das von mir dargestellte Präparat Spuren von Isatin enthalten konnte, so habe ich die Reaction an einer mir von Hrn. Professor Gabriel gütigst überlassenen Probe des nach seiner Methode dargestellten *o*-Nitrobenzonitrils wiederholt und hier genau dieselbe Farbenercheinung beobachtet.

Die Ausbeute an *o*-Nitrobenzonitril bei der oben beschriebenen Reaction beträgt 60 pCt. von der angewandten *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure oder 85 pCt. der theoretisch zu erwartenden Menge.

Anhydro- $\beta$ -oximido-*o*-nitrobenzoyloxalsäure- $\alpha$ -phenylhydrazon,



Wendet man bei der oben beschriebenen Einwirkung von salpetriger Säure auf *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure weniger, als 2 Mol. der ersteren an, so bleibt ein kleiner Theil der Nitrosäure unverändert, ein anderer Theil wird in *o*-Nitrobenzonitril verwandelt, der Rest aber geht in ein saures Product über, welches nach dem Auskrystallisiren des Nitrobenzonitrils der Lösung durch Aether entzogen werden kann. Der Aetherrückstand bildet ein hellrothes Oel, welches noch geringe Mengen unveränderten Ausgangsmaterials, sowie etwas Nitrobenzonitril enthält. Letzteres lässt sich durch Auflösen des sauren Oeles in Natriumcarbonat leicht entfernen. Das durch Ansäuern und Aetherextraction wiedergewonnene Oel geht durch Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure in der Hitze glatt in *o*-Nitrobenzonitril über; es stellt mithin ein Zwischenproduct der Einwirkung der salpetrigen Säure auf *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure dar. Da die Verbindung nicht zum Krystallisiren zu bringen war, so wurde sie in das schön krystallisirende und leicht erhältliche Phenylhydrazon übergeführt. Die Gewinnung desselben gestaltet sich in folgender Weise: Zu einer siedenden Lösung von 1 Mol. *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure in Wasser setzt man 1 Mol. Natronlauge und 1 1/2 Mol. Natriumnitrit und lässt nun langsam Essigsäure zutropfen. Unter diesen Bedingungen ist die Umwandlung der ursprünglichen Säure eine fast vollständige, während andererseits die Menge des entstehenden *o*-Nitrobenzonitrils sehr zurücktritt. Nach dem Auskrystallisiren des letzteren wird die Lösung direct mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt und einige Minuten gekocht, wobei sich ein in der Kälte er-

starrendes Oel abscheidet, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Da die Verbindung aus absolutem Alkohol in der Kälte auskrystallisirt, das Phenylhydrazon der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure aber darin gelöst bleibt, so gelingt die Trennung der beiden Hydrazone sehr leicht. Man erhält die neue Verbindung in langen, dünnen, tiefgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 157°.

Die Analyse zeigte, dass nicht das Hydrazon der erwarteten Säure von der Formel  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ , welche ich als  $\beta$ -Oximido-*o*-nitrobenzoyloxalsäure bezeichne, vorlag, sondern eine um  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser ärmere Verbindung, welcher vielleicht die oben gegebene Formel zukommt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_7$ .

Procente: C 56.43, H 3.45, N 17.55,

Gef. » » 56.46, » 3.44, » 17.70.

*Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf o-Nitrophenylbrenztraubensäure.*

Die Nitrosäure löst sich in 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte leicht auf, ohne jedoch selbst bei längerem Stehen in der Lösung verändert zu werden. Erwärmt man dagegen die schwefelsaure Lösung auf dem Wasserbade, so findet bald Gasentwicklung statt. Wenn dieselbe nachgelassen hat, so zeigt die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Eisenchloridlösung nicht mehr die für die *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure charakteristische Grünfärbung. Man giesst in Wasser, filtrirt von einem tiefbraunen, flockigen Niederschlag ab und äthert das Filtrat aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus Wasser erhält man die charakteristischen, langen, flachen Nadeln der *o*-Nitrophenyl-essigsäure vom Schmelzpunkt 137—138°; doch sind denselben kleine gelbe Kryställchen in geringer Menge beigemischt, welche sich jedoch mechanisch ziemlich vollständig von ersteren abtrennen lassen. In Folge dieser Beimengung ergab die Analyse der Säure einen etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4$ .

Procente: C 53.04, H 3.87.

Gef. » » 53.87, » 3.95.

*Oxydation der o-Nitrophenylbrenztraubensäure.*

*a) Mit Kaliumpermanganat.*

Sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung findet leicht schon in der Kälte Oxydation statt. Als einzige Oxydationsproducte wurden *o*-Nitrobenzaldehyd und *o*-Nitrobenzoesäure erhalten; doch gelang es auf keine Weise, den Aldehyd als Hauptproduct zu gewinnen. Die beste Ausbeute daran wurde auf folgende Weise erhalten: 5 g Säure werden in 100 ccm Wasser



gelöst, mit 2 Mol. Natronhydrat versetzt und unter Eiskühlung eine 2-procentige Permanganatlösung, deren Menge zwei Atomen Sauerstoff auf 1 Mol. der Säure entspricht, langsam unter Schütteln zufließen gelassen. Durch Extraction mit Aether konnten aus der von dem Manganniederschlag befreiten Lösung 24 pCt. der angewandten Säure an *o*-Nitrobenzaldehyd extrahirt werden, entsprechend 33 pCt. der theoretischen Ausbeute. Die mit Aether behandelte Lösung lieferte nach dem Ansäuern und nochmaligen Ausäthern lediglich *o*-Nitrobenzoësäure (Schmp. 147°) neben geringen schmierigen Nebenproducten.

Wendet man bei diesem Oxydationsverfahren die 3 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat auf 1 Mol. *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure an, so bleibt ein kleiner Theil des Permanganats unverändert. Dasselbe wird durch Alkohol zerstört, die Lösung filtrirt, angesäuert und ausgeäthert. Der Aetherrückstand betrug ca. 73 pCt. der angewandten Säure an noch nicht ganz reiner *o*-Nitrobenzoësäure, was einer Ausbeute von ca. 90 pCt. der Theorie gleichkommt. Das durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Product krystallisirte in kleinen, schwach bräunlich gefärbten Nadelchen, welche bei 145° schmolzen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_5NO_4$ .

Procente: C 50.30, H 2.99, N 8.38.

Gef. » » 50.72, » 3.13, » 8.29.

Während also Kaliumpermanganat lediglich eine Sprengung der Molekel der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure zwischen dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohlenstoff hervorruft, verläuft die Oxydation wesentlich anders bei Anwendung von

b) *Chromsäuregemisch.*

Wird die wässrige Lösung der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure mit einer Lösung der gleichen Gewichtsmenge Kaliumbichromat versetzt und über Nacht stehen gelassen, so enthält die Lösung ein Gemenge von *o*-Nitrobenzaldehyd und *o*-Nitrophenyllessigsäure. Dieselben Producte entstehen, wenn die Säurelösung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in der Kälte behandelt oder damit gekocht wird. Der Versuch wurde folgendermaassen ausgeführt: 10 g Säure werden in Wasser gelöst, mit 40 g 10-procentiger Schwefelsäure versetzt, hierzu 14 g (entsprechend 3 Atomen Sauerstoff) Kaliumbichromat, in Wasser gelöst, zugesetzt und durch das Gemisch Wasserdampf geleitet, bis derselbe keine durch Phenylhydrazinacetat fällbare Substanz mehr mitführt. Die übergegangene wässrige Flüssigkeit wird ausgeäthert und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält so lange, feine, bei 43° schmelzende Nadeln von *o*-Nitrobenzaldehyd, welcher durch Ueberführung in das bei 153° schmelzende, in tiefrothen Krystallen erhältliche Phenylhydrazon noch näher charakterisirt wurde. Die Ausbeute betrug 25 pCt. der Theorie.



Aus der mit Wasserdampf behandelten Flüssigkeit krystallisirten beim Erkalten lange, flache Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 139° schmolzen und vollkommen reine *o*-Nitrophenyllessigsäure darstellten.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7NO_4$ .

Procente: C 53.04, H 3.87, N 7.73.

Gef. » » 52.88, » 4.21, » 7.78.

Diese Säure bildet das Hauptproduct der Oxydation, auch aus den Mutterlaugen derselben konnte kein weiteres Oxydationsproduct isolirt werden.

c) *Mit Wasserstoffsperoxyd.*

Diese Oxydation, welche in der Weise ausgeführt wird, dass man die *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure in der 20-fachen Menge verdünnter Natronlauge löst und so lange eine Wasserstoffsperoxydlösung in kleinen Portionen zusetzt, bis die rothe Lösung entfärbt wird, liefert in quantitativer Ausbeute als einziges Oxydationsproduct *o*-Nitrophenyllessigsäure und stellt mithin eine einfache und bequeme Darstellungsweise dieser bisher ziemlich schwer zugänglichen Substanz dar. Die Säure wird der alkalischen Lösung durch Ansäuern entzogen, und geringe in Lösung bleibende Mengen werden durch Aether extrahirt. Bei Anwendung reiner *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure ist auch das Oxydationsproduct sofort rein. Die Reaction entspricht der Gleichung:



Hiermit steht auch die Beobachtung im Einklang, dass beim Ansäuern der alkalischen Oxydationsflüssigkeit starke Kohlensäureentwicklung auftritt.

Die Ausbeute betrug aus 10 g *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure 8 g *o*-Nitrophenyllessigsäure, entsprechend 92 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7NO_4$ .

Procente: C 53.04, H 3.87.

Gef. » » 53.64, 53.32 » 4.27, 4.30.

d) *Mit alkalischer Bromlösung.*

*o*-Nitrobenzylidenbromid,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr_2$ .

10 g Säure werden in 200 g Wasser unter Zusatz von 2 Mol. Natronhydrat gelöst, die Lösung durch Eisstückchen gut gekühlt und langsam in eine gleichfalls durch Eis gekühlte Lösung von 15 g Brom (entsprechend 4 Atomen) in Natronlauge, welche auf 500 ccm verdünnt ist, einfließen gelassen. Ist die Operation richtig geleitet, so wird die ganze Menge des *o*-nitrophenylbrenztraubensauren Natrons durch die Bromlösung entfärbt. Schon während des Vermischens der Flüssigkeiten entsteht eine Trübung und bald bildet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag, dessen Gewicht 50 pCt. von dem der

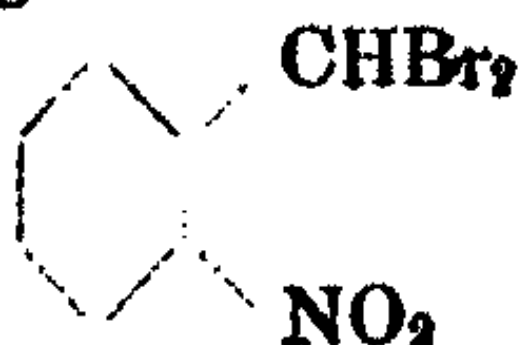
angewandten Säure ausmacht. Die Lösung enthält noch geringe Mengen desselben Körpers. Der Niederschlag wird aus absolutem Alkohol, in welchem er in der Hitze sehr leicht löslich ist, umkrystallisirt und so in prächtigen, derben, weissen Prismen vom Schmp.  $46^{\circ}$  erhalten. Die Analyse ergab die Formel  $C_7H_5NO_2Br_2$ .

Analyse: Ber. für  $C_7H_5NO_2Br_2$ .

Procente: C 28.47, H 1.70, N 4.75, Br 54.24.

Gef. » » 28.42, » 1.98, » 4.63, » 54.39.

Da die vorliegende Verbindung mit keinem der bekannten Dibromnitrotoluole — die Analyse ergibt die Formel eines solchen — identisch zu sein schien, so wurde sie zur Ermittlung ihrer Constitution mit Natriumcarbonatlösung am Rückflusskühler  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang gekocht. Dabei ging sie zum grössten Theil in einen niedrig schmelzenden, bromfreien Körper über, welcher mit Phenylhydrazinacetat behandelt in das bekannte, charakteristische *o*-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon vom Schmp.  $152^{\circ}$  verwandelt wurde. Die Bromatome der ursprünglichen Verbindung können also nicht am Benzolkern gebunden gewesen sein, sondern sie müssen in der Seitenkette des *o*-Nitrotoluolrestes gestanden haben, woraus sich dann für das Bromproduct unzweideutig die Formel des bisher nicht bekannten *o*-Nitro-

benzylidenbromids, , ergibt.

e) *Mit Chlorkalk.*

Die wie bei dem vorhergehend beschriebenen Oxydationsversuch bereitete Lösung des *o*-nitrophenylbrenztraubensauren Natrons wird unter Eiskühlung in eine Chlorkalklösung langsam einfliessen gelassen, so lange noch Entfärbung der rothen Lösung stattfindet. Es entsteht dabei ein starker Niederschlag von Calciumcarbonat, Calciumoxalat und Calciumhydrat. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt und mit Alkohol wiederholt ausgekocht. Das Filtrat wird mit Aether extrahirt. Der Aetherrückstand besteht zum grössten Theil aus einem hellgelben, die Epidermis und die Schleimhäute äusserst heftig reizenden, chlorhaltigen Oel, während in der alkoholischen Lösung hauptsächlich ein krystallinischer Körper neben kleinen Mengen desselben chlorhaltigen Oeles enthalten ist. Durch Wasserdampfdestillation lassen sich beide Producte leicht von einander trennen. Das mit Wasserdämpfen flüchtige Oel wurde nicht näher untersucht, die nicht flüchtige feste Masse wurde aus viel Alkohol, worin sie sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt und so in schönen, langen, dünnen, schwach gelblichen, glänzenden Nadeln vom Schmp.  $160^{\circ}$  erhalten, welche chlorfrei sind. In den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Substanz ziemlich schwer löslich.



Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}N_2O_6$ .

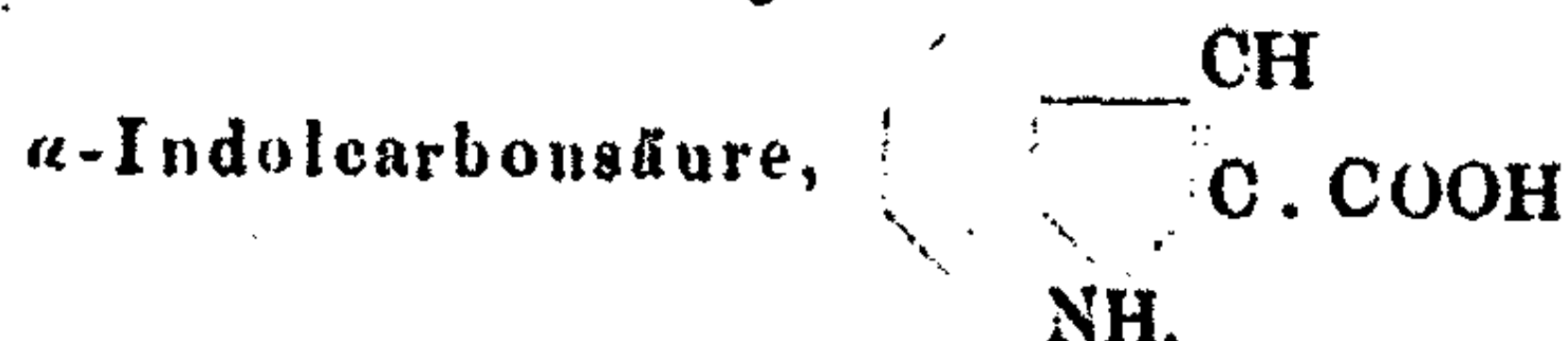
Procente: C 58.54, H 3.66, N 8.54.

Gef. » » 58.89, » 8.73, » 8.33.

Die angegebenen Analysenzahlen würde darauf hindeuten, dass die vorliegende Verbindung als *o*-Dinitrodibenzylidketon,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , aufzufassen sei, doch konnte weder mit Phenylhydrazin unter verschiedenen Bedingungen ein Hydrazon daraus erhalten werden, noch auch reagirte sie mit Essigsäureanhydrid, was vielleicht zu erwarten gewesen wäre, wenn das genannte Diketon in der Enolform vorgelegen hätte. Da die Verbindung nur etwa zu 10 pCt. aus der Nitrophenylbrenztraubensäure entsteht und mithin nur geringe Mengen derselben zur Verfügung standen, so konnte die Frage nach ihrer Constitution einstweilen nicht gelöst werden.

*Reduction der o-Nitrophenylbrenztraubensäure.*

a) Mit Eisessig und Zinkstaub.



10 g *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure werden in 50 g Eisessig, die mit 100 ccm Wasser versetzt sind, aufgelöst und die siedende Lösung nach Entfernung der Flamme mit Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit weder durch verdünnte Natronlauge nach dem Verdünnen braunroth, noch durch concentrirte Salpetersäure kirschroth gefärbt wird (Reaction der *n*-Oxyindolcarbonsäure). Die Oxydationsflüssigkeit wird vom ungelösten Zinkstaub abfiltrirt, die Essigsäure zum grössten Theil durch Natronlauge abgestampft und mit Aether extrahirt. Der Rückstand wird, falls noch viel Essigsäure vorhanden ist, mit Wasser ausgefällt und die so erhaltene Säure zunächst einmal aus Wasser und darauf aus Benzol umkrystallisirt. Der Schmp. 203–204°, sowie die sonstigen Eigenschaften der Verbindung zeigen, dass dieselbe mit der  $\alpha$ -Indolcarbonsäure identisch ist, was auch noch durch eine Analyse bewiesen wurde.

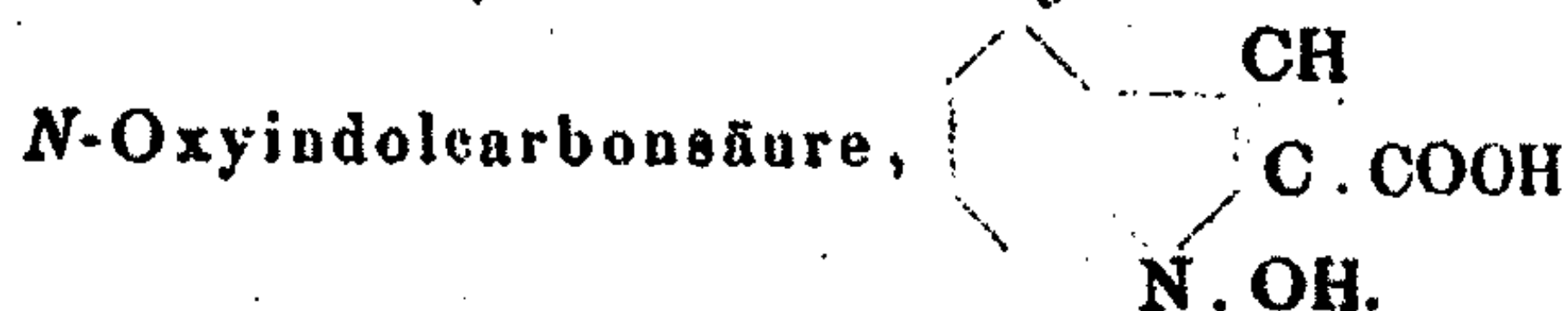
Analyse: Ber. für  $C_9H_7NO_2$ .

Procente: C 67.08, H 4.35, N 8.70.

Gef. » » 67.22, » 4.81, » 8.51.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt bildet die Säure Indol, welches an der Fichtenspahnreaction erkannt wurde.

b) Mit Natriumamalgam.



10 g fein gepulverte *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure werden in 200 ccm Wasser suspendirt und in einer Schüttelflasche mit 8-procentigem



Natriumamalgam in kleinen Portionen durchgeschüttelt, bis die anfangs entstehende tief rothe Lösung eben entfärbt wird. Man trennt darauf sofort vom Quecksilber ab, kühlt die etwas trübe Lösung, ohne zu filtriren, kräftig mit Eis ab und säuert mit Salzsäure an. Der entstehende, nach dem Trocknen hellgraue Niederschlag zeigt alle Eigenschaften der *N*-Oxyindolcarbonsäure<sup>1)</sup> und schmilzt wie diese bei 159.5°.

Während man nach der Gleichung:



erwarten sollte, dass bei dieser Reduction auf 1 Mol. Säure 4 Atome Natrium verbraucht würden, zeigte es sich, dass zur vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit fast genau 6 Atome Natrium erforderlich sind. Ob der Ueberschuss des Reductionsmittels zur Bildung freien Wasserstoffs verbraucht wird oder ob vielleicht ein intermediäres antoxydables Hydroindolderivat entsteht, muss dahingestellt bleiben. Die Ausbeute betrug 50 pCt. der angewandten Nitrosäure, entsprechend 60 pCt der Theorie.

*Ueberführung der N-Oxyindolcarbonsäure in Indigo.*

10 g *N*-Oxyindolcarbonsäure werden in 100 g Schwefelsäure in kleinen Portionen eingetragen, wobei die Säure namentlich beim Schütteln rasch in Lösung geht. Die bräunliche Lösung bleibt bei Zimmertemperatur 1–2 Tage stehen, bis eine Probe derselben auf Zusatz von Wasser keinen durch concentrirte Salpetersäure sich roth färbenden Niederschlag mehr giebt, sondern durch diese Säure nur noch mis-farbig wird. Beim Eingiessen in Wasser entsteht alsdann eine hellgrüne Lösung, welche nöthigenfalls durch ein Faltenfilter gegossen, mit Ammoniak übersättigt und in einer flachen Schale unter häufigem Umrühren 1–2 Tage stehen gelassen wird. Es hat sich alsdann ein reichlicher Niederschlag von Indigblau gebildet, welcher abfiltrirt und so lange mit Wasser gewaschen wird, bis letzteres nicht mehr grün, sondern schwach bläulich gefärbt abläuft. Der so dargestellte Indigo zeigt alle Reactionen dieses Körpers, die Bildung purpurrother Dämpfe beim Erhitzen, die Sublimirbarkeit, Krystallisirbarkeit aus Anilin, Löslichkeit in Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe, welche beim Erhitzen blau wird u. s. w.

Nach Versuchen, welche im Laboratorium der Höchster Farbwerke ausgeführt wurden, erhält man aus 100 g *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure auf die beschriebene Weise 23 g Indigo.

Das grüne Filtrat vom Indigo wird beim starken Verdünnen mit Wasser blau, auf Zusatz von viel Salzsäure wird es entfärbt und man erhält in geringer Menge einen blauen Niederschlag, welcher in Aetzkalkalien mit grüner Farbe löslich ist. Hiernach scheint es, dass

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 29, 646.

derselbe aus dem früher<sup>1)</sup> von mir beschriebenen Indoxin besteht; doch war seine Quantität für eine nähere Untersuchung nicht ausreichend.

### 2. Oxalsäureäthylester und *m*-Nitrotoluol.

Es stand mir zunächst nur eine ältere Probe unreinen *m*-Nitrotoluols zur Verfügung. Als diese mit Natriumäthylatlösung und Oxalsäureester in der beim *o*-Nitrotoluol beschriebenen Weise behandelt wurde, entstand ebenso wie dort eine tief rothe Lösung, welche bei der Aufarbeitung ein Säuregemisch ergab, das aus Eisessig umkrystallisirt eine schwer lösliche, nach dem Trocknen bei 194° schmelzende Säure lieferte. Dieselbe erwies sich als identisch mit der weiter unten beschriebenen *p*-Nitrophenylbrenztraubensäure. Die essigsaurer Mutterlauge der *p*-Säure ergab auf Zusatz von Wasser eine Fällung, welche mehrmals aus Benzol umkrystallisirt bei 119° schmelzende Krystalle lieferte, also aus nicht ganz reiner *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure bestand. Eine dritte Säure konnte nicht aufgefunden werden.

Auf meine Bitte übersandte mir die Direction der Höchster Farbwerke eine andere Probe von *m*-Nitrotoluol. Dieselbe wurde gleichfalls mit Natriumäthylat und Oxalsäureester behandelt und hierbei wiederum eine geringe Menge *p*-Nitrophenylbrenztraubensäure vom Schmp. 194° gewonnen. Eine Krystallessigsäurebestimmung dieser Säure ergab:

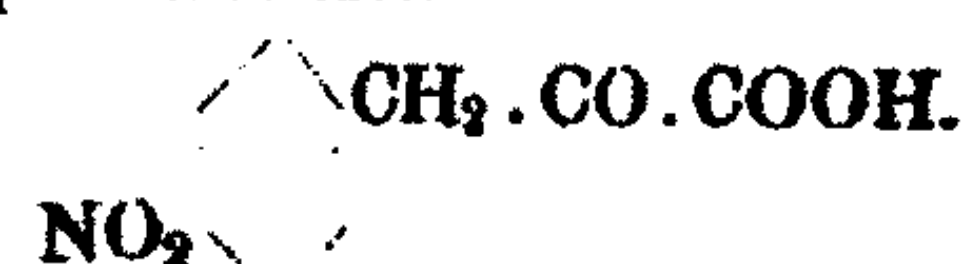
Analyse: Ber. für  $C_9H_7NO_5 + C_2H_4O_3$ .  
 Procenta:  $C_9H_7NO_5$  22.30.  
 Gef.       "       "       22.64.

*o*-Nitrophenylbrenztraubensäure konnte bei diesem Versuch nicht erhalten werden.

Das zurückgewonnene *m*-Nitrotoluol wurde nunmehr nochmals in derselben Weise behandelt, wobei nur eine schwach röthliche Färbung eintrat und kein Condensationsproduct erhalten wurde. Das zurückgewonnene *m*-Nitrotoluol erwies sich als vollkommen rein, es erstarrte in der Kälte und schmolz bei 16°.

Die beschriebene Reaction, welche die Unfähigkeit des *m*-Nitrotoluols beweist, mit Oxalester ein Condensationsproduct zu liefern, lässt sich mit Vortheil zur Erkennung der Reinheit des *m*-Nitrotoluols bzw. zur Abtrennung von den Isomeren und zu seiner Reindarstellung benutzen.

### 3. Oxalsäureäthylester und *p*-Nitrotoluol.

*p*-Nitrophenylbrenztraubensäure, 

Die Condensation wurde ganz in derselben Weise und mit denselben Mengen durchgeführt wie in der *o*-Reihe beschrieben ist, nur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 660.



kam das *p*-Nitrotoluol nicht als solches, sondern in der 4-fachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gelöst zur Verwendung. Die Intensität der Farbe des Gemisches war eine noch viel grössere, als beim *o*-Nitrotoluol, auch hatte sich zuweilen an den Wandungen der Flasche ein Theil des Reactionsproductes ausgeschieden. Die Aufarbeitung geschah genau wie in der *o*-Reihe angegeben, doch ist es einigermaassen schwierig, die ätherische Lösung durch Ausschütteln mit Natronlauge vollkommen von der Säure zu befreien, da hierzu grosse Mengen sehr verdünnter Natronlauge nothwendig sind. In einzelnen Fällen wurde daher die Operation in der Weise ausgeführt, dass nach dem Ansäuern und Abtreiben des Alkohols das *p*-Nitrotoluol durch Wasserdampf übergetrieben wurde, worauf die entstandene *p*-Nitrophenylbrenztraubensäure aus der im Kolben zurückbleibenden Flüssigkeit beim Abkühlen auskrystallisirte. In diesem Falle ist es nicht so störend, wenn in Folge des langen Einleitens von Wasserdampf die Wassermenge bedeutend steigt, da die *p*-Säure in Wasser schwer löslich ist und mithin auf eine Ausätherung der Mutterlaugen verzichtet werden kann.

Zur Reinigung löst man zweckmässig die ausgefallene Masse nochmals in sehr verdünnter Natronlauge, wobei ein Theil ungelöst bleibt, und filtrirt die Lösung in überschüssige Salzsäure. Es entsteht ein voluminöser gelber Niederschlag, welcher mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt wird. Man erhält orangegelbe, harte, kleine Krystalle, welche beim Trocknen bei 100° unter Verlust von 1 Mol. Krystallessigsäure heller werden und alsdann bei 194° nach vorherigem Sintern schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_7NO_6 + C_2H_4O_2$ .

Procents:  $C_2H_4O_2$  22.30.

Gef. » » » 20.89, 21.59.

Ber. für  $C_9H_7NO_6$ .

Procents: C 51.67 H 3.35, N 6.70.

Gef. <sup>1)</sup> » » 52.06, » 3.73, » 6.65, 6.80.

Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Wasser, sehr schwer in Benzol und Chloroform und ist fast unlöslich in Ligroin. Die von der Krystallessigsäure befreiten Krystalle werden beim Zerreiben stark elektrisch. Die Färbung der wässrig-alkalischen Lösungen der Säure ist etwa 10-mal so stark, als die der *o*-Säure; sie ist noch bei einer Verdünnung von 1:200000 erkennbar. Durch Erhitzen werden auch diese Lösungen unter Zersetzung der darin enthaltenen Säure entfärbt. Die wässrige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid nicht rein-grün, wie die der *o*-Säure, sondern bläulich-grün gefärbt.

<sup>1)</sup> In der bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Säure.



Von den Salzen der *p*-Nitrophenylbrenztraubensäure ist das Calciumsalz als das charakteristischste näher untersucht worden. Man stellt dasselbe am besten in der Weise dar, dass man die Säure mit Wasser und Calciumcarbonat kocht, den Niederschlag zuerst mit verdünnter Salzsäure in der Kälte behandelt und darauf mit Alkohol auskocht. Es hinterbleibt alsdann nach Entfernung des überschüssigen Carbonats und der etwa noch vorhandenen freien Säure das schwerlösliche Kalksalz der *p*-Nitrophenylbrenztraubensäure in hellgelben, glänzenden Kryställchen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{13}N_2O_{10}Ca$ .

Procente: Ca 8.77.

Gef. » » 8.35.

Beim Erhitzen verpufft das Salz.

Phenylhydrazon,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(N_2HC_6H_5)COOH$ . Man erhält dasselbe leicht, indem man die alkoholische Lösung der Säure mit salzsaurem Phenylhydrazin versetzt und einige Minuten kocht. Die erkaltete Lösung scheidet auf Zusatz einiger Tropfen Wasser, bis die entstehende Trübung eben noch verschwindet, nach einigem Stehen das Phenylhydrazon quantitativ in kleinen, weichen, gelben Kryställchen ab, welche zur weiteren Reinigung nochmals in Alkohol gelöst und mit Wasser in derselben Weise behandelt werden. Die erhaltenen Krystalle schmelzen unter Aufschäumen und Zersetzung bei  $168^\circ$ , doch ist der Schmelzpunkt wesentlich von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig. In Alkalicarbonat löst das Hydrazon sich auf und wird durch Säuren aus dieser Lösung gefällt.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}N_3O_4$ .

Procente: C 60.20, H 4.35, N 14.05.

Gef. » » 60.23, » 4.83, » 14.19.

#### *Oxydation der p-Nitrophenylbrenztraubensäure.*

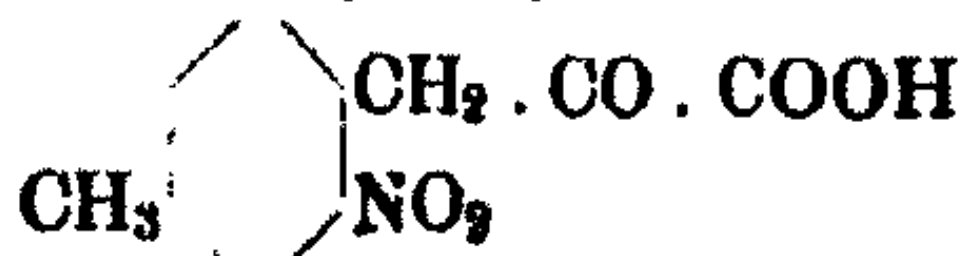
Die Oxydation der *p*-Säure durch Chromsäuregemisch, welche ganz in derselben Weise ausgeführt wurde, wie in der *o*-Reihe angegeben ist, verläuft hier viel weniger glatt. Als einziges wohlcharakterisirtes Product wurde der mit den Wasserdämpfen übergehende *p*-Nitrobenzaldehyd gewonnen, welcher der Lösung durch Aether entzogen und, aus Wasser umkrystallisirt, in schönen, weissen, bei  $106^\circ$  schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Das aus Alkohol in tiefrothen Krystallen mit bläulichem Schimmer anschiessende Phenylhydrazon zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt  $157^\circ$  (angabegeben  $155^\circ$ ). Die Hauptmenge der Säure war in eine tiefrothe, undefinirbare Masse verwandelt; aus dem Filtrat derselben konnte durch Aetherextraction, Lösen in Wasser und nochmaliges Ausföhern schliesslich eine geringe Krystallisation einer Säure erhalten werden, welche bis  $235^\circ$  schmolz und hiernach wahrscheinlich

aus *p*-Nitrobenzoesäure (288°) bestand. *p*-Nitrophenyllessigsäure konnte dagegen nicht aufgefunden werden.

Die Oxydation der *p*-Nitrophenylbrenztraubensäure mit alkoholischer Bromlösung in der bei der *o*-Säure näher beschriebenen Weise lieferte gleichfalls nur geringe Mengen einer hochschmelzenden (232°), nicht ganz bromfreien Säure, welche wahrscheinlich noch etwas verunreinigte *p*-Nitrobenzoesäure darstellte.

#### 4. Oxalsäureäthylester und Nitro-*p*-xytol.

*o*-Nitro-*p*-methylphenylbrenztraubensäure,



Als die Reaction hier in derselben Weise vorgenommen wurde, wie beim *o*- und *p*-Nitrotoluol beschrieben, wurde die erwartete Nitrotolylbrenztraubensäure nur in geringer Ausbeute erhalten; dagegen liess sie sich in einer Menge von 85 pCt. der Theorie gewinnen, als die Quantität des Oxalesters und des Natriums verdoppelt wurde. Ein zweimaliger Eintritt des Oxalsäurerestes in die Molekel des Nitroxyls fand nicht statt, wie auch nach den Versuchen mit dem *m*-Nitrotoluol nicht anders zu erwarten war, da ja nur eine der im Nitro-*p*-xytol enthaltenen Methylgruppen zu der Nitrogruppe in *o*-Stellung steht, die zweite aber sich in *m*-Stellung dazu befindet und mithin nicht reactionsfähig ist. Die Aufarbeitung des Reactionsproductes geschah in der bei der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure beschriebenen Weise. Zur Reinigung wird die neue Säure in wenig Alkohol gelöst und nach dem Erkalten der Lösung mit Wasser vorsichtig ausgespritzt. Man erhält sie so in wolligen, voluminösen, fast farblosen Nadelchen, die nach vorherigem Sintern bei 145° schmelzen. Aus Wasser krystallisirt die Säure in schwach gelblichen, wolligen, kleinen Kryställchen. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind fast dieselben wie die der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure, nur löst sie sich in allen Mitteln etwas schwerer, als diese. Die Färbungen der Alkalisalzlösungen besitzen etwa dieselbe Intensität wie bei der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure, indem auch hier die Grenze für die Erkennbarkeit der Färbung bei einer Verdünnung von 1:20000 liegt. Die durch Eisenchlorid hervorgerufene Färbung der wässrigen Lösungen ist rein grün.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_6$ .

Procente: C 53.81, H 4.04, N 6.28.

Gef. » » 53.96, » 4.24, » 6.15.

Das Phenylhydrazon,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ , wird in derselben Weise dargestellt wie bei der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure angegeben ist. Das Hydrazon scheidet sich aus der wässrigen



Lösung schon in der Hitze in fester Form ab; zur Reinigung wird es in Alkohol gelöst und nach dem Erkalten der Lösung die Krystallisation durch Zusatz einiger Tropfen Wasser eingeleitet, oder man krystallisiert aus sehr wenig absolutem Alkohol ohne Wasserzusatz um. Die Verbindung bildet kleine, wollige, sehr voluminöse Nadelchen, welche nach vorherigem Sintern unscharf bei 170° schmelzen, in Alkalicarbonat löslich sind und durch Säuren wieder ausgefällt werden.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}N_3O_4$ .

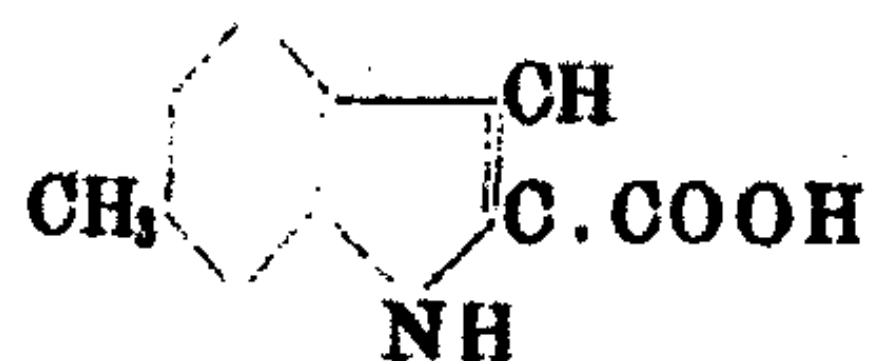
Procente: C 61.34, H 4.79, N 13.42.

Gef. » » 61.76, » 5.01, » 13.20.

*Reduction der o-Nitro-p-methylphenylbrenztraubensäure.*

a) *Mit Eisessig und Zinkstaub.*

*m*-Methylindol- $\alpha$ -carbonsäure,



Die Reduction wurde ganz so ausgeführt, wie bei der nicht methylirten Säure angegeben ist, nur mit dem Unterschiede, dass die doppelte Menge Essigsäure und Wasser zur Lösung angewendet wurde. Die Flüssigkeit färbt sich während der Reduction, welche hier langsamer vor sich geht, anfangs dunkel und wird dann wieder heller. Die Farbenreactionen, welche zur Erkennung der Vollendung der Reduction dienen, sind dieselben wie bei der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure. Nach der Aufarbeitung der Lösung in der angegebenen Weise erhält man eine aus Wasser in mikroskopischen, kurzen, breiten Nadeln krystallisirende Säure, welche nach vorherigem Sintern und Braunfärbung bei 217° schmilzt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind fast dieselben wie die der Indolcarbonsäure. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt giebt die Säure Kohlensäure ab und liefert ein in der Kälte erstarrendes Destillat, welches die Fichtenspähureaction in vorzüglicher Weise zeigt und jedenfalls *m*-Methylindol ist.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9NO_2$ .

Procente: C 68.57, H 5.14, N 8.00.

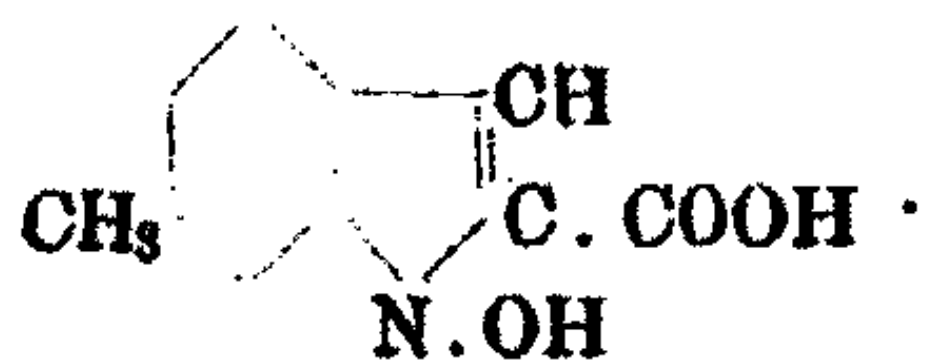
Gef. » » 68.89, » 5.37, » 7.97.

Während die *o*- und *p*-Methylindol- $\alpha$ -carbonsäure seit lange bekannt sind<sup>1)</sup>, ist die in *m*-Stellung methylirte Verbindung hier zum ersten Mal beschrieben.

<sup>1)</sup> Vgl. Raschen, Ann. d. Chem. 289, 228 und 289, 225.



## b) Mit Natriumamalgam.

*m*-Methyl-*N*-oxyindol- $\alpha$ -carbonsäure,

Die Reduction mit Natriumamalgam verläuft ebenso wie bei der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure, doch wurden in diesem Falle fast genau 4 Atome Natrium auf 1 Mol. Säure verbraucht. Die entstandene Säure wird ebenso abgeschieden, wie in meiner früheren Abhandlung (loc. cit.) für die nicht methylierte Säure angegeben ist. Zur weiteren Reinigung wird sie, wie dort beschrieben, mit Benzol gewaschen, um die blaufärbenden Beimengungen zu entfernen, dann in kaltem Aceton gelöst und mit Wasser ausgespritzt. Man erhält so kleine, schwach grau gefärbte Kryställchen, welche nach vorheriger Verfärbung bei 165° zu einer tiefgrünen Flüssigkeit schmelzen. Was die Löslichkeitsverhältnisse, die Farbenreactionen, Bildung eines blauen Farbstoffes und die Unbeständigkeit namentlich in alkalischer Lösung betrifft, so gilt für diese Säure alles, was früher bei der Beschreibung der *N*-Oxyindolcarbonsäure angegeben worden ist.

Die Analyse ergab für die Säure einen zu hohen Kohlenstoffgehalt, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass ein Theil derselben schon bis zur Methylindolcarbonsäure weiter reducirt worden war.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9NO_3$ .

Procente: C 62.83, H 4.71.

Gef. » » 63.87, » 5.18.

Anhangsweise seien noch einige Versuche erwähnt, welche angestellt wurden, um eventuell einen Eintritt zweier Nitrotoluolreste in 1 Mol. Oxalester zu erzielen. Da diese Versuche in alkoholischer Lösung nicht das gewünschte Resultat ergaben, wurde folgendermassen verfahren:

1) Versuch mit *o*-Nitrotoluol.

7.3 g Oxalester (1 Mol.) werden in 10 Theilen absolutem Aether gelöst und mit 6.8 g Natriumäthylat (2 Mol.) geschüttelt, bis Lösung erfolgt ist. Hierzu giebt man 13.7 g *o*-Nitrotoluol (2 Mol.) und lässt bei Zimmertemperatur stehen. Bei Verarbeitung der rothgefärbten Reaktionsmasse zeigte sich, dass ein grosser Theil des Nitrotoluols unverändert geblieben war, ein anderer Theil war in Nitrophenylbrenztraubensäure übergegangen und daneben fanden sich geringe Mengen eines indifferenten, schwer löslichen Körpers, welcher aus Alkohol umkrystallisirt bei 122° schmolz und sich identisch erwies

mit dem durch Alkalisplaltung der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure gewonnenen *o*-Dinitrodibenzyl.

2) Versuch mit *p*-Nitrotoluol.

Derselbe wurde ganz wie beim *o*-Nitrotoluol ausgeführt, nur wurde das *p*-Nitrotoluol vor dem Zusatz in absolutem Aether gelöst. Das Gemisch färbte sich nur wenig roth und es zeigte sich, dass, obgleich fast gar kein Nitrotoluol unverändert geblieben war, doch nur Spuren von *p*-Nitrophenylbrenztraubensäure sich gebildet hatten, vielmehr bestand fast die ganze Reaktionsmasse aus einem neuen, hochschmelzenden, indifferenten Körper. Zur Gewinnung desselben wurde die ätherische Lösung durch Schütteln mit Wasser von dem Natronsalz der entstandenen Säure befreit und der Aether verdunstet. Der aus Alkohol wiederholt umkrystallisirte Rückstand bildete kleine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 179–180° und allen Eigenschaften des bereits bekannten *p*-Dinitrodibenzyls,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ .

Procente: C 61.76, H 4.41, N 10.29.

Gef. » » 61.84, » 4.59, » 10.13.

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

In einem Falle konnte aus den bei der Darstellung der *p*-Nitrophenylbrenztraubensäure als Nebenproduct auftretenden alkalilösllichen Körper eine kleine Menge derselben Substanz isolirt werden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ .

Procente: C 61.76, H 4.41.

Gef. » » 62.01, » 4.88.

Ein Versuch, dieselbe Verbindung aus *p*-Nitrotoluol und Natriumäthylat ohne Anwendung von Oxalester darzustellen, ergab ein negatives Resultat, es muss also der Oxalester selbst in irgend welcher Weise bei ihrer Bildung betheiligt sein.

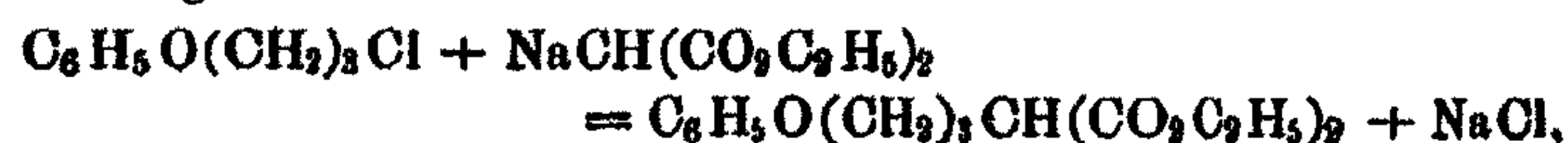
187. J. Darnell Granger: Zur Synthese des Piperidins und seiner  $\beta$ -alkylierten Homologen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Kingegangen am 28. April.)

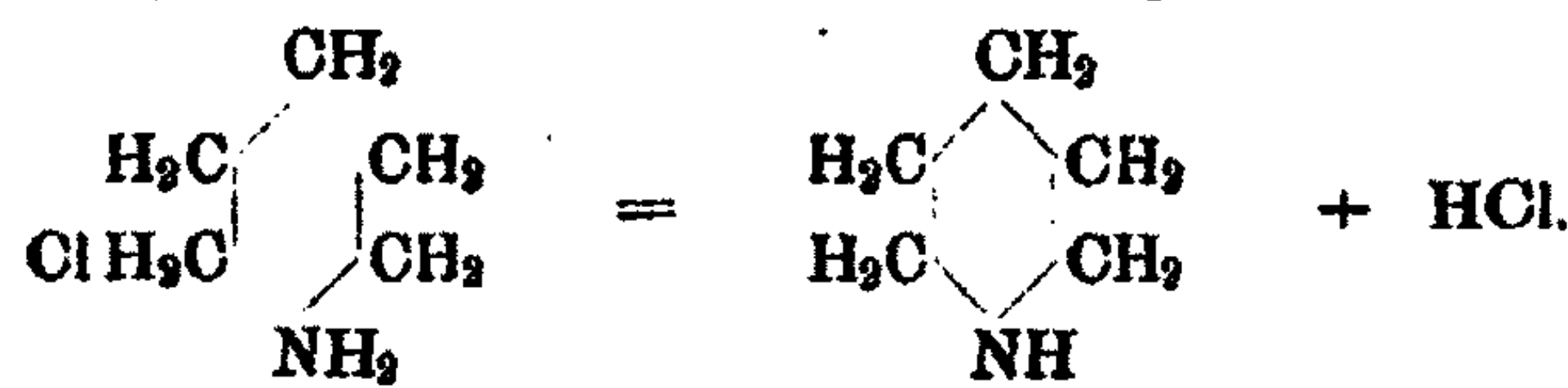
Die vor einigen Jahren von S. Gabriel<sup>1)</sup> veröffentlichte Synthese des Piperidins vollzieht sich in folgenden Phasen.

Durch Einwirkung von  $\gamma$ -Chlorpropylphenyläther auf Natriummalonester in alkoholischer Lösung erhält man nach folgender Gleichung:



$\gamma$ -Phenoxypropylmalonsäureester.

Dieser Ester lässt sich leicht verseifen und aus der resultierenden Säure kann durch Erhitzen eine Carboxylgruppe abgespalten werden, wobei man  $\delta$ -Phenoxyvaleriansäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$ , gewinnt. Sie wird in das zugehörige Nitril,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ , durch Erhitzen mit Bleirhodanat übergeführt und danach durch Natrium und Alkohol zu  $\epsilon$ -Phenoxyamylamin reducirt; in dem Amin ersetzt man die Phenoxygruppe durch Chlor, indem man die Base mit Salzsäure erhitzt. Das resultierende  $\epsilon$ -Chloramylamin geht durch Behandlung mit Kalilauge in Piperidin über, gemäss der Gleichung:



R. Funk<sup>2)</sup> hat sich dieser Methode zur Herstellung von  $\beta$ -Pipicolin ( $\beta$ -Methylpiperidin) bedient, indem er in den Phenoxypropylmalonester noch eine Methylgruppe einführte.

Begreiflicher Weise kann man verschiedene  $\beta$ -alkylierte Piperidine in analoger Weise aufbauen, wenn man in jenen Ester statt des Methyls andere Alkyle einführt und die entsprechenden Umsetzungen in der oben geschilderten Weise vornimmt.

Von allen diesen Operationen ist die Umwandlung der  $\delta$ -Phenoxyvaleriansäure, resp. der  $\alpha$ -alkylierten  $\delta$ -Phenoxyvaleriansäure in das entsprechende Nitril durch Erhitzen mit Bleirhodanat am verlustreichsten. Deswegen versuchte ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Gabriel, ob man diese Umsetzung irgendwie günstiger gestalten könnte.

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte 25, 415.

<sup>2)</sup> Funk, diese Berichte 26, 2568.



Es lag nahe, das erwünschte Nitril so aufzubauen, dass die CN-Gruppe nicht erst aus einer CO<sub>2</sub>H-Gruppe gebildet zu werden braucht, sondern von vornherein vorhanden ist. Dieser Gedanke lässt sich in der That verwirklichen, indem man statt des Malonsäureäthylesters als Ausgangsmaterial sein Halbnitril, den Cyanessigsäureester, benutzt.

Zuvörderst prüfte ich nun, ob zwei verschiedene Alkylgruppen nach einander mit einigermaßen guten Ausbeuten in den Cyanessigsäureester sich einführen lassen.

Als Ausgangsmaterial diente Methylcyanessigester,  
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,

der nach der Vorschrift von Henry<sup>1)</sup> aus Jodmethyl und Cyanessigester hergestellt wurde. Er siedet zwischen 191–193° (uncorr.).

#### 1) Dimethylcyanessigester.

Ans dem Monomethylcyanessigester versuchte ich Dimethylcyanessigester,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , zu bereiten, indem ich zu einem Gemisch von 7 g des ersteren mit einer Lösung von 1.4 g Natrium in 30 ccm absolutem Alkohol in einem mit Rückflusskühler versehenen Gefäss 8 g Jodmethyl nach und nach zugab. Das Gemisch wurde sehr heiss und die Umsetzung ging rasch vor sich. Um sie zu vollenden, kochte man das Ganze 2 Stunden am Wasserbade. Nach Abdestilliren des Alkohols und Zusatz von Wasser liess sich das mit Aether aufgenommene Oel unter gewöhnlichem Drucke fractioniren. Bis zu 184° ging nur ein wenig Vorlauf, zwischen 184–188° die Hauptfraction als gelb gefärbte Flüssigkeit über.

Mit Kali von Spuren Jod befreit, siedete die Hauptmenge zwar constant bei 185°, war aber, wie die folgenden Analysen beweisen, noch immer unrein.

	Berechnet für	Berechnet für	Gefunden		
	$(\text{CN})\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$(\text{CN})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	I.	II.	
C	56.69	59.57	58.35	58.42	pCt.
H	7.09	7.80	7.71	7.80	»

Die Flüssigkeit ist also offenbar ein Gemisch von Monomethyl- und Dimethyl-Cyanessigester, das sich wegen der geringen Siedepunktsdifferenz der beiden Componenten nicht trennen lässt.

#### 2) Methylpropylcyanessigester.

Da sicher zu erwarten war, dass eine Trennung des dialkylierten Cyanessigesters von Methylcyanessigester sich würde bewerkstelligen lassen, wenn man als zweites Alkyl nicht Methyl, sondern ein höheres Alkyl einführte, also einen Dialkylcyanessigester von höherem

<sup>1)</sup> Henry, Bull. Acad. Belg. (3) 18, 670.

Siedepunkt bereitete, so versuchte ich, Methylpropylcyanessigester,  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}(\text{CN})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , zu gewinnen. Zur Herstellung desselben kochte man eine alkoholische Lösung von Natriummethylecyanessigester mit der berechneten Menge von Propyljodid. Nach einiger Zeit begann die Ausscheidung des Jodnatriums und in zwei Stunden war die Umsetzung vollendet. Um den rohen Ester zu erhalten, brauchte man nur den Alkohol abzudestilliren, den braunen Rückstand mit Wasser zu waschen und ihn mit Aether auszuziehen.

Das Reactionsproduct wurde alsdann fractionirt, wobei es größtentheils zwischen  $203-228^\circ$  unter geringer Zersetzung überging. Diese Fraction wurde nochmals destillirt und der zwischen  $216-222^\circ$  siedende Antheil aufgefangen und analysirt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ .

Procente: C 63.90, H 8.88, N 8.28.

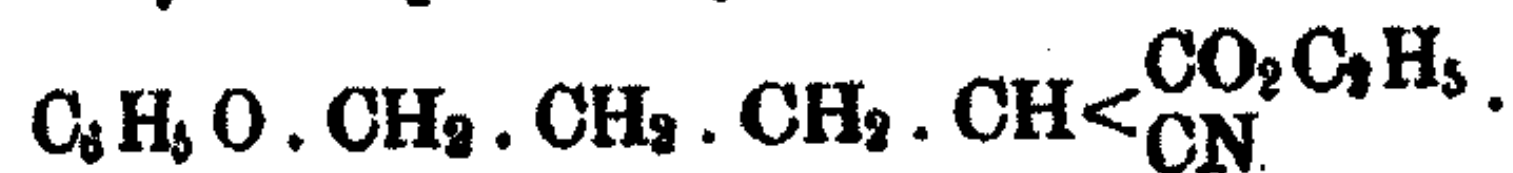
Gef. » » 63.87. » 9.19, » 8.03.

Das Product hat also die erwartete Zusammensetzung.

Der reine Ester besitzt einen sehr angenehmen, an Thymian erinnernden Geruch.

Nachdem sich hierdurch gezeigt hatte, dass in den Cyanessigester zwei verschiedene Alkylgruppen nach einander eingehen, versuchte ich in erster Linie das Piperidin selber mit Hilfe des Cyanessigesters zu synthetisiren, indem ich in diesen Ester zunächst Phenoxypropyl,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  einführte, das Product verseifte und dann unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  direct (also ohne Verwendung von Bleirhodanat) in  $\delta$ -Phenoxyvaleronitril verwandelte, welches dann in der früher geschilderten Weise weiter zu verarbeiten war.

### 3) $\alpha$ -Cyan- $\delta$ -phenoxyvaleriansäureester,



Bei der ersten Darstellung kochte man eine Lösung von 4.2 g Natrium in 80 ccm absolutem Alkohol mit 30.5 g  $\gamma$ -Chlorpropylphenyläther und 20 g Cyanessigester 8 Stunden am Rückflusskühler. Die Reaction ging unter Ausscheidung reichlicher Mengen Chlornatrium sehr glatt vor sich. Nach Beendigung der Umsetzung neutralisirte man die getrübbte Flüssigkeit mit einer Spur Salzsäure und destillirte darauf den Alkohol ab. Das mit Wasser gewaschene und mit Aether extrahirte, ölförmige Reactionsproduct wurde durch einen trockenen Luftstrom bei  $100^\circ$  sorgfältig getrocknet. Es zersetzte sich fast völlig, als man es selbst unter starker Druckverminderung (15 mm) destillirte: es wurden nur ca. 4 g eines chlorfreien braunen zähflüssigen Oels gewonnen.

Bei der Analyse dieses offenbar unreinen  $\alpha$ -Cyan- $\delta$ -phenoxyvaleriansäureesters fand man folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{17}O_3N$ .

Procente: C 68.01, H 6.88, N 5.67.

Gef. » » 67.10, » 7.12, » 5.77.

Bei der zweiten Darstellung (die sich vortheilhafter erwies) wurde das Reinigungsverfahren umgeändert, indem man nicht im Vacuum destillirte, sondern Wasserdampf so lange durch das Product leitete, als noch ein chlorhaltiges Destillat überging. Das darnach zurückgebliebene braune Oel wurde mit Aether aufgenommen und nach Verdunsten desselben im Luftstrom bei  $100^\circ$  getrocknet. Beim Stehen schieden sich geringe Mengen einer gut krystallisirenden, stickstofffreien Substanz aus. Zur Analyse diente eine Portion der überstehenden klaren Schicht.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{17}O_3N$ .

Procente: C 68.01, H 6.88, N 5.97.

Gef. » » 68.09, » 6.80, » 5.83.

Die Zahlen stimmen also nur annähernd auf den erwarteten  $\alpha$ -Cyan- $\delta$ -Phenoxyvaleriaester; dass er aber thatsächlich vorlag, zeigen die folgenden Umsetzungen.

#### 4) $\alpha$ -Cyan- $\delta$ -phenoxyvaleriansäure

wird erhalten, wenn man 5 g des vorbeschriebenen Productes mit einer Lösung von 1.1 g festem Kali in 75 ccm 75-proc. Alkohol kocht. Nach 10 Minuten destillirt man den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser auf und extrahirt mehrmals mit Aether. Aus der wässrigen Schicht wird mit Chlorwasserstoff die freie Säure in der Form eines in Wasser unlöslichen gelben Oels ausgefällt, das mit Aether ausgeschüttelt wird und nach Verjagung desselben als bald erstarrendes Oel hinterbleibt. Die mit Benzol angerührte Masse hinterliess auf Thon eine bei  $62-67^\circ$  schmelzende weisse Masse, die ohne Zersetzung bis auf  $132^\circ$  erhitzt werden konnte. Angesichts ihrer ungewöhnlichen Leichtlöslichkeit musste ich davon absehen, sie durch Krystallisation zu reinigen.

Die Analysen stimmten denn auch nur annähernd auf  $\alpha$ -Cyan- $\delta$ -phenoxyvaleriansäure  $(C_8H_5O)C_3H_5 \cdot CH(CN)CO_2H$ :

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}NO_3$ .

Procente: C 65.75, H 5.94, N 6.39.

Gef. » » 67.47, » 6.26, » 5.57.

Dass aber die genannte Säure thatsächlich vorliegt, ergibt sich aus Folgendem.

Erhitzt man das Product auf  $200^\circ$ , so entweicht Kohlensäure, und wenn die Gasentwicklung zu Ende ist, geht aus dem braunen Rückstand unter Zurücklassung von viel Kohle und Harz zwischen  $290-345^\circ$



ein Oel über, in welchem das zuerst von Gabriel<sup>1)</sup> dargestellte  $\delta$ -Phenoxyvaleronitril enthalten ist, das sich im vorliegenden Falle wie folgt gebildet hat:



Das Oel konnte nämlich nach dem von Gabriel benutzten Verfahren zu  $\epsilon$ -Phenoxyamylamin  $C_6H_5O(CH_2)_5NH_2$  reducirt und letzteres durch das Chlorhydrat vom Schmp.  $138^\circ 5 - 140^\circ$  (für  $C_{11}H_{19}NOCl$ : Ber. 16.41 gef. 16.30 pCt. Cl) und durch das Pikrat vom Schmp.  $146.5^\circ$  (für  $C_{17}H_{20}N_4O_8$ : Ber. C = 50.00, H = 4.90, N = 13.72; Gef. C = 50.20, H = 5.02, N = 13.60; 13.63) identificirt werden.

Obschon es hierdurch erwiesen ist, dass man unter Benutzung von Cyanessigester statt des Malonesters in der entsprechenden Weise zu Phenoxyvaleronitril gelangen kann, so steht doch, im Hinblick auf die geringe Ausbeute, die neue Methode der älteren erheblich nach.

##### 5) $\alpha$ -Cyan- $\delta$ -methoxyvaleriansäureester.

Während die vorliegende Arbeit im Gang war, beschrieb Perkin<sup>2)</sup> eine Darstellung des Chlormethoxypropans,  $Cl.(CH_2)_3.OCH_3$  aus Natriummethylat und Trimethylenchlorobromid. Es erschien nun vortheilhaft, statt der vorbeschriebenen Phenoxypropylkörper mittels des Chlormethoxypropans die entsprechenden Methoxypropylderivate zu bereiten, weil diese wegen der geringeren Molekulargrösse niedriger sieden, sich also voraussichtlich durch Destillation reinigen lassen würden, während die entsprechenden Phenoxykörper bei der Destillation meist zerfallen.

Um diese Annahme zu prüfen, stellte ich Versuche an,  $\alpha$ -Cyan- $\delta$ -methoxyvalerianester aus Cyanessigester und Chlormethoxypropan zu synthetisiren.

Nach der Perkin'schen Vorschrift erhielt ich das Chlormethoxypropan durch Einwirkung der berechneten Menge Natrium auf ein Gemisch von Trimethylenchlorobromid und Methylalkohol zu 50 pCt. Ausbeute, wenn darauf geachtet wurde, dass die Destillationen nicht zu schnell vor sich gingen.

Zur Herstellung des  $\alpha$ -Cyan- $\delta$ -methoxyvalerianesters kochte man Natriumalkoholat in wenig Alkohol mit den berechneten Mengen Cyanessigester und Chlormethoxypropan 4 Stunden am Rückflusskühler, wobei viel Kochsalz sich ausschied. Nach beendeter Reaction wurde das Ganze in das zweifache Volumen Wasser gegossen, wodurch ein roth gefärbtes Oel ausfiel. Alsdann ätherte man den Ester aus und fractionirte ihn nach dem Trocknen unter gewöhnlichem Drucke. Zunächst ging etwas unverändertes Chlormethoxypropan über, dann stieg die Temperatur rasch auf  $220^\circ$ , worauf zwischen  $220 - 230^\circ$  unter

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 419.

<sup>2)</sup> Perkin, Journ. Chem. Soc. 65, 596.

starker Zersetzung des Kolbeninhaltes geringe Mengen eines Oeles übergangen, dessen Analyse nur annähernd auf  $\alpha$ -Cyan- $\delta$ -methoxyvalerianester,



stimmten. Die Hauptmenge der der Destillation unterworfenen Masse blieb als Harz im Kolben zurück.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9 \text{H}_{15} \text{O}_2 \text{N}$ .

Procente: C 58.38, H 8.11, N 7.57,  
Gef. » » 56.64, » 7.65, » 8.23.

Chlormethoxypropan bietet somit keinen Vortheil gegenüber dem Chlorpropylphenyläther, denn wenn man den  $\alpha$ -Cyan- $\delta$ -methoxyvalerianester im luftverdünnten Raum fractioniren müsste, wäre die Arbeit ja ebenso mühsam wie bei Phenoxyverbindung.

#### 6) $\gamma$ -Methoxypropylmalonester.

Da den oben beschriebenen Versuchen zufolge die substituirten Cyaneester bei der Destillation unbeständiger sind, als die entsprechenden substituirten Malonester, versuchte ich nun zum Vergleich [mit dem Phenoxypropylmalonester den  $\gamma$ -Methoxypropylmalonester herzustellen.

Eine Lösung von Natrium in der etwa zwölffachen Menge absoluten Alkohols kochte man mit einer äquimolekularen Mischung von Chlormethoxypropan und Malonester 4 Stunden lang am Rückflusskühler. Nach beendeter Reaction goss man den Kolbeninhalt in das doppelte Volumen Wasser, nahm das Oel mit Aether auf, trocknete die ätherische Lösung und fractionirte nach Verdunsten des Aethers das verbliebene Oel unter gewöhnlichem Drucke. Die Flüssigkeit ging unter sehr geringer Zersetzung grösstentheils zwischen 240 bis 260° als farbloses Oel über, welches durch abermalige Rectification mit dem Phenoxypropylmalonester den erwarteten  $\gamma$ -Methoxypropylmalonester



in Form eines bei 254—258° siedenden farblosen Oels von obstartigem Geruch lieferte.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11} \text{H}_{20} \text{O}_5$ .

Procente: C 56.90, H 8.62,  
Gef. » » 56.55, » 8.46.

Die Analyse zeigt also, dass der Ester noch nicht ganz rein war.

Da die Ausbeute an  $\gamma$ -Methoxypropylmalonester aber recht befriedigend ist, und da der Ester im Gegensatz zu der entsprechenden Phenoxyverbindung unter gewöhnlichem Drucke nur unter geringer Zersetzung siedet, so dürfte es sich empfehlen, dem  $\gamma$ -Methoxypropylmalonester für die Synthese des Piperidins und seiner Derivate den Vorzug zu geben, vorausgesetzt, dass sich mit den Methoxypropylverbindungen die weiteren analogen Umsetzungen vornehmen lassen.



188. J. Darnell Granger: Spaltung des synthetischen  $\beta$ -Propylpiperidins in seine activen Componenten.

[Aus dem I. Berl. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. April.)

Wie ich vor einiger Zeit<sup>1)</sup> mittheilte, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Gabriel nach dem von ihm angegebenen Verfahren das  $\beta$ -Propylpiperidin synthetisirt, um es in seine activen Componenten zu zerlegen. Nachdem ich mein Ziel erreicht, theile ich die Ergebnisse im Folgenden kurz mit.

$\beta$ -Propylpiperidin,

welches man in der l. c. angegebenen Weise aus dem  $\beta$ -Propylchloramylanin  $(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{NH}_2$  durch Behandlung mit Kali gewinnt, siedet bei  $174^\circ$  unter 758 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ .

Procente: O 75.59, H 13.39, N 11.02.

Gef. » » 75.71, » 13.75, » 10.90.

Die Base stellt eine farblose, wasserhelle, sich an der Luft bräunende Flüssigkeit dar, welche sich in etwa achtzig Gewichtstheilen Wasser bei Zimmertemperatur auflöst. Bei  $26^\circ$  hat die Base das specifische Gewicht 0.8475, bezogen auf Wasser von  $4^\circ$ . Das freie  $\beta$ -Propylpiperidin raucht ebenso stark wie Ammoniak, wenn es in die Nähe von Salzsäuredämpfen gebracht wird. Es riecht coniinähnlich, aber nicht so stark und mehr senfölgartig.

Herr Prof. Ehrlich war so lebenswürdig, die Base physiologisch zu untersuchen, und theilt mit, dass sie zwar nicht so toxisch ist, wie Coniin, dass aber 12 ccm einer 2proc. Lösung in Form des Salzsäuresalzes, also 0.24 g  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ , ein Kaninchen von 1600 g in circa dreiviertel Stunden tödteten. Während der ersten dreissig Minuten nach der Giftinjection wurde sehr starker Speichelfluss und Athmungsbeschleunigung beobachtet, später traten Muskelkrämpfe ein. Für diese Mittheilung spreche ich Herrn Prof. Ehrlich meinen wärmsten Dank aus.

Das salzsaure  $\beta$ -Propylpiperidin wurde hergestellt, indem man die reine Base mit einem kleinen Ueberschuss von Salzsäure zur Trockne eindampfte, den krystallinischen Rückstand mit kaltem Aceton auswusch und darauf aus heissem Aceton umkrystallisirte. In Alkohol und Wasser ist das Salz sehr leicht löslich, in Aether unlöslich. Aus Wasser scheidet sich das Hydrochlorid beim Einengen in langen, farblosen Prismen oder Nadeln vom Schmp.  $127-129^\circ$  aus.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1197.



Analyse: Ber. für  $C_8H_{17}N.HCl$ .

Procente: Cl 21.69,  
Gef. " " 21.13.

Das Chloraurat,  $C_8H_{17}N.HClAuCl_4$ , fällt durch wenig überschüssiges Goldchlorid aus einer Lösung des salzsauren  $\beta$ -Propylpiperidins als rothes, sehr schnell erstarrendes Oel aus.

In heissem Wasser ist das Goldsalz ziemlich, in kaltem Wasser weniger löslich. Aus letzterem krystallisirt es in langen, dünnen, citronengelben Nadeln, die sich bei  $88^\circ$  bräunen und zwischen  $95-98^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{17}N.HClAuCl_4$ .

Procente: Au 42.22,  
Gef. " " 41.73.

Pikrat und Chloroplatinat habe ich bereits früher beschrieben. Mischt man  $\beta$ -Propylpiperidin mit Phenylsenföl, so erwärmt sich das Gemenge von selbst; die Reaction wurde auf dem Wasserbade beendet, das überschüssige Senföl mit Wasserdampf abgeblasen und der ölige Rückstand mit Aether aufgenommen. Das nach Verdunsten des Aethers verbleibende Oel erstarrt bald und wird von anhaftender Flüssigkeit durch Aufstreichen auf Thonplatten befreit und dann aus Petroläther einigemal umkrystallisirt.

Der reine Phenyl- $\beta$ -propylpiperidinthioharnstoff  $C_8H_{16}N.CS.NHC_6H_5$  stellt sternförmig vereinte Nadelchen vom Schmp.  $90.5^\circ$  dar.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{27}N_2S$ .

Procente: S 12.22, N 10.70,  
Gef. " " 12.68, 12.62, " 10.80.

#### Spaltung des $\beta$ -Propylpiperidins.

Wie zu erwarten war, erwies sich das vorstehend beschriebene, synthetisch gewonnene  $\beta$ -Propylpiperidin bei einer Prüfung im Polarisationsapparat als völlig inactiv.

Zur Trennung der beiden optisch-activen Componenten wurde die von Marckwald<sup>1)</sup> zur Spaltung des inactiven  $\alpha$ -Pipicolins angewendete Methode benutzt, die sich auch in diesem Falle ausgezeichnet bewährte.

Marckwald verfuhr folgendermaassen: Zunächst stellte er eine Lösung von saurem, *d*-weinsaurem, inactivem  $\alpha$ -Pipicolin dar, dampfte sie zu einem Syrup ein und brachte diesen durch Zugabe einiger Kryställchen von saurem, tranbensaurem  $\alpha$ -Pipicolin zur Krystallisation. Der Krystallbrei wurde mit einem Drittel seines Gewichtes Wasser verrieben und das beim Absaugen auf dem Filter verbliebene, saure *d*-weinsaure *d*- $\alpha$ -Pipicolin durch Umkrystallisation weiter gereinigt. Zur Gewinnung des *l*-Pipicolins setzte Marckwald das in den

<sup>1)</sup> Marckwald, Berichte 29, 43.

Mutterlaugen enthaltene, an l-Pipecolin reiche Basengemenge in Freiheit und verwandelte es in saures Linkstartrat, aus dem durch Umkrystallisation das l-Tartrat der linksdrehenden Base rein gewonnen wurde.

#### 1. Darstellung des *d*-weinsauren *l*- $\beta$ -Propylpiperidins.

Man löste 10.8 g  $\beta$ -Propylpiperidin in einer Lösung von 12.8 g *d*-Weinsäure in wenig Wasser und engte darauf die klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, bis ein Syrup hinterblieb. Nach dem Erkalten wurde der Syrup durch Zugabe einiger Krystalle reinen sauren Coniintartrats zur Krystallisation gebracht. Beim Umrühren erstarrte die Masse zu einem Brei von weissen Krystallen, der nur wenig Flüssigkeit einschloss. Man verrieb ihn mit etwas Wasser und sog darauf die ungelösten Krystalle von der Mutterlange anhaltend ab. Das Salz war, wie es sich später herausstellte, *d*-weinsaures *l*- $\beta$ -Propylpiperidin.

Zur Reinigung dieses Salzes wurde die von anhaftender Flüssigkeit möglichst gut befreite weisse Masse mit etwa 3 ccm Wasser gewaschen und in 12 ccm heissem Wasser aufgelöst. Beim Erkalten schieden sich sehr gut ausgebildete, farblose Krystalle von saurem *d*-weinsaurem *l*- $\beta$ -Propylpiperidin ab, die nach sechsstündigem Stehen abfiltrirt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen wurden.

Das an der Luft getrocknete Salz schmolz bei 161° zu einer braunen Flüssigkeit und enthielt ein Molekül Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{23}NO_6 \cdot H_2O$ .

Procente: C 48.81, H 8.48,  $H_2O$  <sup>1)</sup> 6.10.

Gef. » » 48.72, » 8.59, » 6.46.

#### 2. Linksdrehendes $\beta$ -Propylpiperidin.

Zur Gewinnung der freien Base aus dem reinen *d*-weinsauren *l*- $\beta$ -Propylpiperidin löste man das Tartrat in wenig Wasser, fügte überschüssige Kalilauge hinzu und blies so lange mit Wasserdampf ab, als das Destillat alkalisch reagirte.

*l*- $\beta$ -Propylpiperidin ging mit den ersten 100 ccm über und schwamm auf der wässrigen Schicht. Die abgehobene Base enthielt beinahe ein Viertel ihres Volumens Wasser, von welchem sie durch festes Kali befreit wurde. Nach diesem Verfahren gewinnt man ein sehr reines Product, welches mit keiner Spur Aether verunreinigt ist, und doch geht dabei nur sehr wenig Base verloren. Der Theil, welcher in der wässrigen Lösung bleibt, wird durch Ansäuern mit Salzsäure und nachheriges Eindampfen gewonnen.

Die Ausbeute an reinem *l*- $\beta$ -Propylpiperidin betrug 3.5 g.

<sup>1)</sup> Bei 100° ausgetrieben.

In einem 100 mm Rohre zeigte es im Halbschattenpolarisationsapparat eine Drehung nach links und zwar wurde der Drehungswinkel,

$$\alpha_D = -5^{\circ}44,$$

bei einer Temperatur von  $16^{\circ}$  als Mittelwerth von fünf gut übereinstimmenden Ablesungen gefunden.

Nach der Bestimmung ihres optischen Drehungsvermögens wurde die Base destillirt und auf ihre optischen Eigenschaften nochmals untersucht. Der ganze Kolbeninhalt ging in Form einer leicht flüchtigen, stark rauchenden Flüssigkeit bei  $174^{\circ}$  (uncorr.) unter 752.5 mm Druck über, die dasselbe Drehungsvermögen hatte wie vorher.

Das salzsaure *l*- $\beta$ -Propylpiperidin lässt sich leicht herstellen, indem man die Base mit einem kleinen Ueberschuss von Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Durch Auswaschen des weissen krystallinischen Rückstandes mit kaltem und nachherige Umkrystallisation aus heissem Aceton gewinnt man das reine *l*- $\beta$ -Propylpiperidinchlorhydrat in Nadeln vom Schmelzpunkt  $147^{\circ}$ .

### 3) Darstellung von saurem *l*-weinsauren *d*- $\beta$ -Propylpiperidin.

Die in der Mutterlauge von der Darstellung des sauren *d*-weinsauren *l*- $\beta$ -Propylpiperidins enthaltenen Basen setzte man durch Zugabe von überschüssigem festem Kaliumhydroxyd in Freiheit, blies dann das ausgeschiedene Oel mit Dampf über, hob es ab und trocknete es über Kali.

In dieser Weise gewann ich 6.5 g wasserfreie Base, also etwas mehr, als die Hälfte des inactiven  $\beta$ -Propylpiperidins.

Mit einer Auflösung von 7.1 g *l*-Weinsäure brachte man das Oel in Lösung und engte diese darauf so weit ein, dass eine Probe auf einem Uhrglas beim Abkühlen einen ziemlich dicken Brei lieferte. Durch kräftiges Umrühren beim Abkühlen bewirkte man eine rasche und reichliche Ausscheidung des sauren *l*-weinsauren *d*- $\beta$ -Propylpiperidins.

Nachdem der Brei einige Zeit gestanden hatte, saugte man die Mutterlauge gut ab. Die auf dem Filter verbliebenen Krystalle konnten nunmehr aus 8 ccm heissem Wasser mit Leichtigkeit umkrystallisirt werden. Dadurch erhielt man ein ausgezeichnetes, reines Product in der Form von etwa 4 mm langen Säulen oder Tafeln; doch war die Ausbeute etwas geringer, als beim *d*-weinsauren *l*- $\beta$ -Propylpiperidin.

Wie bei dem *d*-weinsauren *l*- $\beta$ -Propylpiperidin zeigte die Analyse auch in diesem Falle, dass das an der Luft bis zum constanten Ge-



wicht getrocknete, saure *l*-weinsaure  $\alpha$ - $\beta$ -Propylpiperidin ein Molekül Krystallwasser enthält.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{23}NO_3 + H_2O$ .

Procente: C 48.81, H 8.48,  $H_2O$ <sup>1)</sup> 6.10.

Gef. » » 48.66, » 8.52. » 5.91.

Das *l*-weinsaure  $\alpha$ - $\beta$ -Propylpiperidin schmilzt scharf bei 158° zu einer braunen Flüssigkeit.

#### 4) Rechtsdrehendes $\beta$ -Propylpiperidin.

Wie das *l*- $\beta$ -Propylpiperidin lässt sich auch das  $\alpha$ - $\beta$ -Propylpiperidin leicht aus seinem weinsauren Salz durch Ausscheidung mit Kalilauge und nachherige Destillation im Wasserdampfstrom im reinen Zustande erhalten.

Die Ausbeute an  $\alpha$ - $\beta$ -Propylpiperidin war kleiner, als diejenige an der entsprechenden linksdrehenden Verbindung.

In einem 100 mm-Rohre im Halbschattenpolarisationsapparat untersucht, drehte das  $\alpha$ - $\beta$ -Propylpiperidin bei 16° die Polarisationsebene um einen Winkel von 5° 55 nach rechts. Dieser Werth ist der mittlere von fünf nicht sehr gut übereinstimmenden Zahlen. Die Abweichung von der Drehung der *l*-Base ist darauf zurückzuführen, dass die Base sich etwas gebräunt hatte, so dass die genaue Einstellung des Apparates erschwert wurde.

Es ist anzunehmen, dass der Werth 5° 44 für die Drehung einer 100 mm-Schicht der beiden Basen, nach links, resp. nach rechts, der genauere ist.

Da das spezifische Gewicht der *l*-Base  $d_{40}^{19} = 0,8517$  gefunden wurde, so ist das spezifische Drehungsvermögen des  $\beta$ -Propylpiperidins bei 16°

$$[\alpha_D] = 6^\circ 39.$$

Aus dem freien  $\alpha$ - $\beta$ -Propylpiperidin stellte man das Chlorhydrat in derselben Weise her wie das salzsaure *l*- $\beta$ -Propylpiperidin.

Das  $\alpha$ - $\beta$ -Propylpiperidinchlorhydrat schmilzt bei 147°, also haben die salzsauren Salze beider Isomeren genau denselben Schmelzpunkt. Beide sind in Wasser und Alkohol sehr löslich, krystallisiren aber ausgezeichnet aus Aceton. Sie färben sich nicht an der Luft.

Hier sei noch erwähnt, dass die Reihenfolge, in welcher sich die Salze der beiden vorliegenden Modificationen aus einer  $\alpha$ -Weinsäurelösung abscheiden, die nämliche ist, welche auch in früheren ähnlichen Fällen beobachtet worden ist. Aus der  $\alpha$ -Weinsäurelösung

<sup>1)</sup> Bei 100° ausgetrieben.

eines inactiven  $\alpha$ - und eines inactiven  $\beta$ -Alkylpiperidins scheidet sich das Salz der  $d$ - $\alpha$ -Alkylbase und das Bitartrat der  $l$ - $\beta$ -Alkylbase zuerst aus, oder in anderen Worten: das  $d$ - $\alpha$ -Alkylpiperidin- $d$ -bitartrat und  $l$ - $\beta$ -Alkylpiperidin- $d$ -bitartrat sind in Wasser weniger löslich, als  $l$ - $\alpha$ -Alkylpiperidin- $d$ -bitartrat und  $d$ - $\beta$ -Alkylpiperidin- $d$ -bitartrat.

189. Eduard Lutter: Zur Kenntniss der  $m$ -Nitrobenzylverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. April.)

Das  $m$ -Nitrobenzylchlorid schwieriger zugänglich ist, als das  $o$ - und  $p$ -Derivat, so ist es erklärlich, dass in der Reihe der Nitrobenzylderivate, die meist aus den Chloriden bereitet werden, die  $m$ -Verbindungen viel spärlicher untersucht sind, als ihre Stellungsisomeren.

Ich habe daher, ausgehend vom  $m$ -Nitrobenzylchlorid resp.  $m$ -Nitrobenzylalkohol, einige Lücken in der Metareihe auszufüllen versucht und theile die erhaltenen Resultate im Folgenden mit.

*Reduction des  $m$ -Nitrobenzylalkohols.*

Ich nahm diese Reduction unter Innehaltung der von S. Gabriel und Th. Posner<sup>1)</sup> für die  $o$ -Verbindung empfohlenen Mengenverhältnisse vor, und zwar verfuhr ich wie folgt:

Ich löste 10 g  $m$ -Nitrobenzylalkohol in etwa 40 ccm gewöhnlichem Alkohol und versetzte die Lösung mit circa 65 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.19. Darauf wurden unter beständiger Kühlung durch Leitungswasser nach und nach 25 — 30 g Zinkblech in langen Streifen zugefügt und das Gemisch bei Zimmertemperatur über Nacht sich selbst überlassen. Das hellgelbe, klare Filtrat vom überschüssigen Zink wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, mit 140 — 150 ccm concentrirter Natronlauge übersättigt, bis die schwach rosa gefärbten basischen Zinksalze sich wieder gelöst hatten, und dann mit Aether zweimal oder mit Chloroform ausgezogen. Beim Verdunsten des Extractionsmittels hinterblieb der

*$m$ -Amidobenzylalkohol*

als schmutziggelbe, feste Masse, die aus Benzol in seidenglänzenden, langen Tafeln vom Schmelzpunkt 97° auskrystallisirte. Sie wurden über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Die Ausbeute an Rohproduct betrug ungefähr  $\frac{2}{3}$  der angewandten Substanz, d. h. ca. 83 pCt. der Theorie.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3512.

Der Körper löst sich sehr leicht in Alkohol, Chloroform und heissem Wasser und Mineralsäuren, leicht in kaltem Wasser, weniger leicht in Aether, schwer in Benzol und äusserst schwer in Ligroin.

Beim Stehen an der Luft zersetzt er sich allmählich unter Braunfärbung.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9NO$ .

Procente: C 68.29, H 7.32, N 11.38.

Gef. » » 67.95, » 7.68, » 11.49.

Aus dem Amidobenzylalkohol und Essigsäureanhydrid entstehen, je nachdem man die Einwirkung in der Kälte oder in der Hitze verlaufen lässt, ein Monoacetyl- oder ein Diacetyl-Derivat. Ersteres,  $C_7H_9NO \cdot C_2H_3O$ , krystallisiert aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 106 bis 107°, die sich leicht in Alkohol und Säuren, schwer in Benzol und Aether, ziemlich leicht in Chloroform, sehr schwer in Ligroin lösen; ihre Analyse ergab:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}NO_2$ .

Procente: C 65.5, H 6.7, N 8.5.

Gef. » » 65.6, » 7.0, » 8.3.

Das Platindoppelsalz der Acetylbase krystallisiert aus Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, in intensiv gelben, büschelförmig gruppirten, sehr langen, dünnen Nadeln, die bei etwa 196° sich zu schwärzen beginnen.

Das Diacetylderivat,  $C_7H_7NO(C_2H_3O)_2$  bildet, aus Benzol + Ligroin krystallisiert, kleine, weisse Nadeln, vom Schmp. 67°.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Alkohol und auch Chloroform, ziemlich schwer dagegen in Aether und Ligroin.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}NO_3$ .

Procente: C 63.77, H 6.28, N 6.76.

Gef. » » 63.72, » 6.50, » 6.64.

*m*-Nitrobenzylchlorid und Rhodankalium.

*m*-Nitrobenzylrhodanid,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{C H}_2 \end{matrix} \cdot \text{S} \cdot \text{CN} \begin{matrix} (1) \\ (3) \end{matrix}$ .

36 g *m*-Nitrobenzylchlorid werden mit 21 g Rhodankalium und ca. 200 ccm 90-procentigem Alkohol am Rückflusskühler im Wasserbade eine Stunde lang gekocht. Beim Erkalten des Kolbeninhalts scheidet sich über dem Chlorkalium das neue Rhodanid in hellgelben Nadeln aus. Nach dem Absaugen und Waschen mit sehr verdünntem, kaltem Alkohol, dann mit Wasser, und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Spiritus bildet es hellgelbe, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 75—76°.

Das Rhodanid löst sich sehr leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig, leicht in Aether, weniger leicht in Alkohol, Methyl- und



Amylalkohol, schwer in Petroleumäther. Beim Kochen mit Wasser, in welchem es unlöslich ist, zersetzt es sich.

Es verursacht, auf die Haut gebracht, Schmerzen; doch ist die Wirkung nicht so intensiv wie beim *m*-Nitrobenzylchlorid.

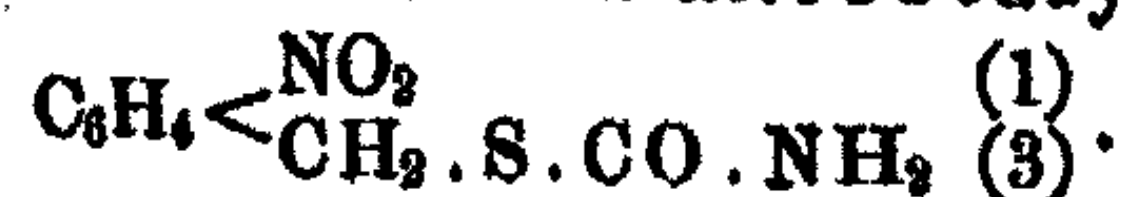
Analyse: Ber. für  $C_9H_9N_2O_2S$ .

Procento: C 49.48, H 3.09, N 14.43, S 16.60.

Gef. » » 49.95, » 3.37, » 14.46, » 16.46.

*m*-Nitrobenzylrhodanid und Vitriolöl.

Carbaminthioisäure-*m*-nitrobenzylester,



Bei der Darstellung dieses Körpers benutzte ich ein Verfahren, welches Gabriel, Posner und Stelzner kürzlich <sup>1)</sup> mit Erfolg für die *o*-Reihe angewandt haben.

Im Verhältniss von 30 g zu 300 ccm schüttelt man *m*-Nitrobenzylrhodanid und concentrirte Schwefelsäure zusammen in einer Flasche solange, bis eine helle, klare Flüssigkeit entstanden ist. Es ist hierbei darauf zu achten, dass das Gefäss und das Rhodanid vollkommen trocken sind, da sonst Erwärmung eintritt, die aber unter allen Umständen zu vermeiden ist. Man lässt darauf die Flasche von Eis vollständig umgeben über Nacht oder besser nur 8 Stunden stehen. Wird nun die Flüssigkeit unter stetem Umrühren langsam auf kleine Eisstücke gegossen, so scheidet sich eine harte, alsbald krystallinisch erstarrende, gelblich-weiße Masse ab, deren Menge derjenigen des angewandten Rhodanids etwa gleichkommt.

Der Körper wird, nachdem er auf Thon gut getrocknet ist, am besten aus möglichst wenig heissem Amylalkohol umkrystallisirt und besitzt in reinem Zustande den Schmelzpunkt 121.5°. Da die Substanz sich im Trockenschrank bei 100° leicht etwas bräunt, so nimmt man zur Vertreibung des Amylalkohols das Trocknen zweckmässig im luftverdünnten Raum bei etwa 70° vor.

In Essigsäureanhydrid und Methylalkohol ist der Körper sehr leicht löslich, leicht in Alkohol, weniger leicht in Amylalkohol und Chloroform, mässig in Benzol, fast unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser. Beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure zersetzt er sich (s. unten).

Wie die Analysen erweisen, ist der Körper aus dem Rhodanid durch Anlagerung von einem Molekül Wasser entstanden, entspricht also der eingangs gegebenen Formel.

<sup>1)</sup> Gabriel und Posner, diese Berichte 28, 1027; Gabriel und Stelzner, diese Berichte 29, 160.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_2SO_3$ .

Procente: C 45.28, H 3.77, N 13.21, S 15.10.  
Gef. » » 45.70, » 3.95, » 13.03, 13.29, » 14.89.

*Carbaminthiolsäure-m-Nitrobenzylester und Salzsäure.*

m-Nitrobenzylmercaptan,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SH} \end{matrix}$  (1) (3)

40 g Carbaminthiolester wurden mit 100 ccm 20-procentiger Salzsäure etwa 2 Stunden lang im Kolben am Rückflusskühler gekocht. Aus dem weisslich-trüben Gemenge schied sich dabei allmählich, während auch etwas Schwefelwasserstoff entwich, ein schmutzig-braunes Oel ab. Man unterwarf sodann das Gemenge der Wasserdampfdestillation; dabei gingen sehr langsam hellgelbe Oeltropfen über, während im Kolben ein Oel (A) zurückblieb.

Um aus dem wässrigen Destillate die übergegangene, theils in Emulsion, theils in Lösung befindliche Substanz möglichst vollständig zu gewinnen, wurde erst nach vorherigem Aussalzen mit Kochsalz ausgeäthert. Das hellgelbe, fast farblose Oel trocknete ich nach dem Verdunsten des Aethers zunächst einige Stunden auf dem Wasserbade, dann für die Analyse über Schwefelsäure.

Die Ausbeute betrug jedesmal nicht viel mehr, als die Hälfte der angewandten Menge des Carbaminthiolesters.

Auf die empfindlicheren Stellen der Haut gebracht, verursacht der Körper nach einiger Zeit heftiges Brennen. Er hat einen eigenthümlichen, dumpfigen Geruch. Bei etwa  $0^\circ$  erstarrt er zu langen, gelblich-weissen Nadeln, die bei  $11-12^\circ$  schmelzen.

Beim Destillationsversuch zersetzt sich das Oel unter Bildung eines Rauches, während ein Harz zurückbleibt.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7NSO_2$ .

Procente: C 49.70, H 4.14, N 8.28, S 18.94.  
Gef. » » 49.52, » 4.54, » 8.55, » 19.00.

Das Mercaptan wird durch concentrirte Schwefelsäure zum entsprechenden Disulfid vom Schmp.  $103-104^\circ$  (s. weiter unten) oxydirt, giebt in essigsaurer Lösung mit Bleiacetat ein orangerotes Bleisalz, löst sich in verdünntem Alkali und fällt aus dieser Lösung durch Salmiak wieder aus.

Das nicht flüchtige Nebenproduct (A) lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren und scheint der Analyse zufolge ein Gemisch von Nitrobenzylmono- und -disulfid zu sein.

*Oxydation des m-Nitrobenzylmercaptans.*

m-Nitrobenzylsulfid,  $(C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \end{matrix})_2$ .

Zur Darstellung des entsprechenden Körpers in der o-Reihe leitet man entweder nach Cassirer<sup>1)</sup> Schwefelwasserstoff in eine ammo-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3028.



alkalisch-alkoholische Lösung von *o*-Nitrobenzylrhodanid oder man oxydirt nach Gabriel und Stelzner<sup>1)</sup> das *o*-Nitrobenzylmercaptan.

Da mir das soeben beschriebene *m*-Nitrobenzylmercaptan zur Verfügung stand, so benutzte ich den bequemeren Weg, indem ich letzteres in alkoholischer Lösung so lange mit alkoholischer Jodlösung versetzte, bis deren Färbung beim Umschütteln und Erhitzen bestehen blieb; der geringe Jodüberschuss wurde dann durch etwas schweflige Säure beseitigt. Beim Erkalten der Lösung schied sich das Disulfid in gelblich-weißen, mikroskopisch kleinen Nadeln aus. Sie wurden abgesogen aus Spiritus umkrystallisirt und zeigten dann den Schmelzpunkt bei 103–104°.

In Chloroform sind sie äusserst leicht löslich, in Benzol und Essigsäureanhydrid leicht, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Methylalkohol und auch in Aether, fast unlöslich in Petroleumäther und Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}N_2S_2O_4$ .

Procente: C 50.00, H 3.57, N 8.83, S 19.05.

Gef.     »     » 49.94, » 3.74, » 8.64, » 19.16.

#### Reduction des *m*-Nitrobenzylmercaptans.

Salzsaures *m*-Amidobenzylmercaptan,  $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \cdot SH, HCl(3)$ .<sup>(1)</sup>

6 g *m*-Nitrobenzylmercaptan werden unter Umschütteln mit einem Gemisch von 25 g krystallisirtem Zinnchlorür und etwa 20 cem concentrirter Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit tritt Selbsterwärmung ein, und das Mercaptan geht dabei in Lösung; aber bald scheidet sich das Zinndoppelsalz des entstandenen Amins in hellgelben Blättchen ab. Man lässt das Gemisch noch einige Zeit stehen, saugt dann das Doppelsalz ab, wäscht es mit Salzsäure aus, löst es in etwa einem halben Liter heissen Wassers, leitet Schwefelwasserstoff ein und trennt die Lösung des salzsauren Amins von dem entstandenen Zinnsulfür durch Filtriren.

Wird letztere auf dem Wasserbade bei Luftzutritt bis zur Trockne verdampft, so geht die Substanz leicht zum Theil in das unten beschriebene salzsaure *m*-Amidobenzylsulfid über.

Daher nimmt man das Eindampfen im stark luftverdünnten Raum unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure bei ungefähr 50 bis 60° vor.

Die dabei zurückbleibende, zum Theil fest am Destillirkolben haftende, krystallinische Masse ist farblos; sie wird in einer kleinen Menge warmer concentrirter Salzsäure aufgenommen, aus der sie bald wieder auskrystallisirt. Nach dem Absaugen auf Thon und über Kalk

<sup>1)</sup> Ebend. 29, 161.



getrocknet schmilzt der Körper bei 167° unter Zersetzung; er hat einen bitteren, brennenden Nachgeschmack.

In Wasser ist er leicht löslich, ziemlich leicht auch in Salzsäure.

Zur Darstellung des Körpers kann man auch das Disulfid reduciren und zwar mit Zinn und Salzsäure in analoger Weise, wie dies bei entsprechenden Versuchen in der *o*-Reihe von Gabriel und Posner näher beschrieben worden ist<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}NSCl$ .

Procente: C 47.86, H 5.7.

Gef. » » 48.16, » 5.9.

Sowohl diese wie alle folgenden Amidoverbindungen sind selbst bei Anwendung des Sauerstoffstromes äusserst schwer verbrennlich; es ist daher zweckmässig, sie nicht im Schiffchen, sondern mit Kupferoxyd innig vermischt zu verbrennen.

Salzsaures *m*-Amidobenzylsulfid,  $(C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} & (1) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} - & (3) \end{matrix})_2$ .

Eine warme verdünnte wässrige Lösung des salzsauren *m*-Amidobenzylmercaptans versetzte ich mit Jodjodkaliumlösung, bis deren Färbung bestehen blieb, und nahm den Jodüberschuss mit etwas schwefliger Säure fort. Das salzsaure Salz des Amidobenzylsulfids schied sich beim Erkalten, besonders auf Zusatz von concentrirter Salzsäure, in dünnen, weissen Schuppen aus und wurde nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure aus mässig starker Salzsäure umkrystallisirt und über Kalk getrocknet.

Der Körper ist in Wasser und Salzsäure schwerer löslich, als das Amidomercaptansalz. Er hat keinen Schmelzpunkt; vielmehr wird er von etwa 170° an kaum merklich grau, dann aber von 212° an deutlich schwarz.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{18}N_2S_2Cl_2$ .

Procente: C 48.14, H 5.16.

Gef. » » 48.62, » 5.58.

*m*-Nitrobenzylmethylsulfid,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 & (1) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3 & (3) \end{matrix}$ .

Man löste 6 g *m*-Nitrobenzylmercaptan in etwa 40 ccm Methylalkohol und fügte zu dieser Lösung in der Kälte 52 ccm einer methylalkoholischen, 2-procentigen Natriummethylatlösung allmählich und unter Umschütteln hinzu. Die hellgelbe Farbe schlug schon nach Zusatz weniger Tropfen in eine gelbrothe um. Setzte man dann die berechnete Menge Jodmethyl (5 g) vorsichtig hinzu, so wurde die Flüssigkeit fast sofort wieder hellgelb. Man liess sie nun einige Zeit stehen.

Als die methylalkoholische Lösung jetzt auf dem Wasserbade eingengt wurde, trat unter Dunkelfärbung theilweise Zersetzung ein, und es blieb nach der darauf folgenden Dampfdestillation ein durch etwas

<sup>1)</sup> Gabriel und Posner, Ber. 28, 1026.

Jod verunreinigter Rückstand, der nach gründlicher Reinigung den Schmelzpunkt 103—104° des *m*-Nitrobenzylsulfids zeigte.

Dagegen war die Isolirung des Methylproducts leicht, als man die Flüssigkeit ohne vorheriges Einengen sofort der Dampfdestillation unterwarf, wobei zunächst Methylalkohol, dann der neue Methyläther übergieng, der das Destillat milchig trübte. Dieses wurde erst mit viel Kochsalz gesättigt und dann ausgeäthert.

Der Körper bildet ein hellgelbes Oel, das beim Köhlen mit Eis zu centrisch angeordneten, langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 31° erstarrt.

Beim Destillationsversuch verhält er sich ebenso wie das *m*-Nitrobenzylmercaptan: es bildet sich grauer Rauch, und ein braunschwarzes Harz bleibt zurück.

Er löst sich äusserst leicht in Aether, Benzol und Eisessig, leicht in Alkohol und Petroleumäther.

Namentlich in feuchtem Zustande riecht er nach Geranien.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9NSO_2$ .

Procente: C 52.46, H 4.92, N 7.65, S 17.49.

Gef. » » 52.31, « 5.22, « 7.52, « 16.75.

Der Schwefel kann nicht nach Carius bestimmt werden; wohl wegen Bildung der sehr beständigen Methansulfosäure. Nach verschiedenen Versuchen führte folgendes Verfahren zum Ziel: man übergiesst den Aether erst mit verdünnter, dann mit concentrirter Salpetersäure; die entstandene rothe Lösung wird eingedampft, der ölige saure Rückstand mit Soda neutralisirt und nochmals bis zur Trockne erhitzt. Sodann schmilzt man ihn mit Soda und Kaliumchlorat in Platintiegel und verfährt weiter in der bekannten Weise.

Salzsaures *m*-Amidobenzylmethylsulfid,



Man löst *m*-Nitrobenzylmethylsulfid in wenig Eisessig und versetzt es allmählich unter Umschütteln mit Zinkstaub. Die Reduction geht dann unter Selbsterwärmung vor sich, die man durch zeitweiliges Köhlen mit Wasser mässigt. Man erwärmt noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit über dem Zinkstaub fast farblos geworden ist, filtrirt dann von diesem ab, übersättigt mit Alkali und bläst die Base mit Wasserdampf ab. Sie bildet nach dem Ausäthern ein hellgelbes, fast farbloses Oel, das selbst bei sehr starker Abkühlung unter 0° nicht fest wird.

Wird die Base mit Salzsäure übergossen, so entsteht eine Lösung, die aber sofort zu einem Brei farbloser Nadeln erstarrt.

Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Alkohol und Amylalkohol, sehr schwer dagegen in Benzol, Ligroin, Chloroform und Essigester. Aus der Lösung in absolutem Alkohol fällt es auf Zusatz von absolutem Aether wieder aus.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9ClNS$ .

Procente: C 50.66, H 6.33, Cl 18.73, N 7.39.

Gef. » » — <sup>1)</sup> » 6.50, » 18.96, » 7.48.

*m*-Nitrobenzylsulfid,  $(C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2(1) \\ \text{CH}_2(3) \end{matrix})_2S$ .

Da es nicht gelang, aus dem bei der Darstellung des *m*-Nitrobenzylmercaptans erhaltenen Rückstand das *m*-Nitrobenzylmonosulfid durch Trennung von dem Disulfid zu isoliren (s. o.), so verfuhr ich zur Bereitung des Monosulfids folgendermaassen:

*m*-Nitrobenzylmercaptan wurde in Methylalkohol gelöst, zu der in einer Kältemischung abgekühlten Lösung zunächst die berechnete Menge einer methylalkoholischen, 2-procentigen Natriummethylatlösung, sodann nach einiger Zeit ebenfalls eine Lösung der entsprechenden Menge *m*-Nitrobenzylchlorid in Methylalkohol nach und nach zugesetzt. Es schied sich alsbald neben Kochsalz ein hellgelber, fast weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der nach einiger Zeit abfiltrirt und erst mit kaltem, etwa 60-procentigem Alkohol, sodann mit Wasser so lange gewaschen wurde, bis das Filtrat chlorfrei war.

Der Körper krystallisirt aus viel Alkohol in fast weissen, seiden-glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $107^{\circ}$ — $110^{\circ}$ .

Er ist in Chloroform, Eisessig, Methylalkohol, Aether, Petroleumäther und Wasser in etwa dem gleichen Maasse löslich wie das oben besprochene *m*-Nitrobenzylsulfid. Nur in Alkohol ist er etwas schwerer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}N_2SO_4$ .

Procente: C 55.26, H 3.95, N 9.21, S 10.53.

Gef. » » 55.74, » 4.28, » 9.25, » 10.99.

<sup>1)</sup> Ging verloren.



190. P. Jannasch und W. Heubach: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Dibrommesitylen.<sup>1)</sup>

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. April.)

Bei der versuchsweisen Gewinnung von Diäthylmesitylen nach der Fittig'schen Synthese aus etwa 150 g Dibrommesitylen, Jodäthyl und Natrium in Xylollösung<sup>2)</sup> erhielten wir neben einer nur geringen Menge eines bei 225—240° siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffs in den höheren Destillaten bis zu 300° eine reichliche Abscheidung von Krystallen (mehrere Gramme). Dieselben siedeten nach sorgfältigster Entfernung der noch anhaftenden öligen Flüssigkeit genau bei 283—285° und zeigten den constanten Schmelzpunkt von 103—104°. Eine nähere Untersuchung charakterisirte die schöne, grossblättrig erstarrende Verbindung als einen reinen Kohlenwasserstoff von angenehmem Geruch, auf Wasser schwimmend, leicht flüchtig mit den Wasserdämpfen und völlig bromfrei, was durch das Ausbleiben einer jeden Flammen-Grünfärbung am oxydirten Kupferstäbchen erwiesen wurde.

Lässt man auf denselben in viel Eisessiglösung überschüssiges Brom einwirken (kalt und bei Gegenwart von etwas Jod), so scheiden sich beim ruhigen Stehenlassen lange, klare, die ganze Flüssigkeit durchkreuzende Spiesse aus, die in kaltem Alkohol nur wenig löslich sind, sich aber beim Kochen in einer grösseren Quantität desselben lösen und daraus in dünnen, breiten, bei 235° schmelzenden Nadeln krystallisiren. Beim allmählichen Verdunsten der Mutterlange bilden sich kleine, klare, compacte Prismen, die aber den gleichen Schmelzpunkt zeigen. Ausser diesem Derivate entstehen nur Spuren anderer Bromsubstitute. Das Letztere gilt auch für die Nitrirung des Kohlenwasserstoffes, wobei im Wesentlichen nur ein einziges festes Nitroderivat entsteht, das aus leicht lösendem Aceton in grossen, monoklinen, bei 264—265° schmelzenden Prismen krystallisirt, während es sich aus viel kochendem Alkohol in schönen Nadelaggregaten ablagert.

Höchst bemerkenswerth ist die aussergewöhnlich ausgeprägte Krystallisationskraft des Kohlenwasserstoffes. Aus alkoholischer Lösung scheidet er sich in langen, klaren, dünnflächigen Prismen ab und aus

<sup>1)</sup> Siehe meine und Weiler's Entdeckung des krystallisirten Dimesityls neben einem flüssigen Isomeren, diese Ber. 27, 2521, und daran anschliessend Weiler's Auffindung einer ganzen Reihe neuer, ausgezeichnet krystallisirender Kohlenwasserstoffe bei der Einwirkung von Natrium auf *p*-Bromtoluol und Monobrombenzol daselbst 29, 111 und 115.

<sup>2)</sup> Siehe die Darstellung von Aethylmesitylen daselbst 28, 2027.

Benzol beim langsamen Verdunsten in grossen, compacten, lebhaft lichtbrechenden Formen; hier gaben etwa 0.5 g desselben neben einigen wenigen dünnen Tafeln nur drei einzelne prachtvoll ausgebildete Krystallindividuen, von denen das eine 15 mm Seitenlänge besass. Ganz analog verhält er sich gegen viele andere Lösungsmittel. Wir stellen jetzt grössere Mengen des neuen charakteristischen Kohlenwasserstoffs dar, um später über die Constitution desselben Näheres berichten zu können.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, April 1897.